

**ИЗВЕСТИЯ
ТОМСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
ИНЖИНИРИНГ ГЕОРЕСУРСОВ**

Том 331, № 3, 2020

ИЗВЕСТИЯ ТОМСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА. ИНЖИНИРИНГ ГЕОРЕСУРСОВ

Редакционная коллегия

Семилетов И.П., гл. редактор, д-р геогр. наук (Россия)
Рихванов Л.П., д-р геол.-минерал. наук (Россия)
Оствальд Р.В., канд. хим. наук (Россия)
Савичев О.Г., д-р геогр. наук (Россия)
Покровский О.С., канд. геол.-минерал. наук (Франция)
Старостенко В.И., д-р физ.-мат. наук (Украина)
Конторович А.Э., д-р геол.-минерал. наук (Россия)
Белозеров В.Б., д-р геол.-минерал. наук (Россия)
Никитенков Н.Н., д-р физ.-мат. наук (Россия)
Силкин В.М., д-р физ.-мат. наук (Испания)
Коротеев Ю.М., д-р физ.-мат. наук (Россия)
Уленев О.Н., д-р физ.-мат. наук (Россия)
Борисов А.М., д-р физ.-мат. наук (Россия)
Коршунов А.В., д-р хим. наук (Россия)
Пестряков А.Н., д-р хим. наук (Россия)
Тойпель У., Dsc (Германия)
Джин-Чун Ким, Dsc (Южная Корея)
Ильин А.П., д-р физ.-мат. наук (Россия)
Заворин А.С., д-р техн. наук (Россия)
Ханьялич К., Dsc (Нидерланды)
Маркович Д.М., д-р физ.-мат. наук (Россия)
Алексеев С.В., д-р физ.-мат. наук (Россия)
Воропай Н.И., д-р техн. наук (Россия)
Кочегуров А.И., канд. техн. наук (Россия)
Руи Д., PhD (Португалия)
Зиатдинов Р.А., канд. физ.-мат. наук (Южная Корея)
Спицын В.Г., д-р техн. наук (Россия)
Муравьев С.В., д-р техн. наук (Россия)
Пойлов В.З., д-р техн. наук (Россия)
Лотов В.А., д-р техн. наук (Россия)
Софронов В.Л., д-р хим. наук (Россия)
Бузник В.М., д-р хим. наук (Россия)
Захаров Ю.А., д-р хим. наук (Россия)
Антипенко В.Р., д-р хим. наук (Россия)
Голик В.И., д-р техн. наук (Россия)
Абуталипова Е.М., д-р техн. наук (Россия)
Полищук В.И., д-р техн. наук (Россия)
Хамитов Р.Н., д-р техн. наук (Россия)
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, 2020

УВАЖАЕМЫЕ ЧИТАТЕЛИ!

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

Учредителем является Томский политехнический университет.

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

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

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

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

Журнал представляет интерес для геологов, химиков, технологов, физиков, экологов, энергетиков, специалистов по хранению и транспортировке энергоресурсов, ИТ-специалистов, а также ученых других смежных областей.

Тематические направления журнала «Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов»:

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

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

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

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

Окончательное решение по публикации статьи принимает главный редактор журнала.

Все материалы размещаются в журнале на бесплатной основе.

Журнал издается ежемесячно.

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

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

Volume 331, № 3, 2020

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

Editorial Board

Semiletov I.P., editor in chief, Dr. Sc. (Russia)
Rikhvanov L.P., Dr. Sc. (Russia)
Ostvald R.V., Cand. Sc. (Russia)
Savichev O.G., Dr. Sc. (Russia)
Pokrovsky O.S., Cand. Sc. (France)
Starostenko V.I., Dr. Sc. (Ukraine)
Kontorovich A.E., Dr. Sc. (Russia)
Belozerv V.B., Dr. Sc. (Russia)
Nikitenkov N.N., Dr. Sc. (Russia)
Silkin V.M., PhD (Spain)
Koroteev Yu.M., Dr. Sc. (Russia)
Ulenekov O.N., Dr. Sc. (Russia)
Borisov A.M., Dr. Sc. (Russia)
Korshunov A.V., Dr. Sc. (Russia)
Pestryakov A.N., Dr. Sc. (Russia)
Teipel U., Dsc (Germany)
Jin-Chun Kim, Dsc (South Korea)
Ilyin A.P., Dr. Sc. (Russia)
Zavorin A.S., Dr. Sc. (Russia)
Hanjalic K., Dsc (Netherlands)
Markovich D.M., Dr. Sc. (Russia)
Aleksenko S.V., Dr. Sc. (Russia)
Voropai N.I., Dr. Sc. (Russia)
Kochegurov A.I., Cand. Sc. (Russia)
Rui D., PhD (Portugal)
Ziatdinov R.A., Cand. Sc. (South Korea)
Muravyov S.V., Dr. Sc. (Russia)
Spitsyn V.G., Dr. Sc. (Russia)
Poilov V.Z., Dr. Sc. (Russia)
Lotov V.A., Dr. Sc. (Russia)
Sofronov V.L., Dr. Sc. (Russia)
Bouznik V.M., Dr. Sc. (Russia)
Zakharov Yu.A., Dr. Sc. (Russia)
Antipenko V.R., Dr. Sc. (Russia)
Golik V.I., Dr. Sc. (Russia)
Abutalipova E.M., Dr. Sc. (Russia)
Polishchuk V.I., Dr. Sc. (Russia)
Khamitov R.N., Dr. Sc. (Russia)
Zyuzev A.M., Dr. Sc. (Russia)
Kiryanova L.G., 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 and transportation;
- Geo Assets deep processing;
- Energy-efficient production and conversion of energy based on Geo Assets;
- Safe disposal of Geo Assets and Geoecology issues;
- Geo-engineering of Eurasia and marginal sea;
- Economic and social aspects of using Geo Assets.

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

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

The publication of manuscripts is free of charge.

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

СОДЕРЖАНИЕ

CONTENTS

- Мониторинг хозяйственного освоения территории в пределах зон санитарной охраны подземных водозаборов (на примере первой линии Томского подземного водозабора)**
Попов В.К., Пасечник Е.Ю., Чилингер Л.Н., Аврунев Е.И., Редкина В.И.
- Эффективность протонокерамических топливных элементов при работе на метане и энергетических систем на их основе**
Ерилин И.С., Смородова О.В.
- Вторичные карбонаты юрских песчаных отложений как показатели продуктивности палеозоя**
Мельник И.А., Недоливко Н.М., Зими́на С.В.
- Условия трансформации коммунально-бытовых сточных вод в болотных экосистемах (на примере Обского болота, Западная Сибирь)**
Иванова И.С., Савичев О.Г., Солдатова Е.А., Наливайко Н.Г., Корнеев Д.С., Гусева Н.В., Смирнова Н.А.
- Разработка алгоритмов анализа изображений вулканов для мониторинга опасных природных процессов и явлений**
Урманов И.П., Сорокин А.А., Королев С.П., Мальковский С.И.
- Гидрохимический сток речных вод юга Хабаровского края в период летнего паводка**
Павлова Г.Ю., Вах Е.А., Тищенко П.Я., Петухов В.И.
- Элементный состав лишайника *Rhizocarpon* на камне как индикатор переноса загрязняющих веществ на территорию Алтая**
Робертус Ю.В., Рихванов Л.П., Юсупов Д.В., Любимов Р.В., Кивацкая А.В., Ситникова В.А., Большунова Т.С.
- Изотопный состав нефтей Арыскупского прогиба (Южный Казахстан)**
Голышев С.И., Падалко Н.Л., Мадисева Р.К., Оздоев С.М., Портнов В.С., Исаев В.И.
- Оценка трансформации природно-территориальных комплексов при горнопромышленном техногенезе**
Шабанов М.В., Маричев М.С.
- Контроль дефектности изоляции обмоточных проводов – эффективный процесс повышения надёжности электродвигателей горнодобывающей, строительной и иных сфер человеческой деятельности**
Смирнов Г.В.
- Повышение пропускной способности распределительных электрических сетей с возобновляемыми источниками энергии путем их реконфигурации**
Черемисин В.Т., Третьяков Е.А.
- О поперечной петрогеохимической зональности мезозойских вулканитов в рудных полях Забайкальского сегмента Монголо-Охотского складчатого пояса**
Абрамов Б.Н.
- Расчет термодинамических параметров опускного течения теплоносителя в скважине с учетом протаивания многолетнемерзлых пород**
Мусакаев Н.Г., Бородин С.Л.
- Маркеры биогеохимического мониторинга в районе хвостохранилища сульфидных руд**
Турбинский В.В., Бортникова С.Б., Никифорова Н.Г., Огудов А.С., Аизман Р.И., Корнеева Т.В., Франовский С.Ю.
- Церий в компонентах ландшафта Шерловогорского горнорудного района (Юго-Восточное Забайкалье)**
Юргенсон Г.А., Солодухина М.А., Филенко Р.А.
- 6 Monitoring of economic development within the bounds of underground water intake protective sanitary zone territory (by the example of Tomsk underground water intake line)**
Popov V.K., Pasechnik E.Yu., Chilinger L.N., Avrunev E.I., Redkina V.I.
- 22 Efficiency of methane-fueled protonic ceramic fuel cells and energy systems on their bases**
Erlin I.S., Smorodova O.V.
- 32 Secondary carbonates of Jurassic sand deposits as indicators of the Paleozoic productivity**
Melnik I.A., Nedolivko N.M., Zimina S.V.
- 39 Conditions of transformation of municipal wastewater in bog ecosystems (on the example of Obskoe bog, Western Siberia)**
Ivanova I.S., Savichev O.G., Soldatova E.A., Nalivayko N.G., Korneev D.S., Guseva N.V., Smirnova N.A.
- 52 Developing volcano image analysis algorithms to monitor dangerous natural phenomena**
Urmanov I.P., Sorokin A.A., Korolev S.P., Malkovsky S.I.
- 61 Hydrochemical discharge of river waters of southern Khabarovsk region in the period of summer high water**
Pavlova G.Yu., Vakh E.A., Tishchenko P.Ya., Petukhov V.I.
- 72 Elemental composition of lichen (*Rhizocarpon*) on stone as an indicator of pollutant transport to the Altai territory**
Robertus Yu.V., Rikhvanov L.P., Yusupov D.V., Lyubimov R.V., Kivatskaya A.V., Sitnikova V.A., Bolshunova T.S.
- 80 Isotopic composition of the Arys-kum depression oil (South Kazakhstan)**
Golyshev S.I., Padalko N.L., Madisheva R.K., Ozdoyev S.M., Portnov V.S., Isaev V.I.
- 90 Assessment of transformation of natural-territorial complexes in mining technogenesis**
Shabanov M.V., Marichev M.S.
- 100 Control over winding insulation defects – the effective way to improve reliability of electric motors in mining, construction and other industries**
Smirnov G.V.
- 112 Increase of passage capacity of distributive electric networks with renewable energy sources through their reconfiguration**
Cheremisin V.T., Tretyakov E.A.
- 123 On transverse petrogeochemical zonality of Mesozoic volcanites in the ore fields of the Transbaikalian segment of the Mongolo-Okhotsk fold belt**
Abramov B.N.
- 135 Calculation of thermodynamic parameters of the heat transfer agent downward flow in a well, taking into account permafrost melting**
Musakaev N.G., Borodin S.L.
- 145 Markers of biogeochemical monitoring in the sulphide ores tailings area**
Turbinskiy V.V., Bortnikova S.B., Nikiforova N.G., Ogudov A.S., Aizman R.I., Korneeva T.V., Franovsky S.Yu.
- 159 Cerium in the landscape components of the Sherlovogorskiy mining region (Southeastern Transbaikalia)**
Yurgenson G.A., Solodukhina M.A., Filenko R.A.

- Экспериментальные исследования перспективных способов интенсификации теплопередачи в трубчатом теплообменнике**
Кустов Б.О., Бальчугов А.В., Бадеников А.В., Герасимчук М.В., Захаров К.Д.
- 174 Experimental studies of perspective methods of heat transfer intensification in a tubular heat exchanger**
Kustov B.O., Balchugov A.V., Badenikov A.V., Gerasimchuk M.V., Zakharov K.D.
- Определение полисульфид-ионов в щелочной среде в условиях катодной инверсионной вольтамперометрии с ртутно-пленочным электродом**
Ковалева С.В., Коршунов А.В., Аксиненко О.С., Абрамова П.В.
- 184 Determination of polysulfide ions in alkaline medium under conditions of cathodic stripping voltammetry with mercury-film electrode**
Kovaleva S.V., Korshunov A.V., Aksinenko O.S., Abramova P.V.
- Гуминовые вещества в природных водах Нарыкско-Осташкинской площади (Кузбасс)**
Лепокурова О.Е., Домрочева Е.В.
- 197 Humic substances in natural water of the Naryksko-Ostashkinskaya area (Kuzbass)**
Lepokurova O.E., Domrocheva E.V.
- Методика оценки ожидаемых запускных дебитов горизонтальных скважин на примере газоконденсатных месторождений**
Бергенов С.У., Чернова О.С., Зипир М.Г.
- 207 Methodology for assessing the expected starting flow rates of horizontal wells in gas and gas condensate fields**
Bergenov S.U., Chernova O.S., Zipir M.G.
- Лохковские отложения западного склона Южного Урала, их расчленение и глобальная корреляция на основе Конодонтовой фауны**
Мавринская Т.М., Артюшкова О.В.
- 213 Lochkovian deposits of the western slope of the South Urals, their division and global correlation based on conodonts**
Mavrinskaya T.M., Artyushkova O.V.

УДК 628.14:556.3(24):504.064(571.16)

МОНИТОРИНГ ХОЗЯЙСТВЕННОГО ОСВОЕНИЯ ТЕРРИТОРИИ В ПРЕДЕЛАХ ЗОН САНИТАРНОЙ ОХРАНЫ ПОДЗЕМНЫХ ВОДОЗАБОРОВ (НА ПРИМЕРЕ ПЕРВОЙ ЛИНИИ ТОМСКОГО ПОДЗЕМНОГО ВОДОЗАБОРА)

Попов Виктор Константинович¹

Пасечник Елена Юрьевна¹,
paseyu@yandex.ru

Чилингер Лилия Наримановна¹,
lilichilinger@gmail.com

Аврунев Евгений Ильич²,
avrunev_ei@ngs.ru

Редькина Вероника Игоревна¹,
V_red96@mail.ru

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

² Сибирский государственный университет геосистем и технологий,
Россия, 630108, г. Новосибирск, ул. Плеханова, 10.

Актуальность работы. Зоны санитарной охраны подземных водозаборов устанавливаются с целью защиты подземных вод эксплуатационных водоносных горизонтов от различных видов загрязнения на расчётный амортизационный срок его эксплуатации. По истечении этого периода или при существенном изменении интенсивности водоотбора производится переоценка запасов и, в случае необходимости, корректировка границ зоны санитарной охраны.

На основании проектной документации зоны санитарной охраны источников подземного питьевого водоснабжения вносятся в Единый государственный реестр недвижимости, причем определяемые расчетные границы согласовываются с центром государственного санитарно-эпидемиологического надзора. Несмотря на то, что водозабор является стратегически важным объектом, необходимость учета в реестре границ появилась только в связи с вступлением в силу в 2007 г. Федерального закона № 221-ФЗ. В настоящее время в отношении всех видов зон с особыми условиями использования территорий установлен срок внесения необходимых сведений в Единый государственный реестр недвижимости – до 1 января 2022 г. Таким образом, с момента расчета границ зон санитарной охраны до их установления и внесения сведений проходит длительный период времени, в течение которого зачастую может измениться антропогенная нагрузка (увеличивается площадь населенных пунктов, появляются новые объекты инженерной инфраструктуры) на участках с ограниченным режимом землепользования. В связи с этим возникает необходимость организации мониторинга хозяйственной деятельности в пределах зон санитарной охраны подземных водозаборов. На таких территориях необходимо оценивать и прогнозировать изменения компонентов природной среды под воздействием антропогенной нагрузки для получения достоверной информации о состоянии земель и способах обеспечения рационального землепользования.

Цель: раскрыть возможности мониторинга динамики хозяйственного освоения территории в пределах зон санитарной охраны первой очереди Томского подземного водозабора.

Методы: картометрические исследования на основе геоинформационных технологий, статистический и корреляционно-регрессионный анализы, геоинформационный анализ, метод ландшафтного анализа.

Результаты. Приводятся результаты исследований динамики и характера изменений антропогенной нагрузки в пределах зоны санитарной охраны центральной части первой очереди Томского подземного водозабора. Основу фактического материала составляют данные Федеральной службы государственной регистрации, кадастра и картографии по Томской области, банки пространственных данных интернет-ресурса Esri maps, положенные в основу картометрического анализа лесопокрытых территорий и границ селитебных территорий. Выявлены тенденции к изменению площади различных видов ландшафтов и границ населенных пунктов в пределах района исследования. Ландшафты данной территории подвергаются изменениям при развитии землепользования и водопользования. Селитебная нагрузка в 2018 г. относительно невелика, ее увеличение происходит преимущественно, за счет индивидуального жилищного и дачного строительства, а не многоэтажной застройки. Выполнена оценка современной численности населения и дан прогноз её изменения на ближайшую перспективу. Выявлен прирост селитебных территорий по отдельным населенным пунктам.

Выводы. Установлено, что в пределах третьего пояса зоны санитарной охраны первой линии Томского подземного водозабора и на прилегающей территории за исследуемый период существенно возросла антропогенная нагрузка на природную среду за счет увеличения площади населенных пунктов. Рост произошел за счет освоения участков для индивидуального жилищного строительства, что может повлечь загрязнение водоносных горизонтов из-за неправильно оборудованных индивидуальных систем водоотведения. Показано, что вблизи существующей границы ЗСО активно ведется многоэтажная застройка, что может в целом оказать негативное влияние на состояние отдельных элементов ландшафта, в том числе и на подземные воды.

Таким образом, на примере Томского подземного водозабора сделан главный вывод о том, что необходима организация и проведение мониторинга хозяйственного освоения территории в пределах зон санитарной охраны подземных водозаборов.

Требуется отрегулировать процедурные вопросы внесения сведений в Единый государственный реестр недвижимости в кратчайшие сроки после выполнения работ по оценке и переоценке запасов подземных вод для установления границ зон санитарной охраны и вступления в юридическую силу ограничений хозяйственной деятельности на данной территории.

Ключевые слова:

Зона санитарной охраны, антропогенное воздействие, геоинформационные технологии, мониторинг, ландшафт, численность населения.

Введение

В процессе развития люди приходят к осознанию того, что территория проживания может и должна использоваться целиком и полностью, включая все ресурсы, и, в первую очередь, возобновляемые – водные и земельные. Последствием такого взаимоотношения человека и природы является непоправимый натиск индустриализации и урбанизации [1], направленный на все компоненты природной среды.

Зачастую складывается такая ситуация, когда в пределы границ зоны санитарной охраны (ЗСО) водозаборов могут попадать территории населенных пунктов, которые существовали на данной территории до введения водозабора в эксплуатацию. Со временем населенные пункты начинают разрастаться, что сказывается на увеличении антропогенной нагрузки [2] на все компоненты геологической среды. Во-первых, изменяется сам ландшафт: застраиваются поля, вырубаются деревья, прокладываются асфальтовые дороги, что влечет за собой изменение водного режима. Во-вторых, возрастают потребляемые населением ресурсы, соответственно, возникают проблемы с их утилизацией – организацией систем водоотведения и вывоза бытовых отходов. Если населенные пункты не оборудованы централизованной системой водоотведения, возникают проблемы с загрязнением подземных вод. Даже если дома оборудованы септиками, далеко не все они выполнены герметично, и, по мере заполнения, зачастую стоки сбрасываются на рельеф, а не вывозятся на очистные сооружения.

Размеры поясов ЗСО водозаборов из подземных источников водоснабжения устанавливаются в соответствии с СанПиН 2.1.4.1110-02 [3]. Второй и третий пояса (пояса ограничений) предназначены для предупреждения возникновения загрязнения подземных вод на данной территории. В случаях строительства с нарушением почвенного покрова на территории с ограниченным использованием необходимо согласование с центром государственного санитарно-эпидемиологического надзора.

В этой связи вопрос мониторинга хозяйственной деятельности в пределах ЗСО подземных водозаборов является чрезвычайно актуальным. Ключевым фактором в оценке современного геоэкологического состояния территории является определение антропогенной нагрузки на различные компоненты природной среды и в целом на природные комплексы, причем для значительных по площади территорий приоритетное внимание уделяется качественной оценке характера антропогенной нагрузки, а не её количественным показателям [4], роль которых возрастает при увеличении детальности исследований.

Экологическое и санитарно-гигиеническое состояние земель территории Обь-Томского междуречья (ОТМ) имеет для г. Томска огромное значение, т. к. здесь расположен Томский подземный водозабор, снабжающий жителей города с 1973 г. качественной питьевой водой. Данная территория является привлекательной для развития жилой застройки из-за близости к административному центру города и в последние годы все активнее осваивается, хотя на этапе проектирования и создания водозабора из-за недостаточной защищенности подземных вод территорию ОТМ планировали использовать только в целях рекреации и для нужд сельского хозяйства.

Томский подземный водозабор

Томский подземный водозабор относится к водозаборам линейного типа и состоит из 198 эксплуатационных скважин. В настоящее время в работе находится 95 скважин в режиме обычной нагрузки, 14 из которых относятся к контрольным для забора проб на качество подаваемой воды.

На территории Обь-Томского междуречья последняя переоценка запасов подземных вод на участке Томского подземного водозабора с учетом потребностей областного центра в воде и существующей антропогенной нагрузки была проведена в 2003 г. сроком на 27,4 года и рассчитаны границы зоны санитарной охраны.

Объектом нашего исследования (рис. 1) является территория третьего пояса ЗСО первой очереди водозабора (скважины 1э-69э), которая была запущена в эксплуатацию 13 декабря 1973 г. [5]. Полностью строительство первой очереди было завершено в октябре 1974 г. [6].

Сведения о границах ЗСО в Единый государственный реестр недвижимости внесены только в феврале 2014 г. За это время существенно расширились границы населенных пунктов в пределах поясов зоны санитарной охраны и усилилась антропогенная нагрузка на ландшафты в целом и на подземные воды. Таким образом, возникла проблема неполного соответствия характера техногенной нагрузки, учтенной при расчёте границ зоны санитарной охраны, и её современных масштабов. Отмеченное противоречие может быть устранено организацией мониторинга хозяйственной деятельности для оперативного уточнения сведений, вносимых в Единый государственный реестр недвижимости.

Площадь территории ЗСО Томского подземного водозабора достигает 26000 гектар. Площадь исследуемой территории в пределах третьего пояса первой очереди составляет 12359 гектар (рис. 1)

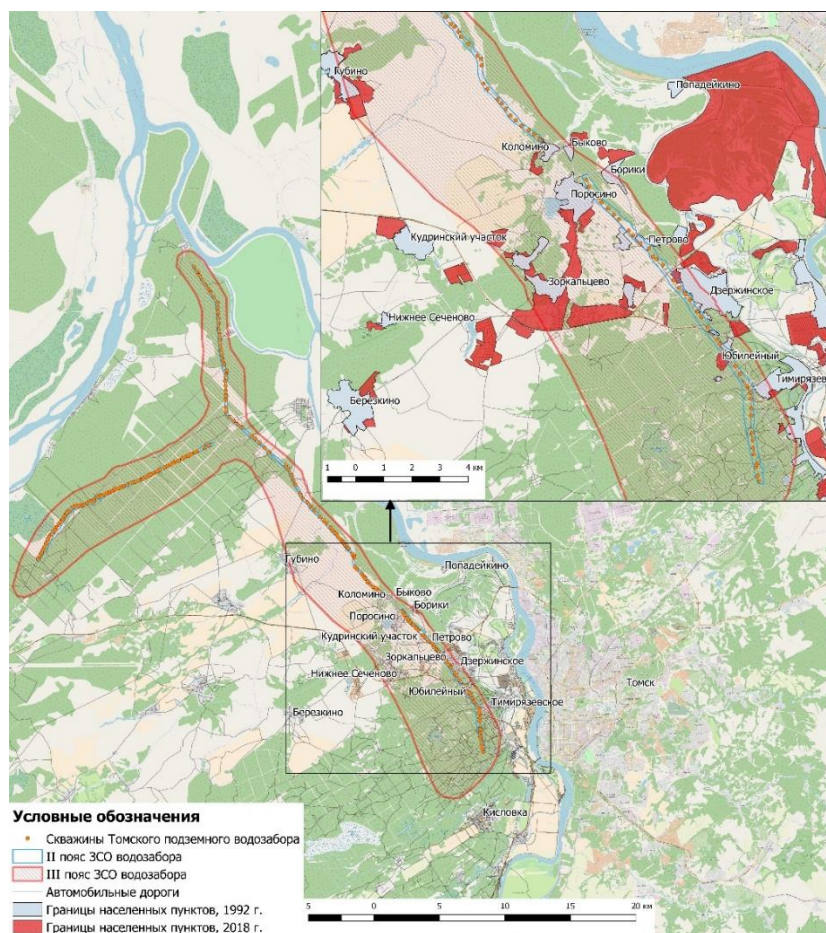


Рис. 1. Схема расположения территории исследования

Fig. 1. Location map of the research area

Выбор территории для проведения исследовательских работ обусловлен двумя основными факторами:

- близость населенных пунктов к городу Томску (административному центру Томской области) и максимальная на территории Обь-Томского междуречья интенсивность хозяйственного освоения;
- слабая степень защищенности эксплуатационного водоносного горизонта на участке водозаборных скважин № 24 и 69, где не исключена возможность поступления загрязняющих веществ с поверхности через гидрогеологические окна [2].

Исходные материалы и методы исследования

Исследование хозяйственной деятельности на выбранной территории авторы проводили путем анализа использования земельных ресурсов с 1992 г. по настоящее время. Для оценки и прогноза численности населения в работе применялся системный, статистический и корреляционно-регрессионный анализы. При оценке динамики изменения селитебной территории использовался метод ландшафтного анализа и системного картографирования, картометрические исследования при помощи геоинформационных технологий.

При выполнении работы исходными материалами послужили планшеты масштаба 1:10000 (выпуск 1992 г. (обновление не производилось), являющиеся

дежурной картой Администрации Томского района, генеральные планы администраций города Томска и сельских поселений, спутниковые карты интернет-ресурса Esri maps, кадастровые планы территории Федеральной службы государственной регистрации, кадастра и картографии по Томской области, сведения лесохозяйственного регламента Тимирязевского лесничества Томской области. Расчеты по пространственному анализу динамики площадей выполнялись в геоинформационной системе Qgis.

Для расчета и прогноза численности населения использовались данные Росстата, проектные декларации и разрешения на ввод в эксплуатацию объектов микрорайона «Северный парк». Статистическая обработка нами проводилась на период с 2002 по 2040 гг. с помощью функциональных возможностей электронных таблиц Microsoft Excel путем построения диаграмм с добавлением линии тренда.

Мониторинг численности населения

По результатам анализа генеральных планов и правил землепользования и застройки сельских поселений территории в границах Обь-Томского междуречья разработана карта-схема категорий земель (рис. 2). На ней обозначены фактические границы населенных пунктов, а также земли, переведенные в категорию населенных пунктов, но не входящие в их административные границы.

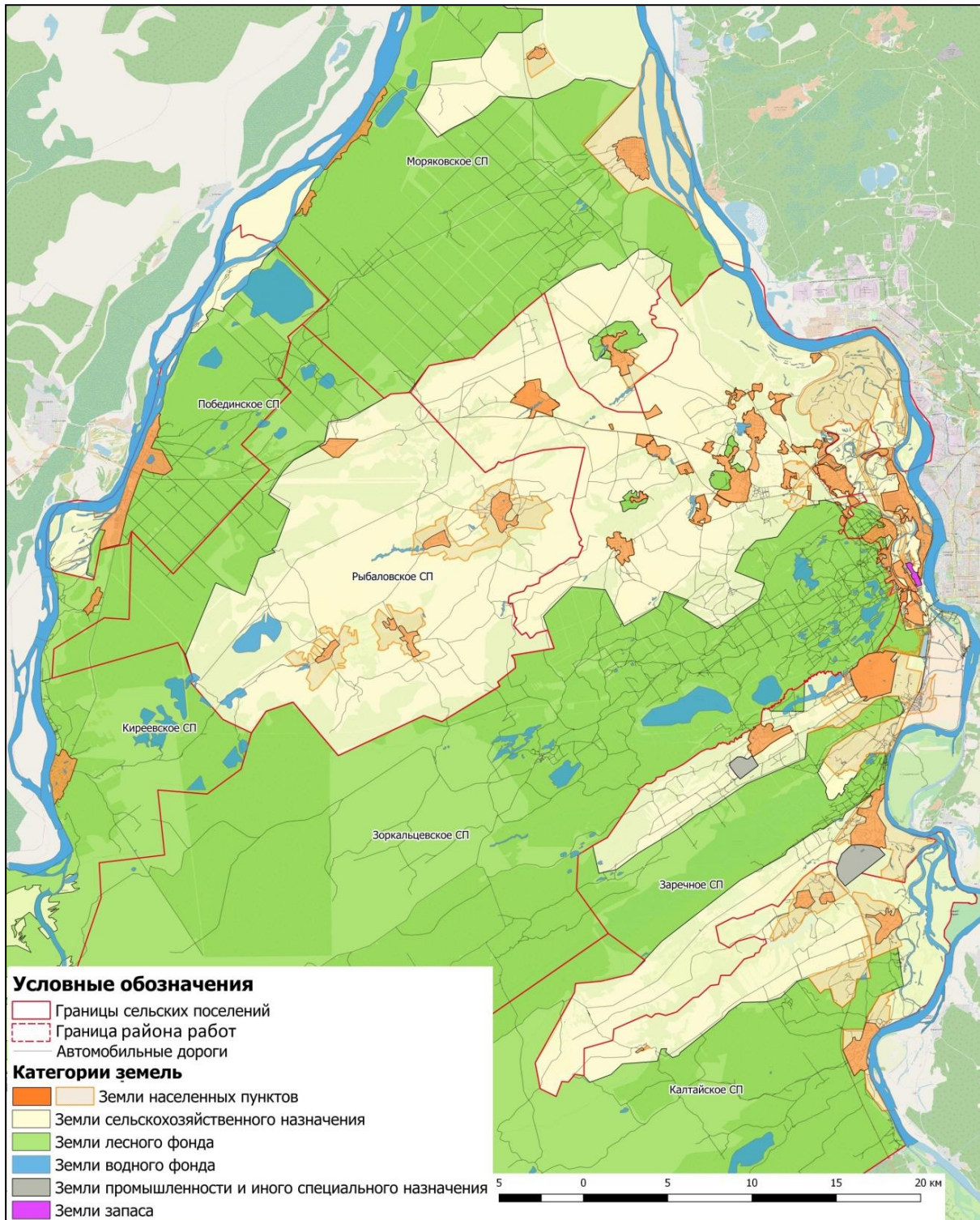


Рис. 2. Карта-схема категорий земель на территории Обь-Томского междуречья

Fig. 2. Map of land categories on the territory of the Ob-Tomsk interfluvium

Общая площадь земельного фонда Обь-Томского междуречья составляет 356,7 тыс. га (табл. 1). Основную долю площади занимают земли лесного фонда и земли сельскохозяйственного назначения, которые составляют 63,7 и 22,7 %, соответственно (рис. 3).

В табл. 2 приведены сведения об изменении численности населения на территории второго и третьего поясов зоны санитарной охраны в пределах участка

первой очереди Томского подземного водозабора. Оценка динамики численности населения построена с использованием данных Росстата о количестве жителей, прописанных на селитебных территориях в условиях малоэтажной застройки [7, 8]. На территориях отдельных населённых пунктов авторами показана неравномерность распределения плотности населения (табл. 2, рис. 4).

Таблица 1. Площади отдельных категорий земель на территории Обь-Томского междуречья

Table 1. Area of certain categories of land in the territory of the Ob-Tomsk interfluve

Категории земель Land categories	Площадь, га Area, ha
Земли лесного фонда/Forest fund lands	227398,4
Земли сельскохозяйственного назначения Agricultural land	81053,2
Земли водного фонда/Water fund lands	29300,0
Земли населенных пунктов Land of settlements	18418,8
Земли промышленности/Industrial lands	534,0
Земли запаса/Reserve land	45,7
Суммарно по всем категориям In total in all categories	356750,1

Согласно графику, показанному на рис. 4, наблюдается резкое повышение численности населения за период с 2002 по 2008 гг. В это время во всех населенных пунктах активно ведется строительство частных домов и коттеджей. В последующий период (с 2008 по 2015 гг.) наблюдается незначительный стабильный прирост численности населения на 11,5 %. Если рассматривать населенные пункты по отдельности, то для них характерны одинаковые тенденции изменения численности населения. Село Дзержинское было включено в состав муниципального образования «город Томск» в ноябре 2004 г. Возможно, именно по этой причине в 2002–2008 гг. произошло резкое увеличение численности населения на 741 человека (за счет присоединения новых территорий).

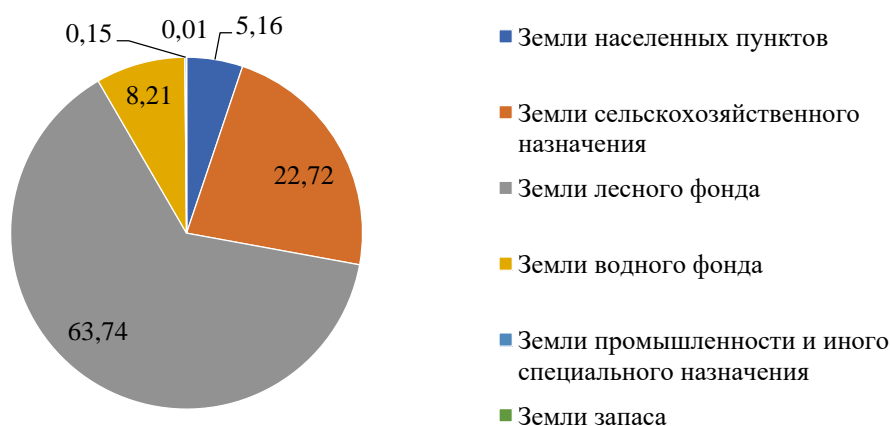


Рис. 3. Относительная доля различных видов землепользования в общей площади земельного фонда территории Обь-Томского междуречья, %

Fig. 3. Relative share of different types of land use in the total land area of the territory of the Ob-Tomsk interfluve, %

Таблица 2. Численность жителей населенных пунктов на центральном участке Томского подземного водозабора

Table 2. Population of inhabitants of settlements in the central part of the Tomsk underground water intake

Населенный пункт Locality (village)	Год/Year								
	2002	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
с. Тимирязевское Timiryazevskoe	6211	6468	6466	6406	6421	6412	6506	6480	6434
с. Дзержинское Dzerzhinskoe	2223	2964	2941	2861	2774	2898	2943	2920	2914
с. Зоркальцево Zorkaltsevo	1170	1228	1268	1245	1250	1236	1232	1265	1273
д. Борики Boriki	406	427	438	440	441	434	435	406	427
д. Быково Bykovo	2	3	4	4	7	9	9	21	24
д. Коломино Kolomino	27	36	37	55	55	67	71	74	76
д. Кудринский Участок Kudrinskiy Uchastok	329	339	341	382	382	385	388	400	394
д. Петрово Petrovo	553	561	549	495	495	497	505	532	536
д. Петровский Участок Petrovskiy Uchastok	20	18	18	75	75	84	88	95	112
д. Поросино Porosino	917	926	933	921	924	930	963	987	977
пос. Кайдаловка Kaidalovka	5	9	9	9	18	18	18	29	30
д. Губино Gubino	475	447	449	554	556	555	558	558	559
Итого In total	12338	13426	13453	13447	13398	13525	13716	13767	13756

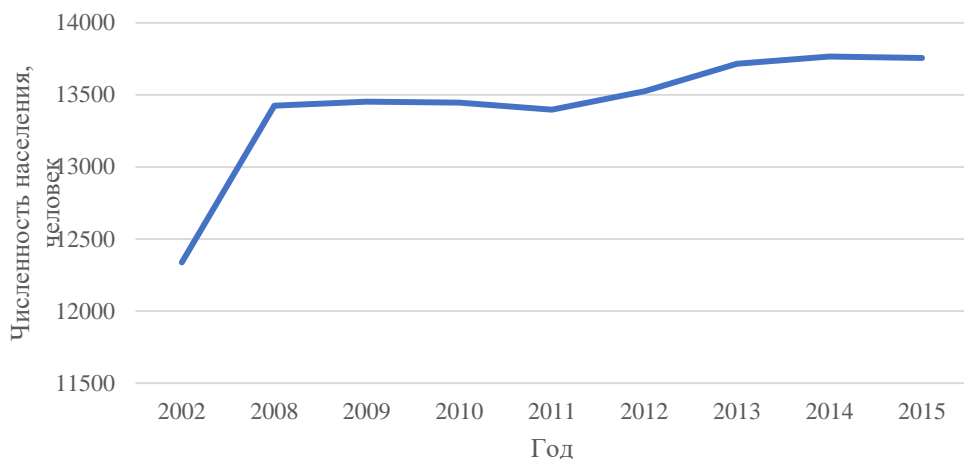


Рис. 4. График изменения общей численности жителей населенных пунктов на центральном участке Томского подземного водозабора за 2002–2015 гг. (по табл. 2)

Fig. 4. Graph of changes in the total population of settlements in the central part of the Tomsk underground water intake for 2002–2015 (according to table 2)

Для анализа перспектив дальнейшего изменения роста численности населения был получен прогноз на основе тренда и колебаний динамического ряда (по методу экстраполяции в рядах динамики). Одним из наиболее распространенных способов экстраполяции рядов динамики является их выравнивание на основе аналитических зависимостей. В основе этого способа лежит подбор функции, отображающей общую за-

номерность изменения. Зная вид функции, описывающей тенденцию изменения, и подставляя в нее известные значения переменной X (год прогнозирования) за пределами динамического ряда, можно рассчитать теоретический уровень искомого результата с определенной степенью вероятности (рис. 5).

Нами был выполнен общий прогноз численности населения на 2030 и 2040 гг.

Общая численность населения

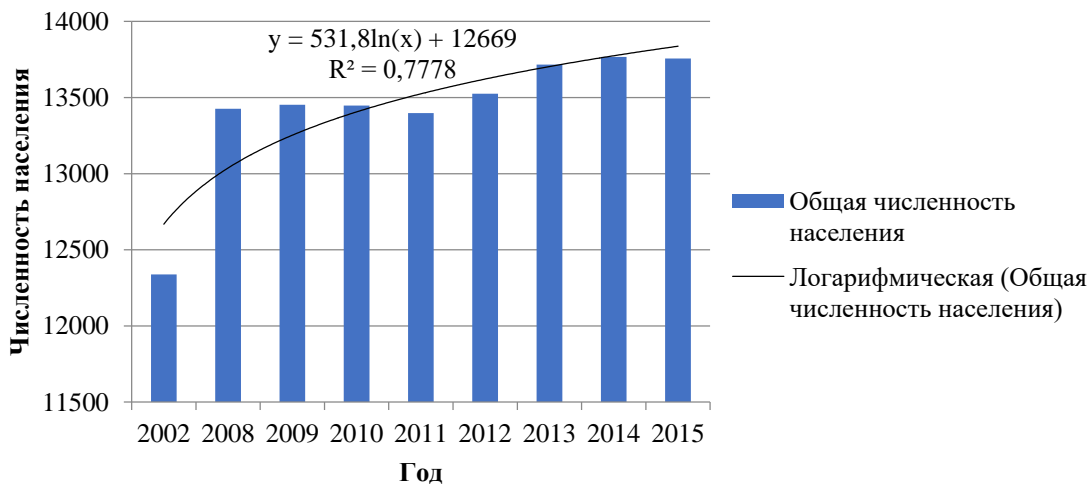


Рис. 5. Вид функции для прогноза численности населения в рассматриваемых населенных пунктах методом экстраполяции

Fig. 5. Type of a function for population projection in the populated areas under consideration by extrapolation

Для установления точности прогноза был рассчитан доверительный интервал [9]:

$$Y_d = Y_r \pm M$$

и интервальная оценка:

$$M = G * C,$$

где G – критерий Стьюдента; C – ошибка метода.

Расчет ошибки производился по формуле:

$$C = \frac{\sum \sqrt{(Y_\phi - Y_r)^2}}{n - p - 1},$$

где Y_ϕ – фактический уровень показателя; Y_r – теоретический уровень показателя; n – количество наблюдений; p – количество параметров функции (A, B).

Теоретический уровень населения был определен с использованием функции, подобранной методом экстраполяции (рис. 5).

Согласно выполненным расчетам, ошибка метода получилась равной 430 человек, что составляет 3,1 % от общей численности населения.

Подобранная функция для прогноза численности населения методом экстраполяции имеет полиномиальный логарифмический вид $Y=A+B\ln(x)$. Параметры функции равны: $A=12669$; $B=531,8$; X – индекс года прогнозирования:

- для первого периода прогнозирования в 15 лет (для 2030 г.) индекс будет равен 29;
- для второго периода прогнозирования в 25 лет (для 2040 г.) индекс будет равен 39.

$$Y_{2030} = 12669 + 531,8 \ln(29) = 14\ 460,$$

$$Y_{2040} = 12669 + 531,8 \ln(39) = 14\ 617.$$

Анализ показал, что при сложившихся тенденциях изменения численности населения в пределах зоны санитарной охраны первой очереди Томского подземного водозабора теоретическое значение данного показателя к 2030 г. может составить 14460 человек, а к 2040 г. достигнет 14617 человек. Доверительный интервал, согласно критерию Стьюдента и рассчитанной ошибки метода [9], составит 881 (на 2030 г.) и 869 (на 2040 г.). Следовательно, фактическое значение численности населения будет находиться в интервале:

- на первый период прогнозирования (2030 г.) – от 13579 до 15341 человек;
- на второй период прогнозирования (2040 г.) – от 12887 до 15487 человек.

Такой прогноз можно использовать, если развитие населенных пунктов будет происходить на селитебных территориях в условиях малоэтажной застройки.

Однако в последние годы на левом берегу реки Томи развивается многоэтажная жилая застройка. Площадь территории, занимаемой микрорайоном «Северный парк», в настоящее время составляет 35,5 га (рис. 6). На данной территории, согласно проектным декларациям и разрешениям на ввод в эксплуатацию объектов, расположено:

- 19 домов до 5 этажей (2077 квартир):
 - однокомнатных – 1040;
 - двухкомнатных – 793;
 - трехкомнатных – 244.
- дом 11–15 этажей (158 квартир);
- дом 8 этажей (76 квартир), не считая объектов социального назначения.

Кроме того, на территории мкр. «Северный парк» расположено 12 земельных участков для малоэтажной застройки и один большой, еще не разделенный земельный массив (примерно на 12 земельных участков).

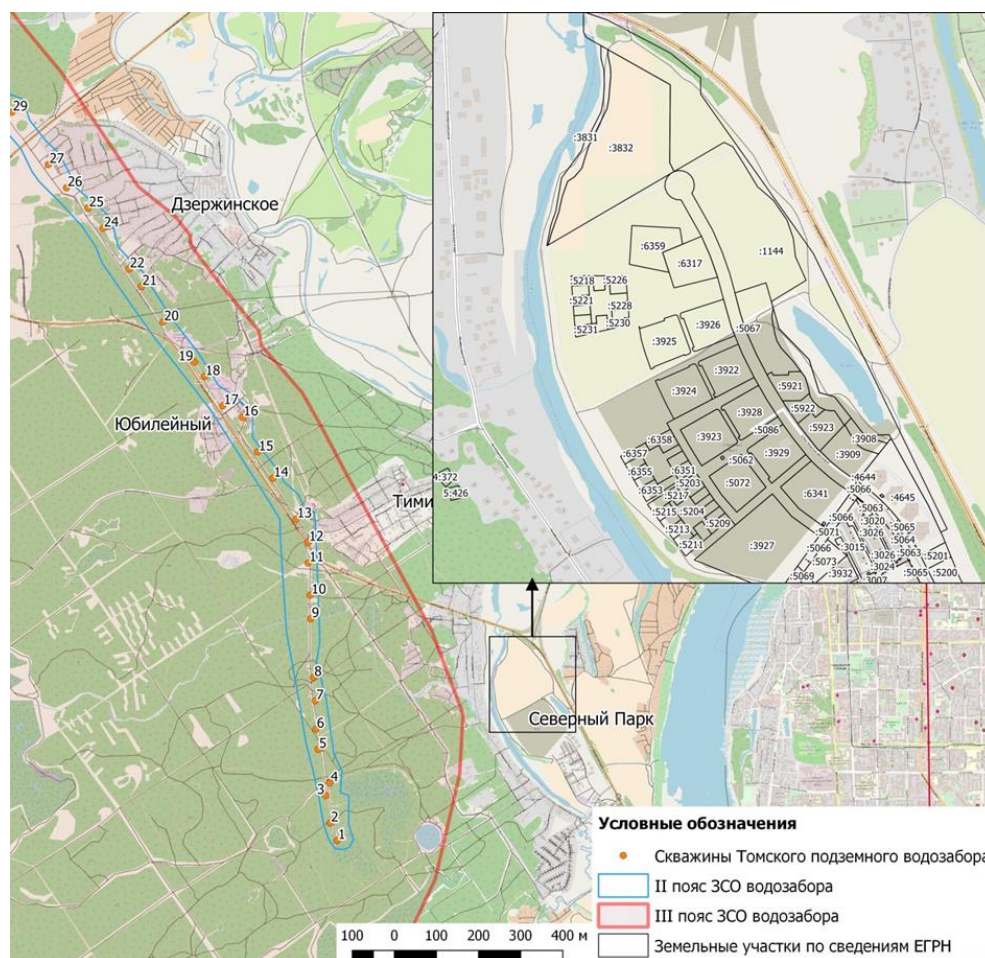


Рис. 6. Расположение района многоэтажной застройки (Северный парк) на территории ОТМ
Fig. 6. Location of the multi-storey building area (Severny park) in the Ob-Tom interfluvium (OTI) territory

Можно предположить, что численность мкр. «Северный парк» составит 9340 человек (2311 квартир и 24 земельных участка, при условии, что средний состав семьи 4 человека).

Согласно сведениям публичной кадастровой карты и данным кадастровых планов территории, вблизи мкр. «Северный парк» находятся еще 3 земельных участка, общей площадью которых составляет 163,3 га с видом разрешенного использования «для размещения объектов, характерных для населенных пунктов», которые были переведены из земель сельскохозяйственного назначения в земли населенных пунктов.

Если предположить, что данные участки будут застраиваться аналогично с проектной документацией мкр. «Северный парк», и рассчитать количество семей, получается:

1. 163,3 га/35,5 га=4,6 микрорайонов.
2. 4,6 микрорайонов * (2311 квартир+24 земельных участка)=10741 семья [10].

Если средняя семья состоит из 4 человек, то численность Левобережья увеличится более чем на 42 тысячи человек.

Так как территория мкр. «Северный парк» находится в непосредственной близости от третьего пояса ЗСО Томского подземного водозабора, необходимо обращать особое внимание на создание мероприятий по недопущению негативного влияния на окружающую природную среду.

Анализ динамики площадей селитебных территорий

Анализ площадей территорий, занятых населенными пунктами в контурах третьего пояса ЗСО первой линии Томского подземного водозабора с использованием архивных картографических материалов (планшетов) за 1992 г., и сведений пространственных данных Esri maps [11, 12] за 2018 г. позволил составить карту динамики роста границ населенных пунктов (рис. 7).

За период с 1992 по 2018 гг. территории, занятые населенными пунктами, увеличились на 1317,3 га или чуть больше, чем в два раза. Так, их площадь в 2018 г. достигла 2415,7 га, для сравнения в 1992 г. она составляла 1098,4 га. Особое внимание необходимо обратить на то, что прирост площади населенных пунктов в пределах зон санитарной охраны приходится на индивидуальное жилищное и дачное строительство, а не на многоквартирные дома. С помощью программного комплекса Quantum GIS (QGIS) выполнена оценка прироста селитебной территории [13] по отдельным населенным пунктам (табл. 3). Результат оценки изменения границ населенных пунктов получен путем совмещения кадастровых планов территории и современных очертаний населенных пунктов, оцифрованных по космическим снимкам.

Следует отметить, что границы некоторых населенных пунктов увеличились в несколько раз (с. Зоркальцево; п. Кайдаловка) ввиду строительства новых микрорайонов, которые располагаются в окрестностях сел и поселков (ТСН «Зоркальцевские Усадьбы», ДНП «Слобода Вольная», ДНТ «Солнечный Плюс»; мкр. «Снегири», мкр. «Серебряный Бор»).

Таблица 3. Прирост площадей селитебных территорий в районе центральной части Томского подземного водозабора (за период с 1992 по 2018 гг.)

Table 3. Increase in the territory of residential areas in the central part of the Tomsk underground water intake (for the period from 1992 to 2018)

Населенный пункт Locality (village)	Площадь, га/Area, ha	
	1992	2018
с. Тимирязевское Timiryazevskoe	254	345,3
с. Дзержинское Dzerzhinskoe	224,5	359,7
с. Зоркальцево Zorkalrsevo	120,8	587,9
д. Борики Boriki	45,6	87,5
д. Быково Bykovo	13,1	37,6
д. Коломино Kolomino	24,1	52,3
д. Кудринский Участок Kudrinskiy Uchastok	99,1	200,4
д. Петрово Petrovo	71,6	71,6
д. Петровский Участок Petrovskiy Uchastok	23,7	166,6
д. Поросино Porosino	124,8	130,8
пос. Кайдаловка Kajdalovka	3,8	166,5
д. Губино Gybino	93,3	209,5
Итого In total	1 098,4	2 415,7

Динамика изменения площади селитебной территории в центральной части Томского подземного водозабора за период с 1992 по 2018 гг. представлена на рис. 8.

Большинство земель, на которых располагаются новые микрорайоны, – это паевые земли, которые были переданы гражданам бесплатно в общедолевую собственность в начале 1990-х гг. и предназначались для сельскохозяйственного использования. Эти земли были скуплены предпринимателями, которые перевели их в земли населенных пунктов согласно Федеральному закону № 172-ФЗ [14].

Большинство людей используют исследуемую территорию для временного (сезонного) проживания и прописаны в городских квартирах, именно поэтому в сравнении с незначительным увеличением численности населения площадь населенных пунктов увеличилась существенно.

Оценка антропогенной нагрузки на исследуемой территории

Экологический фонд территории представляет собой различные природные и техногенные ландшафты, которые имеют свой предел устойчивости [15, 16]. Оценка состояния структуры землепользования исследуемой территории проведена на основе метода экспертной оценки [17] и классификации [15] по использованию земельного фонда (рис. 9).

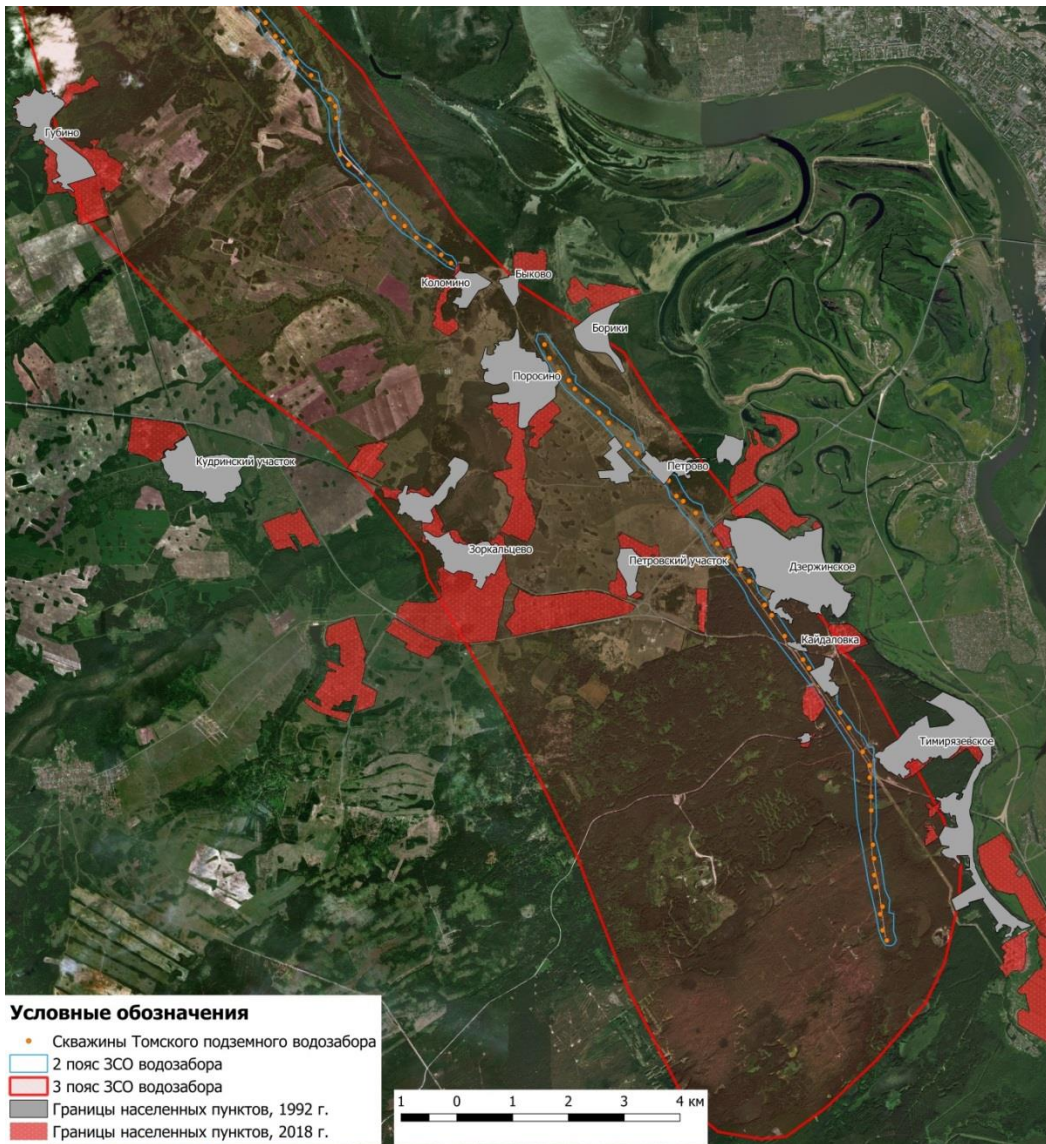


Рис. 7. Карта-схема роста площадей селитебных территорий в районе первой очереди Томского подземного водозабора
Fig. 7. Sketch map of residential territory in the areas of the first stage of the Tomsk underground water intake

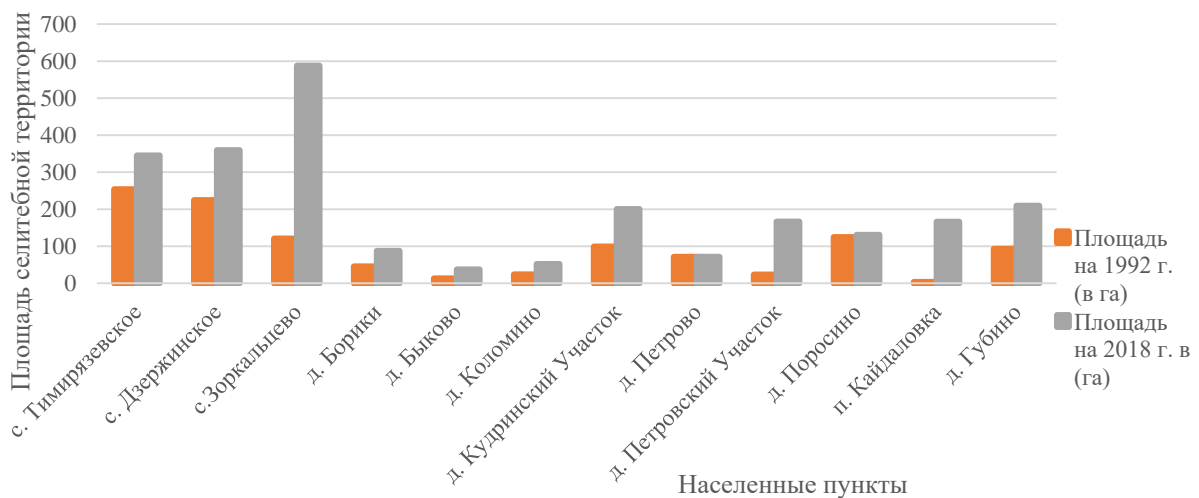


Рис. 8. Диаграмма изменения площадей селитебных территорий в пределах третьего пояса ЗСО первой линии Томского подземного водозабора (за период с 1992 по 2018 гг.)
Fig. 8. Diagram of change in the residential areas within the third sanitary protection zone of Tomsk underground water intake first line (for the period from 1992 to 2018)

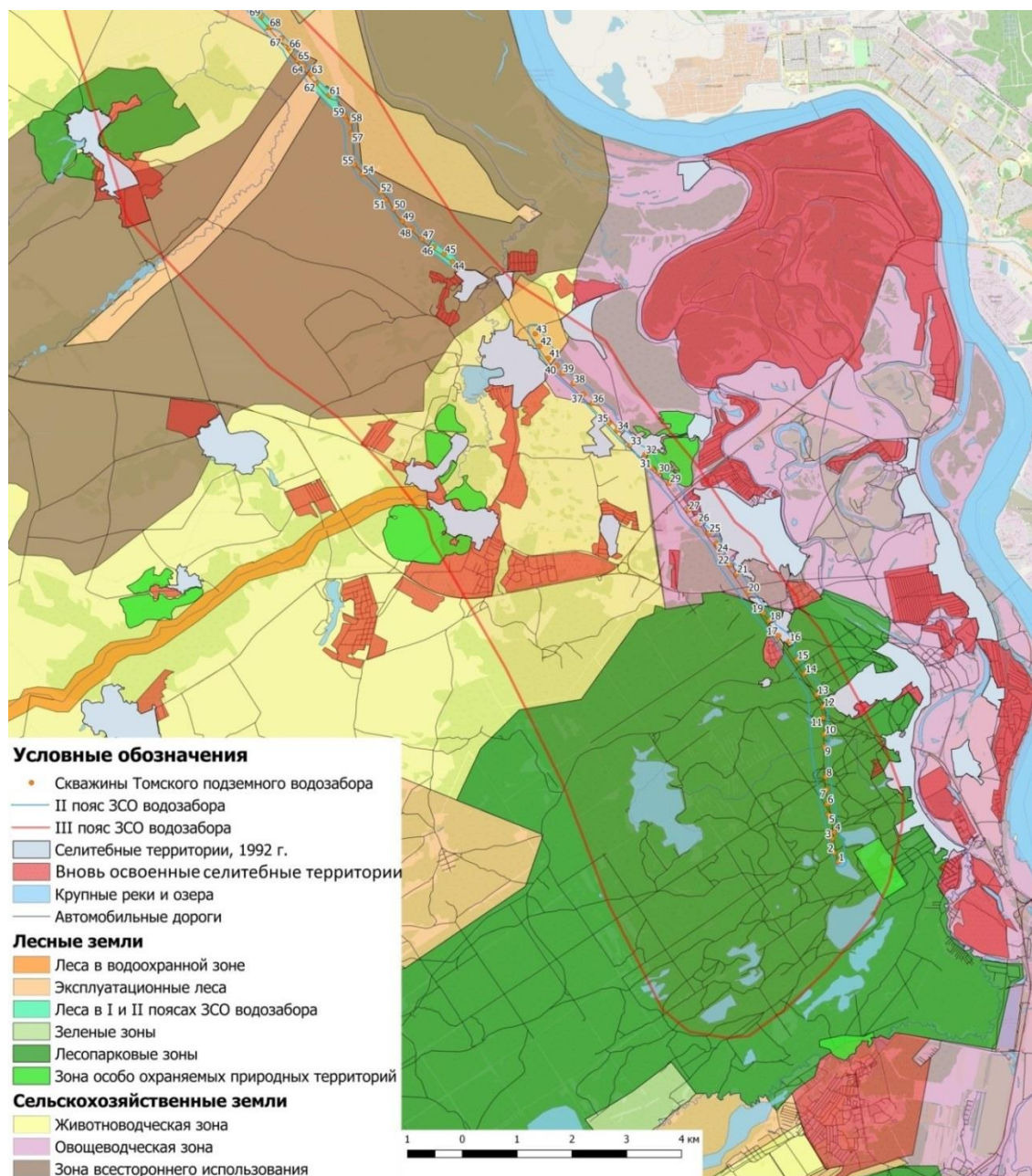


Рис. 9. Карта-схема роста селитебной территории с учетом ландшафтов

Fig. 9. Sketch map of residential area grown dynamic in consideration of landscapes

Для территории в пределах ЗСО первой очереди Томского подземного водозабора был рассчитан эколого-хозяйственный баланс (табл. 4). Представленные виды ландшафтов были ранжированы по степеням антропогенной нагрузки экспертным путем [18–23]. Было установлено, что наибольшую антропогенную нагрузку [24, 25] оказывают селитебные территории, а наименьшую – природоохранные земли и неиспользуемые земли (запаса), которые от общей площади составляют 12,3 и 1,1 %, соответственно.

Для изучения нагрузки антропогенной деятельности на земельный фонд проведена оценка эколого-хозяйственного баланса территории [15].

На основании этой методики был рассчитан коэффициент абсолютной напряженности K_a , характери-

зующий отношение сильно нарушенных площадей (развитие селитебной территории влечет за собой не только деятельность промышленных предприятий, но и загруженность автотранспортом) и земель мало нарушенных или не используемых.

Согласно методике Б.И. Кочурова [15] установлено, что чем больше коэффициент абсолютной напряженности K_a , тем больше территория перегружена хозяйственной деятельностью. При более высоких значениях коэффициента необходимо создание природоохранных территорий для поддержания восстановительного потенциала природной среды. В процессе оценки эколого-хозяйственного баланса территории принимают, что чем меньше значение коэффициента K_a , тем лучше состояние окружающей среды.

Таблица 4. Ранжирование ландшафтов центральной части Томского подземного водозабора по степеням антропогенной нагрузки

Table 4. Grading of Tomsk central part of the underground water intake by degrees of anthropogenic load

Степень антропогенной нагрузки Degree of anthropogenic load	Балл Score	Виды земель Types of land	Площадь, га (S) Area, ha (S)
Высшая (АН ₆) Higher (АН ₆)	6	Селитебные территории Residential areas	6112,4
Очень высокая (АН ₅) Very high (АН ₅)	5	Земли сельскохозяйственного назначения всестороннего использования Agricultural land for comprehensive use	7502,5
		Земли для выращивания сельскохозяйственных культур: орошаемые, пахотные Land used for growing crops: irrigated, arable	10398,5
Высокая (АН ₄) High (АН ₄)	4	Земли сельскохозяйственного назначения – для ведения животноводства Agricultural land used for livestock	5417,0 (S ₄)
Средняя (АН ₃) Average (АН ₃)	3	Леса, многолетние насаждения Forests, perennial plantations	5206,9 (S ₃)
Низкая (АН ₂) Low (АН ₂)	2	Лесопарковые зоны Forest park zones	9517,9 (S ₂)
		Зеленые зоны Green areas	5018,6 (S ₂)
Очень низкая (АН ₁) Very low (АН ₁)	1	Особо охраняемые природные территории Specially protected natural areas	479,0 (S ₁)
		Неиспользуемые земли (земли запаса) Unused land (reserve land)	45,7 (S ₁)
Общая площадь Total area			49698,4

Коэффициент абсолютной напряженности K_a определялся на основании данных структуры земельного фонда исследуемой территории (табл. 5) по формуле:

$$K_a = \frac{АН_6}{АН_1} = 11,6.$$

На основании полученного значения $K_a=11,6$ можно сделать вывод о нарушении равновесия между площадью земель, на которые оказывается негативное воздействие, и площадью земель, мало нарушенных или не используемых.

Для комплексного определения эколого-хозяйственного состояния исследуемой территории используется коэффициент относительной напряженности K_o , рассчитываемый по формуле и равный:

$$K_o = \frac{АН_4 + АН_5 + АН_6}{АН_1 + АН_2 + АН_3} = 1,5.$$

Полученное значение показывает, что на территории ЗСО в пределах первой очереди Томского подземного водозабора повышена экологическая напряженность (система считается уравновешенной при $K_o=1$) [15].

Каждой условно выделенной степени антропогенной нагрузки (АН) был присвоен весовой коэффициент: 0,8 – для площади земель S_2 (категории АН₂), 0,6 соответственно для S_3 (АН₃) и для максимальной антропогенной нагрузки S_4 – 0,4 (АН₄). Рассчитываем площадь земель со средо- и ресурсосберегающими функциями $S_{сф}$:

$$S_{сф} = S_1 + 0,8 \cdot S_2 + 0,6 \cdot S_3 + 0,4 \cdot S_4 = 17\,444,7.$$

В расчете не учитываем земли со степенями антропогенной нагрузки АН₆ и АН₅.

Коэффициент естественной защищенности ($K_{ез}$) территории определяется по формуле:

$$K_{ез} = \frac{S_1 + 0,8 \cdot S_2 + 0,6 \cdot S_3 + 0,4 \cdot S_4}{S_{сум}} = 0,351.$$

Поскольку полученное значение коэффициента естественной защищенности ($K_{ез}$) для исследуемой территории меньше 0,5, можно сделать вывод о перегруженности территории хозяйственной деятельностью [15].

В результате проведенной оценки эколого-хозяйственного баланса территории было установлено нарушение равновесия между антропогенным воздействием и восстановительным потенциалом природных экосистем на территории Обь-Томского междуречья в пределах зон санитарной охраны Томского подземного водозабора, где сосредоточено наиболее интенсивное антропогенное воздействие, которое является следствием активного развития процессов урбанизации.

Выводы

ЗСО водозаборов устанавливаются на определенный срок. Для Томского подземного водозабора ЗСО установлены сроком на 27,4 года. За этот период может существенно увеличиться антропогенная нагрузка на территорию за счет увеличения площади населенных пунктов (рост населения влечет за собой увеличение количества бытовых отходов и объемов сточных вод), перевода земель из одной категории в другую.

Территория левого берега реки Томи характеризуется эстетической привлекательностью, экологичностью и близостью к центру города по сравнению с активно застраиваемыми микрорайонами правобережья, что делает ее привлекательной для дальнейшего развития территории г. Томска.

За исследуемый период (с 1992 г. по настоящее время) существенно увеличилась площадь населенных пунктов на территории Обь-Томского междуречья, в особенности в пределах третьего пояса ЗСО Томского подземного водозабора. При этом численность населения возросла незначительно. При освоении новых территорий следует уделять особое внимание микрорайонам, строящимся в непосредственной близости от границ ЗСО, на которых, в отличие от районов с малоэтажной застройкой, будет сосредоточено большое количество людей, автотранспорта и инженерных коммуникаций. Наглядным примером сосредоточенной техногенной нагрузки служит строящийся мкр. «Северный парк». На таких территориях необходимо уделять особое внимание созданию мероприятий, минимизирующих негативное влияние на окружающую природную среду.

В связи с увеличивающейся антропогенной нагрузкой территории в пределах ЗСО Томского подземного водозабора и наличием депрессионной воронки [2] вокруг скважин существует угроза изменения природных ландшафтов и загрязнения вод эксплуатируемого водоносного горизонта [26–28]. Дальнейшая застройка может усугубить ситуацию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Радкау И. Природа и власть. Всемирная история окружающей среды. – М.: Изд-во. «Дом Высшей школы экономики», 2014. – 472 с.
2. Попов В.К., Лукашевич О.Д., Коробкин В.А. Эколого-экономические аспекты эксплуатации подземных вод Обь-Томского междуречья. – Томск: Изд-во Томского государственного архитектурно-строительного университета, 2003. – 174 с.
3. СанПиН 2.1.4.1110-02. Зоны санитарной охраны источников водоснабжения и водопроводов питьевого назначения. URL: <http://www.consultant.ru/> (дата обращения 05.11.2018).
4. Атаев З.В. Антропогенная трансформация ландшафтов Северо-Восточного Кавказа // Молодой ученый. – 2011. – Т. 1. – № 11. – С. 105–108.
5. Томскводоканал. URL: <http://www.vodokanal.tomsk.ru/smi-1737.html> (дата обращения 01.11.2018).
6. Ecologization of water-land property matters on the territory of the Tom lower course / V.K. Popov et al. // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – V. 33: Contemporary Issues of Hydrogeology, Engineering Geology and Hydrogeoeology in Eurasia. – 2016. – 012057. – 5 p.
7. Численность населения Российской Федерации // Сайт Федеральной службы государственной статистики. URL: <https://tmsk.gks.ru/folder/37439> (дата обращения 01.11.2018).
8. Численность и размещение населения Томской области: итоги Всероссийской переписи населения 2010 года: статистический сборник № 1. – Томск: б. и., 2012. – 72 с.
9. Шалдунова Н.П., Денисова Н.С., Кирик Д.А. Математическая обработка земельно-кадастровой информации. – Пермь: Изд-во ФГБОУ ВПО Пермская ГСХА, 2015. – 73 с.
10. Микрорайон «Северный парк». URL: <http://sever.gkkaarier.ru/> (дата обращения 05.12.2018).
11. Мониторинг природной среды аэрокосмическими средствами / В.А. Малинников, А.Ф. Стеценко, А.Е. Алтынов, С.М. Попов. – М.: Изд-во МИИГАиК, 2009. – 140 с.
12. Сизов А.П. Мониторинг и охрана городских земель. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Изд-во МИИГАиК, 2009. – 264 с.
13. Мелкий В.А., Верхотуров А.А., Попова Я.П., Бурькин А.Н. Мониторинг состояния земель и оценка динамики антропогенного воздействия на территорию Сахалина // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2018. – Т. 329. – № 6. – С. 48–57.
14. Федеральный закон «О переводе земель или земельных участков из одной категории в другую» от 21.12.2004 N 172-ФЗ. URL: <http://www.consultant.ru/> (дата обращения 15.11.2018).
15. Кочуров Б.И. Экодиагностика и сбалансированное развитие. – М.: Изд-во «Смоленск: Маджента», 2003. – 384 с.
16. Панченко Е.М., Дюкарев А.Г. Оценка эколого-хозяйственного баланса Обь-Томского междуречья с учетом антропогенной нагрузки // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2015. – Т. 326. – № 12. – С. 87–95.
17. Ерофеев А.А., Копысов С.Г., Никифоров А.Н. Ландшафтно-геофизический подход к зонированию структуры землепользования на малом водосборе Сахалина // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2018. – Т. 329. – № 6. – С. 39–47.
18. Van der Waal B., Rowntree K. Landscape connectivity in the upper Mzimvubu river catchment: an assessment of anthropogenic influences on sediment connectivity // Land degradation & development. – 2018. – V. 29. – Iss. 3. – P. 713–723.
19. Седов С.Н., Александровский А.Л., Бенц М., Балабина В.И., Мишина Т.Н., Шишков В.А., Сахин Ф., Озкая В. Антропогенные отложения и почвы теллей Анатолии и Балкан: состав, генезис, связь с историей ландшафта и заселения // Почвоведение. – 2017. – № 4. – С. 387–400.
20. Mamedov R.M., Mustafayev B.N. Assessment of anthropogenic loads on landscapes as a tool to determine the potential for sustainable regional development: case study from Azerbaijan // Environment, development and sustainability. – 2007. – V. 9. – Iss. 2. – P. 131–142.
21. Sapen M., Angel Ruiz L. Analysis of land use/land cover spatio-temporal metrics and population dynamics for urban growth characterization // Computers environment and urban systems. – 2019. – V. 73. – P. 27–39.
22. Черных Н.А., Поповичева Л.Л. Влияние урбанизации на содержание тяжелых металлов в экосистемах юга Московской области // Агрохимия. – 2000. – № 10. – С. 62–67.
23. Drainage degradation influenced by anthropogenic load in different landscapes of the forest-steppe zone (in terms of the region of Belgorod) / M.A. Petina, A.N. Petin, Y.G. Chendev, M.G. Lebedeva, V.G. Belevantsev // Research journal of pharmaceutical, biological and chemical sciences. – 2015. – V. 6. – Iss. 4. – P. 61–65.
24. Krylenko M.V., Krylenko V.V., Volkova T.A. Development prospects of natural-territorial complex of the Dolgaya spit // International Conference on Maritime Spatial Planning, Ecosystem

- Approach and Supporting Information Systems (MaPSIS). – Las Palmas de Gran Canaria, Spain, 2017. – V. 166. – P. 98–102.
25. Qiu Z., Kennen J.G., Giri S. Reassessing the relationship between landscape alteration and aquatic ecosystem degradation from a hydrologically sensitive area perspective // *Science of the total environment*. – 2019. – V. 650. – P. 2850–2862.
 26. Попов В.К. Вода. Природа. Власть // *Проблемы геологии и освоения недр: Труды XX Международного научного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых*. – Томск, Россия, 2016. – Т. 1. – С. 513–514.
 27. Hydrogenous mineral neof ormations in Tomsk water intake facility from underground sources / E.M. Dutova et al. // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. – V. 33: Contemporary Issues of Hydrogeology, Engineering Geology and Hydrogeoecology in Eurasia. – 2016. – 012017. – 6 p.
 28. Трехмерная визуализация неблагоприятных природных условий для корректировки кадастровой стоимости / Е.И. Аврунев, Н.В. Гагина, М.В. Козина, В.К. Попов // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2019. – Т. 330. – № 1. – С. 181–190.
 29. Neef E. Die Stellung der Landschaftsokologie in der physischen Geographie // *Geographische Berichte*. – 1962. – V. 4. – S. 349–356.

Поступила 11.02.2019 г.

Информация об авторах

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

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

Чилингер Л.Н., аспирант отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Аврунев Е.И., кандидат технических наук, доцент кафедры кадастра и территориального планирования Сибирского государственного университета геосистем и технологий.

Редькина В.И., магистр отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

UDC 628.14:556.3(24):504.064(571.16)

MONITORING OF ECONOMIC DEVELOPMENT WITHIN THE BOUNDS OF UNDERGROUND WATER INTAKE PROTECTIVE SANITARY ZONE TERRITORY (BY THE EXAMPLE OF TOMSK UNDERGROUND WATER INTAKE LINE)

Viktor K. Popov¹

Elena Yu. Pasechnik¹,
paseyu@yandex.ru

Liliya N. Chilinger¹,
lilichilinger@gmail.com

Evgeny I. Avrunev²,
avrynev_ei@ngs.ru

Veronika I. Redkina¹,
V_red96@mail.ru

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

² Siberian State University of Geosystems and Technologies,
10, Plakhotny street, Novosibirsk, 630108, Russia.

Relevance. Sanitary protection zones of underground water intakes are established to protect the groundwater of operational aquifers from various types of pollution for the estimated depreciation period of its operation. After this period or with a significant change in the intensity of water withdrawal, reassessment of reserves and, if necessary, correction of the boundaries of the sanitary protection zones are carried out.

Based on the project documentation for the sanitary protection zones of sources of underground drinking water supply, they are entered into the State Register of Real Estate, and the determined settlement boundaries are coordinated with the center of state sanitary and epidemiological supervision. Despite the fact that water intake is a strategically important object, the need to take into account the borders in the register appeared only in relation to the entry into force of the Federal Law No. 221-FZ in 2007. Currently, for all types of zones with special conditions for the use of the territory, the deadline for entering the required information in the State Register of Real Estate is January 1, 2022. Thus, from the moment of calculating the boundaries of the Sanitary protection zones to their establishment and introduction of information, a long period of time passes, during which the anthropogenic load can often change (the area of settlements increases, new engineering infrastructure objects appear) in areas with limited land use. In this regard, it is necessary to organize monitoring of economic activities within the Sanitary protection zones of underground water intakes. In such areas, it is necessary to assess and predict changes in the components of the natural environment under the influence of anthropogenic pressure in order to obtain reliable information about the state of the land and how to ensure rational land use.

The aim of the research is to reveal the possibilities of monitoring the dynamics of economic development of the territory within the sanitary protection zones of the first stage of the Tomsk underground water intake.

Methods: cartometric research based on geo-information technologies, statistical and correlation and regression analyzes, geo-information analysis, landscape analysis method.

Results. The article presents the results of studies of the dynamics and nature of changes in the anthropogenic load within the sanitary protection zone of the central part of the first stage of the Tomsk underground water intake. The basis of the actual material is the data of the Federal Service for State Registration, Cadastre and Cartography of the Tomsk Region, the spatial data banks of Esri maps internet-resource, which form the basis of a cartometric analysis of forest areas and borders of residential areas. The authors revealed the trends in the area of various types of landscapes and the boundaries of settlements within the study area. Landscapes of this territory are subject to changes in the development of land use and water use. Residential load in 2018 is relatively small, its increase occurs mainly due to individual housing and country house construction, and not multi-storey buildings. The authors estimated the current population size, forecasted its change for the near future and revealed the increase in residential areas in individual settlements.

Conclusions. It was established that within the third belt of the sanitary protection zones of the first line of the Tomsk underground water intake and on the adjacent territory, the anthropogenic load on the environment significantly increased during the period under study due to the growth in the area of settlements. The increase was due to the development of sites for individual housing construction, which may lead to pollution of aquifers due to improperly equipped individual drainage systems. It is shown that near the existing border of the sanitary protection zones, multi-storey buildings are actively being conducted, which can generally have a negative impact on the state of individual landscape elements, including groundwater. Thus, on the example of the Tomsk underground water intake, the main conclusion was drawn that it is necessary to organize and conduct monitoring of the economic development of the territory within the zones of sanitary protection of underground water intakes. It is required to adjust the procedural issues of entering information into the State Register of Real Estate in brief.

Key words:

Protective sanitary zones, human impact, remote sensing, monitoring, landscape, population.

REFERENCES

- Radkau I. *Priroda i vlast. Vsemirnaya istoriya okruzhayushchey sredy* [Nature and power. World history of the environment]. Moscow, Dom Vyshey shkoly ehkonomiki Publ., 2014. 472 p.
- Popov V.K., Lukashevich O.D., Korobkin V.A. *Ekologo-ekonomicheskie aspekty ekspluatatsii podzemnykh vod Ob-Tomskogo mezhdurechya* [Ecological and economic aspects of groundwater exploitation of the Ob-Tomsk interfluve]. Tomsk, Tomsk State university of architecture and building Publ. house, 2003. 174 p.
- SanPiN 2.1.4.1110-02. *Zony sanitarnoy okhrany istochnikov vodosnabzheniya i vodoprovodov pitevogo naznacheniya* [Sanitary protection zones of water supply sources and drinking water supply systems]. Available at: <http://www.consultant.ru/> (accessed 5 November 2018).
- Ataev Z.V. Antropogennaya transformatsiya landshaftov Severo-Vostochnogo Kavkaza [Anthropogenic transformation of landscapes of the North-Eastern Caucasus]. *Moloday ucheny*, 2011, vol. 1, Iss. 11, pp. 105–108.
- Tomskvodokanal* [Tomskvodokanal]. Available at: <http://www.vodokanal.tomsk.ru/smi-1737.html> (accessed 5 November 2018).
- Popov V.K. Ecologization of water-land property matters on the territory of the Tom lower course. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. Vol. 33: Contemporary Issues of Hydrogeology, Engineering Geology and Hydrogeoecology in Eurasia, 2016, 5 p.
- Chislennost naseleniya Rossiyskoy Federatsii* [Population of the Russian Federation]. *Federalnaya sluzhba gosudarstvennoy statistiki* [Federal State Statistics Service]. Available at: <https://tmsk.gks.ru/folder/37439> (accessed 5 November 2018).
- Chislennost i razmeshchenie naseleniya Tomskoy oblasti: itogi Vserossiyskoy perepisi naseleniya 2010 goda: statisticheskiy sbornik № 1* [Population size and distribution of the Tomsk region: results of the 2010 All-Russian Population Census: statistical compendium]. Tomsk, 2012. 72.
- Shaldunova N.P., Denisova N.S., Kirik D.A. *Matematicheskaya obrabotka zemelno-kadastrvoy informatsii* [Mathematical processing of land cadastral information]. Perm, FSBEI HPE Perm State Agricultural Academy Publ. house, 2015. 73 p.
- Mikrorayon «Severny park»* [Microdistrict «Severny park»]. Available at: <http://sever.gkkarier.ru/> (accessed 5 November 2018).
- Malinnikov V.A., Steetsenko A.F., Altynov A.E., Popov S.M. *Monitoring prirodnoy sredy aerokosmicheskimi sredstvami* [Monitoring the natural environment by aerospace means]. Moscow, MIIGAiK Publ., 2009. 140 p.
- Sizov A.P. *Monitoring i okhrana gorodskikh zemel* [Monitoring and protection of urban land]. Moscow, MIIGAiK Publ., 2009. 264 p.
- Melkiy V.A., Verkhoturov A. A., Popova Y.P. Monitoring of land status and assessment of dynamics of anthropogenic impact on the territory of Sakhalin. *Bulletin of the Tomsk polytechnic university. Geo assets engineering*, 2018, vol. 329, no. 6, pp. 48–57. In Rus.
- Federalny zakon «O perevode zemel ili zemelnykh uchastkov iz odnoy kategorii v druguyu» [On the transfer of land or land from one category to another. Federal Law]. 21.12.2004 No. 172-FZ. Available at: <http://www.consultant.ru/> (accessed 5 November 2018).
- Kochurov B.I. *Ekodiagnostika i sbalansirovannoe razvitiye* [Eco-diagnostics and balanced development]. Moscow, Smolensk: Magenta Publ., 2003. 384 p.
- Panchenko E.M., Dyukarev A.G. Assessment of the ecological and economic balance of the Ob-Tomsk interfluve with allowance for anthropogenic load. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets engineering*, 2015, vol. 326, no. 12, pp. 87–95. In Rus.
- Erofeev A.A., Kopysov S.G., Nikiforov A.N. Landscape-geophysical approach to zoning the structure of land use in the small catchment area of Sakhalin. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets engineering*, 2018, vol. 329, no. 6, pp. 39–47. In Rus.
- Van der Waal B., Rowntree K. Landscape connectivity in the upper Mzimvubu river catchment: an assessment of anthropogenic influences on sediment connectivity. *Land degradation & development*, 2018, vol. 29, no. 3, pp. 713–723.
- Sedov S.N., Aleksandrovskii A.L., Benz M. Anthropogenic sediments and soils of tells of the Balkans and Anatolia: Composition, genesis, and relationships with the history of landscape and human occupation. *Eurasian soil science*, 2017, V.50, Iss. 4, pp. 373–386.
- Mamedov R.M.L., Mustafayev B.N.H. Assessment of anthropogenic loads on landscapes as a tool to determine the potential for sustainable regional development: case study from Azerbaijan. *Environment, development and sustainability*, 2007, vol. 9, Iss. 2, pp. 131–142.
- Sapen M., Angel Ruiz L. Analysis of land use/land cover spatio-temporal metrics and population dynamics for urban growth characterization. *Computers environment and urban systems*, 2019, vol. 73, pp. 27–39.
- Chernykh N.A., Popovicheva L.L. The effect of urbanization on the content of heavy metals in the ecosystems of the southern Moscow oblast. *Agricultural chemistry*, 2000, no. 10, pp. 62–67.
- Petina M.A., Petin A.N., Chendevev Y.G., Lebedeva M.G., Belevantsev V.G. Drainage degradation influenced by anthropogenic load in different landscapes of the forest-steppe zone (in terms of the region of Belgorod). *Research journal of pharmaceutical, biological and chemical sciences*, 2015, V.6, Iss. 4, pp. 61–65.
- Krylenko M.V., Krylenko, V.V., Volkova T.A. Development prospects of natural-territorial complex of the Dolgaya spit. *International Conference on Maritime Spatial Planning, Ecosystem Approach and Supporting Information Systems (MaPSIS)*. Las Palmas de Gran Canaria, Spain, 2017. Vol. 166, pp. 98–102.
- Qiu Z., Kennen J.G., Giri S. Reassessing the relationship between landscape alteration and aquatic ecosystem degradation from a hydrologically sensitive area perspective. *Science of the total*, 2019, vol. 650, pp. 2850–2862.
- Popov V.K. Voda. Priroda. Vlast [Water. Nature. Power]. *Trudy XX Mezhdunarodnogo nauchnogo simpoziuma imeni akademika M.A. Usova studentov i molodykh uchenykh. Problemy geologii i osvoeniya nedr* [Proc. of the XX International Academic Symposium named after M.A. Usov students and young scientists. Problems of geology and exploration of mineral resources]. Tomsk, Russia, 2016. Vol. 1, pp. 513–514.
- Dutova E.M. Hydrogenous mineral neof ormations in Tomsk water intake facility from underground sources. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2016, vol. 33. Contemporary Issues of Hydrogeology, Engineering Geology and Hydrogeoecology in Eurasia, 012017, 6 p.
- Avrunev E.I., Gatina N.V., Kozina M.V., Popov V.K. 3D visualization of adverse natural conditions for adjustment of land cadastral value. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2019, vol. 330, no. 1, pp. 181–190. In Rus.
- Neef E. Die Stellung der Landschaftsökologie in der physischen Geographie [The Stellung of the landscape ecology in the physical geography]. *Geographische Berichte*, 1962, vol. 4, pp. 349–356. In Germ.

Received: 11 February 2019.

Information about the authors

Viktor K. Popov, Dr. Sc., professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Elena Yu. Pasechnik, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Liliya N. Chilinger, postgraduate, National Research Tomsk Polytechnic University.

Evgeny I. Avrunev, Cand. Sc., associate professor, Siberian State University of Geosystems and Technologies.

Veronika I. Redkina, graduate student, National Research Tomsk Polytechnic University.

УДК 621.311.29

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРОТОНКЕРАМИЧЕСКИХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ РАБОТЕ НА МЕТАНЕ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ИХ ОСНОВЕ

Ерилин Иван Сергеевич¹,
ivanerilin@yandex.ru

Смородова Ольга Викторовна¹,
olga_smorodova@mail.ru

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет,
Россия, 450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

Актуальность исследования. Топливные элементы являются высокоэффективными генераторами электрической энергии без сжигания топлива. В отличие от традиционных тепловых двигателей в топливных элементах химическая энергия топлива преобразуется в электрическую напрямую посредством электрохимической реакции. Перспективы использования энергетических систем на базе топливных элементов протонкерамического типа в настоящее время изучены недостаточно. Актуальность представленных исследований обусловлена необходимостью создания новых материалов для топливных элементов и разработки методов сборки батарей на их основе.

Целью исследования является развитие концепции организации высокоэффективных, устойчивых к неравномерностям потребления электрической энергии энергетических систем на базе протонкерамических топливных элементов на метановом топливе, расчетная оценка технических параметров предложенных систем на основании вольтамперных характеристик элементарных ячеек топливных элементов.

Объекты: протонобменные твердооксидные топливные элементы с BZY20 и BCZYb типами анодов, электро-, тепло- и водородогенерирующие системы на метановом топливе на базе протонобменной керамики.

Методы: квазиравновесное моделирование с использованием вольтамперных характеристик элементарных протонкерамических ячеек в режимах топливного элемента и электролизера; сопоставительный анализ перспективных разработок в области протонобменной керамики, виртуальное имитирование поведения топливных элементов данного типа при интеграции в энергетические комплексы.

Результаты. Разработана квазиравновесная модель энергетической системы на базе протонкерамических топливных элементов на метановом топливе с катод-анодной рециркуляцией и частичным переходом в режим высокотемпературного электролиза при снижении нагрузки. Определены основные энергетические параметры работы системы, дана оценка ее эффективности. Выполнен анализ фазовой диаграммы эволюции состава топливной смеси на аноде при парокислородном риформинге метана путем катод-анодной рециркуляции газов. Для определения оптимального режима с помощью вольтамперной характеристики, а также оценки абсолютной эффективности энергетических систем на базе топливных элементов предложен показатель «эффективная удельная мощность».

Ключевые слова:

Протонобменная керамика, топливный элемент, риформинг метана, электролиз, твердооксидный топливный элемент.

Введение

Последние разработки в области протонкерамических топливных элементов (PCFC – protonic ceramic fuel cell) позволяют с высокой эффективностью проводить риформинг углеводородов непосредственно на аноде топливного элемента (ТЭ) [1]. При таком режиме работы общая эффективность энергетической системы повышается за счет отказа от использования внешнего риформирующего оборудования.

PCFC обладают рядом преимуществ по сравнению с твердооксидными топливными элементами (SOFC – solid oxide fuel cell):

- более низкая температура оперирования;
- возможность проведения более глубокого риформинга углеводородов;
- отсутствие разбавления анодных газов продуктами электрохимической реакции в виде водяного пара;
- потенциально более низкая стоимость PCFC батарей [2–5].

Среди недостатков PCFC по сравнению с SOFC выделяют более низкие на данный момент удельные

мощности, отсутствие специализированных для PCFC материалов катодов, сложность технологии производства, отсутствие возможности эффективного использования в качестве топлива монооксида углерода, входящего в состав синтез-газа, необходимость значительного количества водяного пара в топливной смеси, смешанная проводимость электролита, приводящая к снижению напряжения разомкнутой цепи [2, 4, 6, 7].

Обычно процесс риформинга в ТЭ заключается в получении водорода путем химической реакции метана с водяным паром. Однако данный процесс сопровождается некоторыми трудностями. Реакция взаимодействия водяного пара с метаном является эндотермической, в свою очередь реакция электрохимического окисления водорода – экзотермическая. Такое различие в энергетических выходах реакций приводит к температурным перекосам в структуре ТЭ и снижению срока службы [8, 9]. Кроме того, получение водяного пара связано со значительными энергетическими, экономическими и трудовыми затратами. При организации парокислородного риформинга необхо-

димо предусмотреть инженерную систему по химическому очищению питательной воды, что приведет к дополнительным энергетическим затратам и усложнению схемы. Помимо этого, при проектировании ТЭ с риформингом необходимо обеспечить максимальную утилизацию водорода, прямым образом влияющую на коэффициент полезного действия (КПД) ТЭ [8].

Значительной проблемой современной энергетики является неравномерность потребления электрической энергии и невозможность эффективного её накопления. В связи с этим автономные электрогенерирующие установки часто вынуждены работать на ненормальных мощностях, что приводит к снижению КПД. Кроме того, оперативное регулирование системы электроснабжения невозможно в связи с ее инерционностью. В свете этой проблемы способность высокотемпературных ТЭ при необходимости переходить в режим электролиза (PCEC – protonic ceramic electrolyser cell) [10, 11] представляется крайне перспективной.

В работе предлагается схема функционирования протонкерамического топливного элемента на метановом топливе с рециркуляцией выхлопов с катода на анод и частичным переходом на режим электролиза в случае снижения потребляемой мощности.

Моделирование PCFC/PCEC системы с катод-анодной рециркуляцией на метановом топливе

Исходные данные к моделированию системы приведены в табл. 1.

Таблица 1. Параметры моделирования

Table 1. Model parameters

Параметр/Parameter	Значение/Value
Вид топливного элемента Fuel cell type	PCFC
Вид топлива/Fuel type	Метан/Methane
Степень утилизации кислорода, % Oxygen utilization, %	60
Тип риформинга Type of reforming	Рециркуляция из катода Cathode recirculation
Вольтамперная характеристика (ВАХ) единичной ячейки Current-voltage characteristic of a single fuel cell	[1]
Диапазон рабочей температуры PCFC t_{avers} , °C Operating temperature range of PCFC t_{avers} , °C	500–700
Начальная температура метана $t_{CH_4}^0$, °C Methane inlet temperature $t_{CH_4}^0$, °C	–15/–10/+20
Начальная температура воздуха t_{air}^0 , °C Air inlet temperature t_{air}^0 , °C	–40/–10/+35
Тип анода/Anode type [1]	BZY20

Рассмотрим трехкомпонентную (COH – carbon, oxygen, hydrogen) фазовую диаграмму Гиббса (рис. 1) с границами осаждения углерода при различных температурных режимах [2].

Наибольший энергетический эффект будет достигнут при максимально возможной доле водорода в

топливной смеси в начале электрохимической реакции и нулевой доле атомов водорода при выходе газов с анода ТЭ (100 % утилизации).

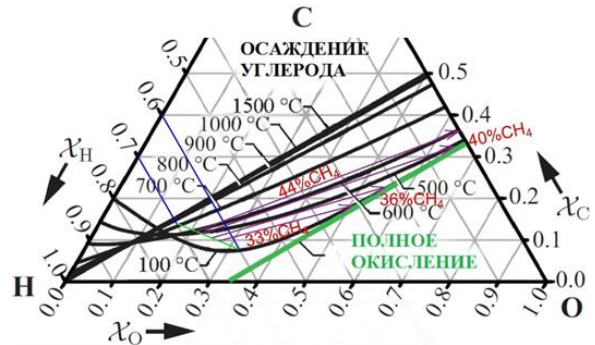


Рис. 1. Фазовая диаграмма и эволюция состава смеси на аноде

Fig. 1. Phase diagram and evolution of anode mixture composition

Выхлопные газы с катода PCFC состоят из водяного пара, азота и непрореагировавшего кислорода воздуха, который используется в качестве окислителя. Таким образом, газовая смесь с катода может быть использована для целей парокислородного риформинга. При этом в отличие от анодной рециркуляции в SOFC здесь не возникает опасность зауглероживания вследствие отсутствия CO₂ в риформирующем газовом потоке.

Предположим 60 % утилизацию кислорода на катоде [12]. Тогда координаты точки смеси на диаграмме будут определяться следующей системой уравнений (1)–(5):

$$\chi_H = \frac{2[H_2O] + 4[CH_4]}{3[H_2O] + 2[O_2] + 5[CH_4]}; \quad (1)$$

$$\chi_C = \frac{[CH_4]}{3[H_2O] + 2[O_2] + 5[CH_4]}; \quad (2)$$

$$\chi_O = \frac{[H_2O] + 2[O_2]}{3[H_2O] + 2[O_2] + 5[CH_4]}; \quad (3)$$

$$[CH_4] + [H_2O] + [O_2] = 1; \quad (4)$$

$$[H_2O] \leq \frac{1}{0,6}[O_2], \quad (5)$$

где $[i]$ – мольная доля соответствующего компонента в составе смеси.

Уравнение (5) является математическим выражением того, что вся поступающая на анод вода приходит с катода, где она образуется в результате электрохимической реакции.

В результате решения данной системы уравнений было найдено положение точек на фазовой COH-диаграмме (рис. 1), характеризующей начальный состав смеси, подаваемой на анод. Электролиты PCFC преимущественно обладают протонной проводимостью [1, 13, 14], по сравнению с которой кислородная проводимость электролита пренебрежимо мала. Тогда единственным электрохимически активным веществом является водород и на COH-диаграмме могут

быть показаны линии эволюции состава анодных газов в зависимости от степени утилизации водорода.

Моделирование PCFC/PCEC системы при максимальной энергетической нагрузке

На рис. 2. показана схема работы электрогенерирующей PCFC/PCEC установки с катод-анодной рециркуляцией, 40 % содержанием метана в химически активной смеси и 60 % степенью утилизации кислорода на катоде.

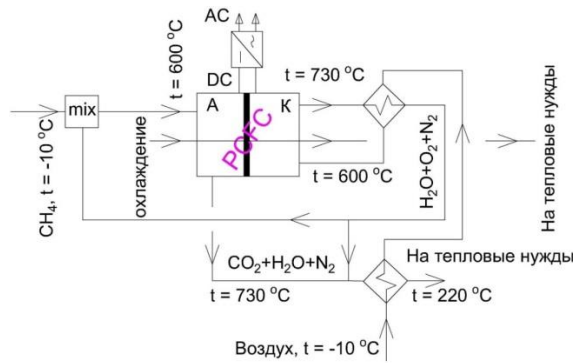


Рис. 2. Схема работы PCFC/PCEC электрогенерирующей системы с катод-анодной рециркуляцией при максимальной энергетической нагрузке

Fig. 2. Operation scheme of the PCFC/PCEC electro generation system with cathode-anode recirculation at full power load

В нашем случае $O/C=2$. Тогда пользуемся ВАХ, полученной для метана при $O/C=2$ и температуре 600 °C авторами [1].

Выбор рабочего напряжения представляет собой принятие компромиссного решения в пользу либо высокого КПД, либо высоких значений удельной мощности [8, 15]. Обычно рекомендуют выбирать рабочее напряжение в диапазоне $0,6\text{--}0,8\text{ В}$ [16–18], однако данные рекомендации являются неоднозначными. В нашей работе для определения оптимальной рабочей точки ВАХ ТЭ предлагается показатель «эффективная удельная мощность» (EPD – efficient power density), Вт/см²:

$$EPD = p\eta = p \frac{V}{V_{OCV}}. \quad (6)$$

Максимальное значение EPD будет соответствовать оптимальной рабочей точке на ВАХ ТЭ, так как результат вычислений по (6) одновременно отражает эффективность преобразования энергии с точки зрения расхода топлива и материалоемкости [15].

Рассмотрим возможность использования EPD в качестве абсолютной характеристики эффективности ТЭ и энергетических систем на их основе.

Максимальному значению EPD для рабочей температуры 600 °C [1] соответствует напряжение $V=0,7=V_{cell}$.

В случае рециркуляции газов с катода в топливной смеси будет присутствовать инертный азот, что приведет к снижению парциального давления водорода и соответственно падению напряжения (концентрационные потери). Данное снижение напряжения может быть рассчитано по формуле (7) [8, 19].

$$\Delta V_{con} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P'_{H_2}}{P_{H_2}}, \quad (7)$$

где R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К;

T – температура работы ТЭ, К; $\frac{P'_{H_2}}{P_{H_2}}$ – отношение

парциального давления водорода при наличии азота в топливной смеси к парциальному давлению водорода в той же смеси без азота.

$$\frac{P'_{H_2}}{P_{H_2}} = \frac{\frac{n_{H_2}}{\sum n}}{\frac{n_{H_2}}{\sum n - n_{N_2}}} = \frac{\sum n - n_{N_2}}{\sum n} = 1 - [N_2]. \quad (8)$$

Учет падения напряжения по сравнению со случаем при отсутствии азота будет производиться путем снятия плотности тока с ВАХ [1], соответствующей значению напряжения ($V_{cell} + \Delta V_{con}$).

При соединении элементарных ячеек последовательно напряжение батареи будет являться суммой напряжений единичных топливных ячеек, если сопротивлением интерконнектов можно пренебречь (например, в случае применения металлических интерконнектов [20]).

Молярный стехиометрический расход водорода (на анод) \dot{n}_{H_2} , моль/с, согласно закону Фарадея, был вычислен по формуле (9):

$$\dot{n}_{H_2} = \frac{I_{system} N_{cell.in.sir}}{2F}, \quad (9)$$

где I_{system} – полный ток через систему топливных элементов, А, (10); $N_{cell.in.sir}$ – количество последовательно соединенных элементарных ТЭ ячеек, шт, (11); F – постоянная Фарадея, Кл/моль.

$$I_{system} = \frac{P_{elec.system}}{V_{stack}}, \quad (10)$$

где $P_{elec.system}$ – электрическая мощность системы ТЭ, Вт; V_{stack} – напряжение батареи ТЭ, В.

$$N_{cell.in.sir} = \frac{V_{cell}}{V_{stack}}, \quad (11)$$

где V_{cell} – рабочее напряжение элементарной топливной ячейки, В, (12).

$$V_{cell} = V_{CV} - \Delta V_{con}. \quad (12)$$

Молярный стехиометрический расход кислорода (на катод) \dot{n}_{O_2} , моль/с, (13)

$$\dot{n}_{O_2} = \frac{1}{2} \dot{n}_{H_2}. \quad (13)$$

Требуемый молярный расход по водороду (на анод) $\dot{n}_{H_2}^{FEED}$, моль/с, (14);

$$\dot{n}_{H_2}^{FEED} = \frac{\dot{n}_{H_2}}{U_{H_2}}, \quad (14)$$

где U_{H_2} – степень утилизации водорода.

В случае PCFC при работе на температурах от 600 °С (как следует из фазовой диаграммы) возможно достижение утилизации водорода U_{H_2} до 96 %.

Требуемый молярный расход по кислороду (на катод) $\dot{n}_{O_2}^{FEED}$, моль/с, (15);

$$\dot{n}_{O_2}^{FEED} = \frac{\dot{n}_{O_2}}{U_{ox}}, \quad (15)$$

где U_{ox} – степень утилизации кислорода.

Молярный расход воздуха (на катод) \dot{n}_{air}^{FEED} , моль/с, (16);

$$\dot{n}_{air}^{FEED} = \frac{\dot{n}_{O_2}^{FEED}}{0,21}. \quad (16)$$

Молярный расход азота (на катод) $\dot{n}_{N_2}^{FEED}$, моль/с, (17);

$$\dot{n}_{N_2}^{FEED} = 0,79\dot{n}_{air}^{FEED}. \quad (17)$$

Молярный расход метана \dot{n}_{CH_4} и воды \dot{n}_{H_2O} (на анод) находится совместным решением уравнений (18), (19):

$$2\dot{n}_{CH_4} + \dot{n}_{H_2O} = \dot{n}_{H_2}^{FEED}; \quad (18)$$

$$\frac{\dot{n}_{CH_4}}{\dot{n}_{H_2O}} = \frac{[CH_4]}{[H_2O]}. \quad (19)$$

Коэффициенты слагаемых уравнения (18) назначены в соответствии с количеством атомов водорода в молекулах метана, воды и водорода.

Определим действительный электрический КПД ТЭ η_e , % через выражение (20):

$$\eta_e^{real} = \frac{P_{elec.system}}{\Delta h_{CH_4+2O_2=CO_2+2H_2O}^{0,t_{aver}} \dot{n}_{CH_4}} 100 \%, \quad (20)$$

где $P_{elec.system}$ – электрическая мощность ТЭ системы, кВт; $\Delta h_{CH_4+2O_2=CO_2+2H_2O}^{0,t_{aver}}$ – удельная энтальпия реакции $CH_4+2O_2 \rightarrow 2H_2O+CO_2$ при атмосферном давлении и средней температуре работы ТЭ t_{aver} , кДж/моль.

При этом электрический (Фарадеевский) КПД может быть найден по формуле (21):

$$\eta_e = \frac{\eta_e^{real}}{U_{H_2}}. \quad (21)$$

Используем предложенный показатель «эффективной удельной мощности» для описания эффективности всей энергетической системы, (22).

$$EPD_{energy} = p\eta = \frac{P_{elec}}{A_{FC}} \eta_e^{real} = \frac{P_{elec}}{A_{FC}} \frac{P_{elec.system}}{\Delta h_{CH_4+2O_2=CO_2+2H_2O}^{0,t_{aver}} \dot{n}_{CH_4}}, \quad (22)$$

где A_{FC} – площадь активной поверхности ТЭ, см²

Логика выбора данного показателя для описания эффективности энергетической системы на базе ТЭ

следующая. Если КПД=1, то электрическая мощность, которую мы снимаем с единицы поверхности ТЭ, полностью равна энтальпии топлива. При этом данный показатель также учитывает расход материала на ТЭ (в отличие от непосредственного выражения для КПД).

Для развития понимания сравним две гипотетические ТЭ системы. Первая имеет $\eta_{el}^{real}=0,5$ и $p_1=0,2$ Вт/см², вторая $\eta_{el}^{real}=1$ и $p_1=0,1$ Вт/см². Тогда для обеих систем $EPD_{energy1}=EPD_{energy2}=0,1$ Вт/см², что означает эквивалентность энергетической эффективности данных систем. Действительно, с одной стороны первая установка имеет в два раза больший КПД, однако для получения аналогичной мощности ей требуется в два раза больший расход материала. Таким образом, две ТЭ системы эквивалентны.

Расчет теплообмена в ТОА производится согласно уравнениям теплового баланса, (23):

$$t_{out1} \sum_{i=1}^N C_p^i(t_{out1}) \dot{m}_1^i - t_{in1} \sum_{i=1}^N C_p^i(t_{in1}) \dot{m}_1^i = t_{in2} \sum_{j=1}^N C_p^j(t_{in2}) \dot{m}_2^j - t_{out2} \sum_{j=1}^N C_p^j(t_{out2}) \dot{m}_2^j, \quad (23)$$

где t_{out1} , t_{in1} – температуры нагреваемого потока на выходе и входе теплообменного аппарата, °С; t_{out2} , t_{in2} – температуры греющего потока на выходе и входе теплообменного аппарата, °С; \dot{m} – массовые расходы газов, кг/с; C_p^j – массовые теплоемкости веществ.

Требуемая температура на выходе ТЭ находится из условия обеспечения температуры топливной смеси на входе в ТЭ решением уравнений теплового баланса в смесительном ТОА. Следует отметить, что превышение разности температур на входе и выходе ТЭ величины 150 °С не рекомендуется в связи с высокими значениями температурных деформаций [8, 21].

Результаты моделирования системы при работе на максимальной нагрузке представлены в табл. 2.

Моделирование PCEC на пониженной нагрузке PCFC/PCEC системы

Основным достоинством разработанной энергетической схемы генерации электроэнергии является ее высокоэффективная адаптация к работе в условиях провалов подключенной нагрузки. На рис. 3 показана предлагаемая схема работы PCFC/PCEC электрогенерирующей системы в условиях потребляемой мощности ниже номинальной, в табл. 3 приведены исходные параметры моделирования. В случае нагрузки ниже номинальной часть ячеек PCFC системы будет переходить в режим высокотемпературного электролиза (PCEC) – назовем их электролизерами. При этом на катод PCEC будут подаваться выхлопные газы с PCFC, содержащие большое количество водяного пара. Водород, произведенный в PCEC ячейках, может быть направлен в топливный смеситель или же в бак-накопитель водорода для дальнейшего использования. Важно отметить, что оставшиеся в режиме генерации батареи – назовем их энергетическими –

будут поддерживать заданное напряжение при обу- словленном нагрузкой снижении мощности.

Таблица 2. Основные результаты моделирования PCFC в режиме максимальной нагрузки PCFC/PCEC системы

Table 2. Main results of PCFC simulation at full power load of the PCFC/PCEC system

Параметр/Parameter	Значение/Value	
Рабочее напряжение ячейки PCFC для $t_{aver}=600\text{ }^{\circ}\text{C}$ V_{cell} , В [1] Operating voltage of the single PCFC for $t_{aver}=600\text{ }^{\circ}\text{C}$ V_{cell} , V	0,70	
Дополнительные концентрационные падения напряжения ΔV_{con} , В Additional concentration losses ΔV_{con} , V	0,05	
Плотность тока i , А/см ² /Current density i , А/см ²	0,394	
Удельная мощность p , Вт/см ² /Power density p , Вт/см ²	0,276	
Электрический КПД η_e , %/Electrical efficiency η_e , %	47	
Действительный КПД η_e^{real} , %/Real efficiency η_e^{real} , %	42	
Эффективная удельная мощность EPD, Вт/см ² /Effective power density EPD, W/cm ²	0,116	
Требуемая температура на входе ТЭ, $^{\circ}\text{C}$ /Required FC inlet temperature, $^{\circ}\text{C}$	600	
Требуемая температура на выходе ТЭ*, $^{\circ}\text{C}$ Required FC outlet temperature, $^{\circ}\text{C}$	$t_{CH_4}^0 = -10\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{air}^0 = -10\text{ }^{\circ}\text{C}$	734
	$t_{CH_4}^0 = -15\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{air}^0 = -40\text{ }^{\circ}\text{C}$	735
	$t_{CH_4}^0 = +20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{air}^0 = +35\text{ }^{\circ}\text{C}$	728
Разность температур газовых потоков на входе и выходе ТЭ, $^{\circ}\text{C}$ Temperature difference between the gas flow at the inlet and outlet of FC, $^{\circ}\text{C}$	$t_{CH_4}^0 = -10\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{air}^0 = -10\text{ }^{\circ}\text{C}$	133
	$t_{CH_4}^0 = -15\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{air}^0 = -40\text{ }^{\circ}\text{C}$	135
	$t_{CH_4}^0 = +20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{air}^0 = +35\text{ }^{\circ}\text{C}$	128
Температура газов на тепловые нужды, $^{\circ}\text{C}$ Gas temperature for heating demands, $^{\circ}\text{C}$	$t_{CH_4}^0 = -10\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{air}^0 = -10\text{ }^{\circ}\text{C}$	220
	$t_{CH_4}^0 = -15\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{air}^0 = -40\text{ }^{\circ}\text{C}$	192
	$t_{CH_4}^0 = +20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{air}^0 = +35\text{ }^{\circ}\text{C}$	255
Степень утилизации водорода U_{H_2} , %/Hydrogen utilization U_{H_2} , %	90	
Процентные молярные доли содержания газов на анод Percentage mole fractions of anode gases	Метан [CH ₄], %/Methane [CH ₄], %	13,2
	Вода [H ₂ O], % /Water H ₂ O], %	12,0
	Кислород [O ₂], %/Oxygen [O ₂], %	7,2
	Азот [N ₂], %/Nitrogen [N ₂], %	67,6
Процентные молярные доли содержания газов с катода Percentage mole fractions of cathode gases	Вода H ₂ O], %/Water H ₂ O], %	22,4
	Кислород [O ₂], %/Oxygen [O ₂], %	7,5
	Азот [N ₂], %/Nitrogen [N ₂], %	70,2
Процентные молярные доли содержания газов с анода Percentage mole fractions of anode off-gases	Вода H ₂ O], %/Water H ₂ O], %	4,5
	Углекислый газ [CO ₂], % Carbon dioxide [CO ₂], %	15,6
	Азот [N ₂], %/Nitrogen [N ₂], %	79,9

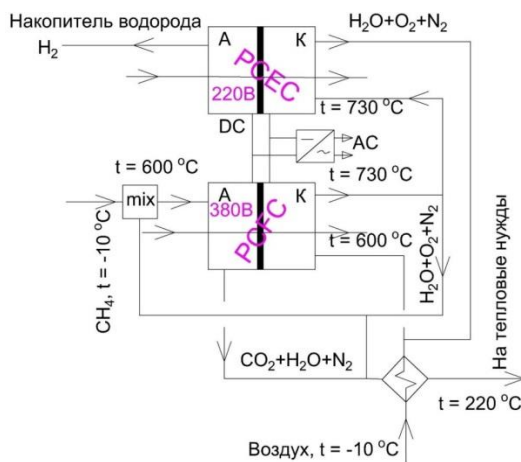


Рис. 3. Работа PCFC/PCEC системы в условиях пониженной нагрузки

Fig. 3. PCFC/PCEC system operation at partial power load

Выбор в качестве анода BCZYUь для низковольтного PCFC/PCEC связан с высокими показателями эффективности данного материала при эксплуатации PCEC в режиме электролиза. При этом BCZYUь де-

монстрирует незначительно меньшую эффективность в режиме PCFC по сравнению с анодом типа BZY20 [22].

Таблица 3. Дополнительные исходные данные моделирования PCFC/PCEC системы при пониженной нагрузке

Table 3. Additional model parameters of the PCFC/PCEC system at partial power load

Параметр Parameter	Значение Value
Процент водорода, поступающего в бак накопитель, от общего производимого количества водорода, % Percentage of hydrogen entering the storage tank of the total amount of produced hydrogen, %	100
Напряжение высоковольтного PCFC/PCEC, В Voltage of high voltage PCFC/PCEC, V	380
Напряжение низковольтного PCFC/PCEC, В Voltage of low voltage PCFC/PCEC, V	220
Тип анода для низковольтного PCFC/PCEC [22] Type of anode for low voltage PCFC/PCEC	BCZYUь
Степень утилизации воды U_{H_2O} , % Water utilization U_{H_2O} , %	75

В связи с тем, что реакция электролиза водяного пара является эндотермической, повышенные температуры подаваемых газов положительно скажутся на эффективности системы, снижая требуемые напряжения электролиза [23]. Кроме того, высокотемпературные электролизеры обладают одним из самых высоких значений КПД (до 87–99 %) среди всех типов электролизеров [11, 22].

Преимуществом протонообменных электролизеров перед кислородообменными является более высокое парциальное давление генерируемого водорода в связи с отсутствием разбавления другими газами [10, 11, 22].

Для электролиза требуется повышенное напряжение, поэтому чтобы переводить часть ячеек на режим электролиза без вывода их из работы, необходимо иметь батареи с различными значениями напряжений, например, в 380 и 220 В. Тогда энергетические батареи ТЭ в 380 В будут обеспечивать подачу напряжения на электролизеры в 220 В.

Напряжение на единичной ячейке электролизера на 220 В определится из выражения (24):

$$V_{cell.el} = \frac{380}{N_{cell.in.sir}^{220}} = \frac{380}{220} V_{cell}, \quad (24)$$

где $N_{cell.in.sir}^{220}$ – количество последовательно соединенных элементарных ТЭ ячеек на батарее в 220 В, шт.

$$I_{stack}^{220.el} = \frac{P_{electrolyzer}}{V_{stack}} \chi, \quad (25)$$

где $I_{stack}^{220.el}$ – ток для ТЭ на 220 В в режиме электролиза, А, (25); χ – доля снижения потребления мощности.

Тепловая мощность РСЕС может быть вычислена по формуле (26):

$$Q = \Delta h_{H_2O=H_2+0,5O_2}^{0,t_{aver}} \dot{n}_{H_2}^{real} - P_{electrolyzer}. \quad (26)$$

Производительность РСЕС по водороду может быть найдена по формуле (27):

$$\dot{n}_{H_2}^{real} = \frac{I_{stack}^{220.el} N_{cell.in.sir}^{220}}{2F} FE, \quad (27)$$

где $FE = \frac{\dot{n}_{H_2}^{real}}{\dot{n}_{H_2}^{theor}}$ – выход по току (Фарадеевский КПД) [23].

FE примем 95 % для 20–5 % содержания H_2O при напряжении в 1,21 В. Принятое значение КПД соответствует РСЕС для выбранного типа анода – ВСZYУб, напряжения и содержания водяного пара [22]. FE по своей сути является энергетическим КПД электролизера по электрической энергии.

Тогда с учетом предположения, что снижение выхода по току в РСЕС полностью связано с омическими потерями, получим выражение (28):

$$Q = \Delta h_{H_2O=H_2+0,5O_2}^{0,t_{aver}} I_{stack}^{220.el} \times N_{cell.in.sir}^{220} (2F)^{-1} FE - P_{electrolyzer} = (V_{th} FE - V_{cell.el}) I_{stack}^{220.el} N_{cell.in.sir}^{220}, \quad (28)$$

где V_{th} – термонапряжение электролизера, В [24].

Общая эффективность электролизера ECE определяется по формуле (29):

$$ECE = \frac{\Delta h_{H_2O=H_2+0,5O_2}^{0,t_{aver}} \dot{n}_{H_2}^{real}}{P_{electrolyzer}}. \quad (29)$$

При рециркуляции газов с катода РСФС на РСЕС тепло, используемое для высокотемпературного электролиза, фактически является вторичной энергией, которая в процессе электролиза утилизируется. При дополнительном учете этой величины значение ECE может составить более 100 % (табл. 4).

Эффективная удельная мощность в случае РСЕС будет представлена в виде формулы (30):

$$EPD_{energy} = p\eta = \frac{\Delta h_{H_2O=H_2+0,5O_2}^{0,t_{aver}} EFE}{A_{FC}} = \frac{\Delta h_{H_2O=H_2+0,5O_2}^{0,t_{aver}} \dot{n}_{H_2}^{real}}{A_{FC}} \frac{\Delta h_{H_2O=H_2+0,5O_2}^{0,t_{aver}} \dot{n}_{H_2}^{real}}{P_{electrolyzer}}. \quad (30)$$

Результаты моделирования РСФС/РСЕС системы на пониженной нагрузке приведены в табл. 4.

Таблица 4. Основные результаты моделирования РСЕС на пониженной нагрузке РСФС/РСЕС системы

Table 4. Main results of PCEC simulation at partial power load of the PCFC/PCEC system

Параметр Parameter	Значение Value	
Температура газов на катод РСЕС, °C Gas temperature at cathode of PCEC, °C	$t_{CH_4}^0 = -10$ °C, $t_{air}^0 = -10$ °C	734
	$t_{CH_4}^0 = -15$ °C, $t_{air}^0 = -40$ °C	735
	$t_{CH_4}^0 = +20$ °C, $t_{air}^0 = +35$ °C	728
Температура газов на выходе с катода РСЕС, °C Gas temperature from cathode of PCEC, °C	$t_{CH_4}^0 = -10$ °C, $t_{air}^0 = -10$ °C	683
	$t_{CH_4}^0 = -15$ °C, $t_{air}^0 = -40$ °C	684
	$t_{CH_4}^0 = +20$ °C, $t_{air}^0 = +35$ °C	677
Напряжение на ячейке РСЕС, В PCEC cell voltage, V	1,21	
Плотность тока, А/см ² /Current density A/cm ²	0,94	
Выход по току (Фарадеевский КПД) FE, % Faradaic efficiency FE, %	95	
Процентные молярные доли содержания газов на катод РСЕС Percentage mole fractions of PCEC cathode gases	Вода [H ₂ O], % Water [H ₂ O], %	22,4
	Азот [N ₂], % Nitrogen [N ₂], %	70,2
	Кислород [O ₂], % Oxygen [O ₂], %	7,4
Процентные молярные доли содержания газов из катода РСЕС Percentage mole fractions of PCEC cathode off-gases	Вода [H ₂ O], % Water [H ₂ O], %	6,1
	Азот [N ₂], % Nitrogen [N ₂], %	76,6
	Кислород [O ₂], % Oxygen [O ₂], %	17,3
Процентная молярная доля водорода [H ₂] из анода РСЕС, % Percentage mole fractions of hydrogen [H ₂] from PCEC anode, %	100	
Общая эффективность электролизера ECE, % Total electrolyser efficiency ECE, %	104	

Эффективная удельная мощность PCEC EPD_{energy} , Вт/см ² Effective power density of PCEC EPD_{energy} , W/cm ²	1,23
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------

Энергетическая схема PCFC/PCEC по сравнению с другими схемами на топливных элементах, в частности SOFC и MCFC (топливный элемент с расплавленным карбонатным электролитом), является потенциально более выгодной по следующим причинам.

Стоимость производства батареи PCFC ожидается на 27–37 % ниже стоимости батареи SOFC аналогичной мощности и на 41 % ниже стоимости батареи MCFC [3].

При проектировании энергетических систем на базе топливных элементов стоимость вспомогательного оборудования может составлять до 75 % от стоимости всей энергетической системы [25]. В частности, стоимость оборудования для обработки топлива составляет 4–5 % от стоимости всей системы [26]. Предложенная нами схема позволяет исключить данное оборудование благодаря использованию внутреннего риформера и катод-анодной рециркуляции газов.

Таким образом, при принятии за базовый вариант SOFC/SOEC энергетическую систему со стоимостью батареи в 30 % от стоимости системы [26] экономическая выгода от применения PCFC/PCEC по предварительным оценкам может достигнуть 13–16 %.

Выводы

1. Режим работы PCFC/PCEC системы с использованием рециркуляции катод-анод значительно упрощает и удешевляет систему по сравнению с классическими схемами генерации электрической и тепловой энергии в твердоэлектролитных ТЭ [8, 27–29] в связи с отсутствием необходимости в водоподготовке и генерации пара, так как водяной пар, образующийся в процессе электрохимической реакции, возвращается на анод для проведения реакции риформинга, отсутствием углекислого газа – потенциально зауглероживающего агента в риформирующем потоке в отличие от известных схем рециклинга в SOFC системах. Кроме того (рис. 1), при риформинге с катод-анодной рециркуляцией в PCFC можно использовать 40%-ю по содержанию метана относительно химически активных веществ топливную смесь при средней температуре работы в 600 °С, не заходя за термодинамические границы образования углерода. При этом достигается высокая степень утилизации водорода 90 % и более полное протекание реакции риформинга нежели в SOFC, в связи с отводом продуктов реакции в виде водорода через электролит. Присутствие кислорода в риформирующем потоке позволит уменьшить температурный градиент в ТЭ в связи с экзотермической

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Highly durable, coking and sulfur tolerant, fuel-flexible protonic ceramic fuel cells / C. Duan, R.J. Kee, H. Zhu, C. Karakaya, Y. Chen, S. Ricote, A. Jarry, E.J. Crumlin, D. Hook, R. Braun, N.P. Sullivan // Nature. – 2018. – V. 557. – № 7704. – P. 217–222.

природой реакции парциального окисления метана. Возможность работы PCFC системы на более низких температурах в 600–700 °С, по сравнению с SOFC 750–950 °С, позволит снизить стоимость используемых для производства ТЭ-батарей материалов, в особенности интерконнектов и герметиков [3, 30]. Тепловой энергии, генерирующейся в PCFC, достаточно для покрытия всех нужд на подогрев газов, однако для поддержания требуемой температуры ТЭ необходимо предусмотреть дополнительное охлаждение. Недостатком данного типа риформинга и системы PCFC/PCEC на метане в целом является невозможность окисления СО и прогорание части топлива на аноде PCFC вследствие наличия кислорода, что приводит к пониженным значениям КПД системы $\eta_e^{real}=42\%$ при удельной мощности в 0,276 Вт/см². Также азот, содержащийся в топливной смеси, является балластным газом, приводящим к снижению парциального давления активных компонентов топливной смеси и соответственно масс-транспортным (концентрационным) потерям.

2. Высокотемпературные электролизеры на базе протообменной керамики представляют собой одни из наиболее перспективных устройств получения водорода в связи с высоким значением общей эффективности $ECE=104\%$, абсолютной чистотой водорода, в связи с отсутствием водяного пара на аноде, и высоким парциальным давлением водорода по сравнению с кислородообменной керамикой (SOEC). При достаточной степени автоматизации PCFC/PCEC система может осуществлять саморегулирование по генерации электрической энергии, не выходя при этом из рабочего температурного режима. Кроме того, водород, генерирующийся в такой системе, является крайне ценным ресурсом и в условиях городской инфраструктуры может быть использован для заправки автомобилей на низкотемпературных топливных элементах. В случае недостаточной эффективности парокислородного риформинга в PCFC водород может быть использован как дополнительный риформирующий агент, снижающий опасность зауглероживания и уменьшающий температурный градиент по ТЭ вследствие экзотермической природы реакции окисления.
3. Использование показателя «эффективная удельная мощность» EPD для оценки абсолютной эффективности энергетических систем на базе ТЭ, а также для определения положения рабочей точки на ВАХ является удобным инструментом, учитывающим как энергетические аспекты, так и затраты на материалы.
2. Zhu H., Braun R.J., Kee R.J. Thermodynamic analysis of energy efficiency and fuel utilization in protonic-ceramic fuel cells with planar Co-flow configurations // Journal of The Electrochemical Society. – 2018. – V. 165. – № 11. – P. F942–F950.
3. Dubois A., Ricote S., Braun R.J. Benchmarking the expected stack manufacturing cost of next generation, intermediate-temperature

- protonic ceramic fuel cells with solid oxide fuel cell technology // Journal of Power Sources. – 2017. – V. 369. – P. 65–77.
4. High-performance protonic ceramic fuel cells with thin-film yttrium-doped barium cerate-zirconate electrolytes on compositionally gradient anodes / K. Bae, S. Lee, D.Y. Jang, H.J. Kim, H. Lee, D. Shin, J.W. Son, J.H. Shim // ACS applied materials & interfaces. – 2016. – V. 8. – № 14. – P. 9097–9103.
 5. Влияние дефектности подрешетки скандия на ионный и дырочный перенос в протонпроводящих оксидах на основе LaScO_3 / А.Ю. Стрובה, В.П. Горелова, А.В. Кузьмин, В.Б. Выходец, Т.Е. Куренных // Электрохимия. – 2011. – Т. 47. – № 3. – С. 283–294.
 6. Белова К.Г. Физико-химические свойства протон-проводящих двойных перовскитов $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{-xP}_x\text{O}_{11}$ и $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-0.5\text{xF}_x}$: структура, ионный транспорт, химическая стабильность: дис. ... канд. техн. наук. – Екатеринбург, 2017. – 147 с.
 7. Readily processed protonic ceramic fuel cells with high performance at low temperatures / C. Duan, J. Tong, M. Shang, S. Nikodemski, M. Sanders, S. Ricote, A. Almansoori, R. O'Hayre // Science. – 2015. – V. 349. – № 6254. – P. 1321–1326.
 8. Dicks A., Rand D.A.J. Fuel cell systems explained. – New York: Wiley Publ., 2018. – 406 p.
 9. Стационарные энергетические установки с топливными элементами: материалы, технологии, рынки / С.И. Бредихин, А.Э. Голоднички, О.А. Дрожжин, С.Я. Истомин, В.П. Ковалевский, С.П. Филиппов. – М.: НТФ «Энергопрогресс» Корпорация «ЕЭЭК», 2017. – 392 с.
 10. Gd- and Pr-based double perovskite cobaltites as oxygen electrodes for proton ceramic fuel cells and electrolyser cells / R. Strandbakke, V.A. Cherepanov, A.Y. Zuev, D.S. Tsvetkov, C. Argirusis, G. Sourkouni, S. Prunte, T. Norby // Solid State Ionics. – 2015. – V. 278. – P. 120–132.
 11. Choi S., Davenport T.C., Haile S.M. Protonic ceramic electrochemical cells for hydrogen production and electricity generation: exceptional reversibility, stability, and demonstrated faradaic efficiency // Energy & Environmental Science. – 2019. – V. 12. – № 1. – P. 206–215.
 12. Advanced methods of solid oxide fuel cell modeling / J. Milewski, K. Swirski, M. Santarelli, P. Leone. – Berlin: Springer Science & Business Media Publ., 2011. – 218 p.
 13. Особенности электропереноса и изотопные эффекты H/D в протонпроводящем оксиде $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3 - \delta$ / Е.П. Антонова, И.Ю. Ярославцев, Д.И. Бронин, В.Б. Балакирева, В.П. Горелов, В.И. Цидильковский // Электрохимия. – 2010. – Т. 46. – № 7. – С. 792–799.
 14. Electrochemical analysis of high-performance protonic ceramic fuel cells based on a columnar-structured thin electrolyte / S.M. Choi, H. An, K.J. Yoon, B.K. Kim, H.W. Lee, J.W. Son, H. Kim, D. Shin, H.I. Ji, J.H. Lee // Applied Energy. – 2019. – V. 12. – P. 29–36.
 15. Zhang H., Lin G., Chen J. The performance analysis and multi-objective optimization of a typical alkaline fuel cell // Energy. – 2011. – V. 36. – № 7. – P. 4327–4332.
 16. Fuel cell fundamentals / R. O'Hayre, S.W. Cha, F.B. Prinz, W. Colella. – New York: John Wiley & Sons Publ., 2016. – 608 p.
 17. O'Hayre R.P. Fuel cells for electrochemical energy conversion // 5th course of the MRS-EMRS «Materials for Energy and Sustainability» and 3rd course of the «EPS-SIF International School on Energy»: European Physical Journal Web of Conferences. – 2017. – V. 148. – № 13. – P. 1–16.
 18. Basu S. Fuel cell science and technology. – New York: Springer Publ., 2007. – 375 p.
 19. Исследование характеристик энергетической установки 5 кВт на твердооксидных топливных элементах с паровым риформингом природного газа / В.А. Мунц, Ю.В. Волкова, Н.С. Плотников, А.М. Дубинин, В.Г. Тупоногов, В.А. Чернышев // Теплоэнергетика. – 2015. – № 11. – С. 15.
 20. Effect of contact area and depth between cell cathode and interconnect on stack performance for planar solid oxide fuel cells / L. Jin, W. Guan, J. Niu, X. Ma, W.G. Wang // Journal of Power Sources. – 2013. – V. 240. – P. 796–805.
 21. Modeling, design, construction, and operation of power generators with solid oxide fuel cells: from single cell to complete power system / ed. by J. Kupecki. – New York: Springer Publ., 2018. – 261 p.
 22. Highly efficient reversible protonic ceramic electrochemical cells for power generation and fuel production / C. Duan, R. Kee, H. Zhu, N. Sullivan, L. Zhu, L. Bian, D. Jennings, R. O'Hayre // Nature Energy. – 2019. – V. 4. – № 3. – P. 230–240.
 23. Achieving high-efficiency hydrogen production using planar solid-oxide electrolysis stacks / Q. Li, Y. Zheng, W. Guan, L. Jin, C. Xu, W.G. Wang // International journal of hydrogen energy. – 2014. – V. 39. – № 21. – P. 10833–10842.
 24. O'Brien J.E. Thermodynamic considerations for thermal water splitting processes and high temperature electrolysis // ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition. Proc. of the International conference. – Boston, 2008. URL: <https://www.osti.gov/biblio/944215> (дата обращения: 09.04.2019).
 25. Волкова Ю.В. Разработка адаптированной к инженерной практике методики расчета энергетических характеристик установок с твердооксидными топливными элементами: дис. ... канд. техн. наук. – Екатеринбург, 2016. – 142 с.
 26. Manufacturing cost analysis of 100 and 250 kW fuel cell systems for primary power and combined heat and power applications: report. – Columbus.: Battelle Memorial Institute, 2016. – 289 p. URL: https://www.energy.gov/sites/prod/files/2016/07/f33/icto_battelle_mfg_cost_analysis_pp_chp_fc_systems.pdf (дата обращения: 02.05.2019).
 27. Kang S., Ahn K.Y. Dynamic modeling of solid oxide fuel cell and engine hybrid system for distributed power generation // Applied Energy. – 2017. – V. 195. – P. 1086–1099.
 28. Modeling and control of a SOFC-GT-based autonomous power system / R. Kandepu, L. Imsland, B.A. Foss, C. Stiller, B. Thorud, O. Bolland // Energy. – 2007. – V. 32. – № 4. – P. 406–417.
 29. Macroscopic modeling of solid oxide fuel cell (SOFC) and model-based control of SOFC and gas turbine hybrid system / C. Bao, Y. Wang, D. Feng, Z. Jiang, X. Zhang // Progress in Energy and Combustion Science. – 2018. – V. 32. – P. 83–140.
 30. Среднетемпературные твердооксидные топливные элементы с тонкопленочным $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$ электролитом / А.А. Соловьев, Н.С. Сочуггов, А.В. Шипилова, К.Б. Ефимова, А.Е. Тумашевская // Электрохимия. – 2011. – Т. 47. – № 4. – С. 524–533.

Поступила 04.10.2019 г.

Информация об авторах

Ерилин И.С., магистрант кафедры промышленной теплоэнергетики Факультета трубопроводного транспорта Уфимского государственного нефтяного технического университета.

Смородова О.В., кандидат технических наук, доцент кафедры промышленной теплоэнергетики Факультета трубопроводного транспорта Уфимского государственного нефтяного технического университета.

UDC 621.311.29

EFFICIENCY OF METHANE-FUELED PROTONIC CERAMIC FUEL CELLS AND ENERGY SYSTEMS ON THEIR BASES

Ivan S. Erilin¹,
ivanerilin@yandex.ru

Olga V. Smorodova¹,
olga_smorodova@mail.ru

¹ Ufa State Petroleum Technological University,
1, Kosmonavtov street, Ufa, 450062, Russia.

The relevance of the research is caused by the necessity to develop new materials for fuel cells, in particular, protonic ceramic fuel cells, as well as methods for assembling fuel cell stacks. Prospects for using this type of fuel cell at the level of energy systems are studied to a small extent. Fuel cells are highly efficient generators of electrical energy, which, unlike traditional heat engines, directly convert chemical energy of fuel into electrical energy through an electrochemical reaction, without intermediate stage of fuel combustion.

The main aim of the research is to develop the concept of organizing highly efficient, sustainable at uneven power load energy systems based on methane-fueled protonic ceramic fuel cells, to calculate the technical parameters of the proposed systems based on the current-voltage characteristics of the elementary cells of fuel cells.

Objects: protonic ceramic fuel cells with BZY20 and BCZYB types of anodes; methane-fueled power, heat and hydrogen generating systems based on proton conducting ceramics.

Methods: development of quasi-equilibrium models based on the current-voltage characteristics of elementary protonic ceramic fuel cells in the fuel cell and electrolyzer modes; analysis and description of the properties of promising developments in the field of proton conducting ceramics, a theoretical study of the behavior of this type of fuel cells when combined into energy complexes.

Results. The authors have developed a quasi-equilibrium model of the energy system based on methane-fueled protonic ceramic fuel cells with cathode-anode recirculation and a partial transition to high-temperature electrolysis mode at partial power load. The main energy parameters of the system and the evaluation of efficiency are provided. The authors carried out the analysis of the phase diagram of the evolution of the fuel mixture composition at the anode in the vapor-oxygen reforming of methane by cathode-anode recirculation of gases. To determine the optimal operating point of the current-voltage characteristics, as well as to express the absolute efficiency of energy systems based on fuel cells, the «Effective power density» value was introduced.

Key words:

Proton conducting ceramic, fuel cell, methane reforming, electrolysis, solid oxide fuel cell.

REFERENCES

- Duan C., Kee R.J., Zhu H., Karakaya C., Chen Y., Ricote S., Jarry A., Crumlin E.J., Hook D., Braun R., Sullivan N.P. Highly durable, coking and sulfur tolerant, fuel-flexible protonic ceramic fuel cells. *Nature*, 2018, vol. 557, no. 7704, pp. 217–222.
- Zhu H., Braun R.J., Kee R.J. Thermodynamic Analysis of Energy Efficiency and Fuel Utilization in Protonic-Ceramic Fuel Cells with Planar Co-Flow Configurations. *Journal of the Electrochemical Society*, 2018, vol. 165, no. 11, pp. F942–F950.
- Dubois A., Ricote S., Braun R.J. Benchmarking the expected stack manufacturing cost of next generation, intermediate-temperature protonic ceramic fuel cells with solid oxide fuel cell technology. *Journal of Power Sources*, 2017, vol. 369, pp. 65–77.
- Bae K., Lee S., Jang D.Y., Kim H.J., Lee H., Shin D., Son J.W., Shim J.H. High-performance protonic ceramic fuel cells with thin-film yttrium-doped barium cerate-zirconate electrolytes on compositionally gradient anodes. *ACS applied materials & interfaces*, 2016, vol. 8, no. 14, pp. 9097–9103.
- Stroeva A.Y., Gorelov V.P., Kuzmin A.V., Vykhodets V.B., Kurennykh T.E. Effect of scandium sublattice defectiveness on ion and hole transfer in LaScO₃-based proton-conducting oxides. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2011. vol. 47, no. 3, pp. 264–274. In Rus.
- Belova K.G. *Fiziko-khimicheskie svoystva proton-provodyashchikh dvoynykh perovskitov Ba₄Ca₂Nb_{2-x}PxO₁₁ u Ba₄Ca₂Nb_{2O11-0.5} xFx: struktura, ionnyy transport, khimicheskaya stabil'nost'*. Dis. Kand. nauk [Physical and chemical properties of proton-conducting double perovskites Ba₄Ca₂Nb_{2-x}PxO₁₁ and Ba₄Ca₂Nb_{2O11-0.5} xFx: structure, ion transport, chemical stability. Cand. Diss.]. Yekaterinburg, 2017. 147 p.
- Duan C., Tong J., Shang M., Nikodemski S., Sanders M., Ricote S., Almansoori A., O'Hayre R. Readily processed protonic ceramic fuel cells with high performance at low temperatures. *Science*, 2015, vol. 349, no. 6254, pp. 1321–1326.
- Dicks A., Rand D.A.J. *Fuel cell systems explained*. New York, Wiley Publ., 2018. 406 p.
- Bredikhin S.I., Golodnitskiy A.E., Drozhzhin O.A., Istomin S.Ya., Kovalevskiy V.P., Filippov S.P. *Statsionarnye energeticheskie ustanovki s toplivnymi elementami: materialy, tekhnologii, rynki* [Stationary power plants with fuel cells: materials, technologies, markets]. Moscow, NTF «Energoprogress2 EEK Corporation Publ., 2017. 392 p.
- Strandbakke R., Cherepanov V.A., Zuev A.Y., Tsvetkov D.S., Argirusis C., Sourkouni G., Prunte S., Norby T. Gd-and Pr-based double perovskite cobaltites as oxygen electrodes for proton ceramic fuel cells and electrolyser cells. *Solid State Ionics*, 2015, vol. 278, pp. 120–132.
- Choi S., Davenport T.C., Haile S.M. Protonic ceramic electrochemical cells for hydrogen production and electricity generation: exceptional reversibility, stability, and demonstrated faradaic efficiency. *Energy & Environmental Science*, 2019, vol. 12, no. 1, pp. 206–215.
- Milewski J., Świrski K., Santarelli M., Leone P. *Advanced methods of solid oxide fuel cell modeling*. Berlin, Springer Science & Business Media Publ., 2011. 218 p.
- Antonova E.P., Yaroslavl'tsev I.Yu., Bronin D.I., Balakireva V.B., Gorelov V.P., Tsidil'kovskii V.I. Peculiarities of electrical transfer and isotopic effects H/D in the proton-conducting oxide BaZr_{0.9}Y_{0.1}O₃ – δ. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2010, vol. 46, no. 7, pp. 741–748. In Rus.
- Choi S.M., An H., Yoon K.J., Kim B.K., Lee H.W., Son J.W., Kim H., Shin D., Ji H.I., Lee J.H. Electrochemical analysis of high-performance protonic ceramic fuel cells based on a columnar-structured thin electrolyte. *Applied Energy*, 2019, vol. 12, pp. 29–36.

15. Zhang H., Lin G., Chen J. The performance analysis and multi-objective optimization of a typical alkaline fuel cell. *Energy*, 2011, vol. 36, no. 7, pp. 4327–4332.
16. O'Hayre R., Cha S.W., Prinz F.B., Colella W. *Fuel cell fundamentals*. New York, John Wiley & Sons Publ., 2016. 608 p.
17. O'Hayre R.P. Fuel cells for electrochemical energy conversion. 5th course of the MRS-EMRS «Materials for Energy and Sustainability» and 3rd course of the «EPS-SIF International School on Energy». European Physical Journal Web of Conferences. Erice, EDP Sciences Publ., 2017. Vol. 148, no. 13, pp. 1–16.
18. Basu S. *Fuel cell science and technology*. New York, Springer Publ., 2007. 375 p.
19. Munts V.A., Volkova Y.V., Dubinin A.M., Tuponogov V.G., Chernishev V.A., Plotnikov N.S. Studying the characteristics of a 5 kW power installation on solid-oxide fuel cells with steam reforming of natural gas. *Thermal Engineering*, 2015. vol. 62, no. 11, pp. 779–784. In Rus.
20. Jin L., Guan W., Niu J., Ma X., Wang W.G. Effect of contact area and depth between cell cathode and interconnect on stack performance for planar solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2013, vol. 240, pp. 796–805.
21. *Modeling, Design, Construction, and Operation of Power Generators with Solid Oxide Fuel Cells: From Single Cell to Complete Power System*. Ed. by J. Kupecki. New York, Springer Publ., 2018. 261 p.
22. Duan C., Kee R., Zhu H., Sullivan N., Zhu L., Bian L., Jennings D., O'Hayre R. Highly efficient reversible protonic ceramic electrochemical cells for power generation and fuel production. *Nature Energy*, 2019, vol. 4, no. 3, pp. 230–240.
23. Li Q., Zheng Y., Guan W., Jin L., Xu C., Wang W.G. Achieving high-efficiency hydrogen production using planar solid-oxide electrolysis stacks. *International journal of hydrogen energy*, 2014, vol. 39, no. 21, pp. 10833–10842.
24. O'Brien J.E. Thermodynamic considerations for thermal water splitting processes and high temperature electrolysis. *ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition*. Proc. of the International conference. Boston, 2008. Available at: <https://www.osti.gov/biblio/944215> (accessed 9 April 2019).
25. Volkova Yu.V. *Razrabotka adaptirovannoy k inzhenernoy praktike metodiki rascheta energeticheskikh kharakteristik ustanovok s tverdotsidnymi toplivnymi elementami*. Dis. Kand. nauk [Development of an adapted to engineering practice methodology for calculating the energy characteristics of plants with solid oxide fuel cells. Cand. Diss.]. Yekaterinburg, 2016. 142 p.
26. *Manufacturing cost analysis of 100 and 250 kW fuel cell systems for primary power and combined heat and power applications: report*. Columbus, Battelle Memorial Institute, 2016. 289 p. Available at: https://www.energy.gov/sites/prod/files/2016/07/f33/fcto_battelle_mfg_cost_analysis_pp_chp_fc_systems.pdf (accessed 2 May 2019).
27. Kang S., Ahn K.Y. Dynamic modeling of solid oxide fuel cell and engine hybrid system for distributed power generation. *Applied energy*, 2017, vol. 195, pp. 1086–1099.
28. Kandepu R., Imsland L., Foss B.A., Stiller C., Thorud B., Bolland O. Modeling and control of a SOFC-GT-based autonomous power system. *Energy*, 2007, vol. 32, no. 4, pp. 406–417.
29. Bao C., Wang Y., Feng D., Jiang Z., Zhang X. Macroscopic modeling of solid oxide fuel cell (SOFC) and model-based control of SOFC and gas turbine hybrid system. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2018, vol. 32, pp. 83–140.
30. Solovev A.A., Sochugov N.S., Shipilova A.V., Efimova K.B., Tumashevskaya A.E. Mid-temperature solid oxide fuel cells with thin film ZrO₂: Y₂O₃ electrolyte. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2011. vol. 47, no. 4, pp. 494–502. In Rus.

Received: 4 October 2019.

Information about the authors

Ivan S. Erilin, master student, Ufa State Petroleum Technological University.

Olga V. Smorodova, Cand. Sc., associate professor, Ufa State Petroleum Technological University.

УДК 550.83+ 552.5 +553.98

ВТОРИЧНЫЕ КАРБОНАТЫ ЮРСКИХ ПЕСЧАНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ КАК ПОКАЗАТЕЛИ ПРОДУКТИВНОСТИ ПАЛЕОЗОЯ

Мельник Игорь Анатольевич¹,
migranis@mail.ru

Недоливко Наталья Михайловна¹,
nedolivko@tpu.ru

Зимина Светлана Валерьевна¹,
ziminassv@tpu.ru

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

Работа основана на концепции глубинного генезиса флюидов с последующей субвертикальной миграцией (снизу вверх) по проницаемым зонам и разгрузкой в вышележащих коллекторах. Причем в зонах разгрузки и на путях миграции флюидов происходят геохимические преобразования аллотигенных минералов. Интенсивности процессов вторичного, наложено-эпигенетического образования минералов зависят от физико-химических свойств жидкости и скорости её течения.

Целью статьи является иллюстрация связи интенсивности процессов вторичной карбонатизации юрских песчаных отложений с характером насыщения палеозойских пород.

Методы. Интенсивность вторичной карбонатизации определялась по инновационной технологии статистической интерпретации материалов геофизических исследований скважин. Проводились сопоставления полученных статистических интенсивностей с результатами литолого-петрографических, минералогических исследований керн на предмет содержания карбонатов и с результатами испытаний палеозойских коллекторов.

Актуальность работы обусловлена появившейся возможностью с высокой вероятностью выявлять зоны расположения нефтегазовых залежей в фундаменте по результатам статистической интерпретации данных геофизических исследований скважин юрских отложений, используя материалы старого фонда.

Объектом исследования явились песчаные пласты юрского возраста Герасимовского месторождения (Томская область), а также карбонатные минералы, расположенные в песчаной породе.

Выводы. Усреднённая интенсивность процесса вторичной карбонатизации в юрских песчаных отложениях является индикатором характера насыщения палеозойских пластов. С ростом интенсивности карбонатизации юрских пластов увеличивается вероятность обнаружения нефтенасыщенных залежей в фундаменте. С точки зрения выявления продуктивных залежей палеозоя наиболее информативным карбонатным минералом в юрских пластах является аутигенный сидерит.

Ключевые слова:

Геофизические исследования скважин, нефтегазоносность палеозоя, вторичные карбонаты, глубинная миграция флюидов, Герасимовское месторождение.

Введение

В настоящее время прирост запасов углеводородного сырья на Юго-Востоке Западно-Сибирской плиты в большей степени связывают с палеозойскими отложениями. В 60–80 гг. прошлого века бурение и сопутствующие геофизические исследования скважин (ГИС), как правило, проводили до палеозойского горизонта, вследствие доминирующего представления геологов о перспективности только юрских коллекторов. Поэтому современный поиск продуктивных залежей в фундаменте, даже на наиболее изученной западной территории Томской области, осуществляется по результатам бурения. Что экономически не всегда целесообразно.

В свою очередь, многолетние изучения процессов наложенного эпигенеза в терригенных отложениях убедительно показали, что вторичные литолого-минералогические изменения пород обусловлены поступлением глубинных флюидов [1–14]. Соответственно, в зависимости от физико-химических свойств флюидов, внедряемых в верхние горизонты пород (по субвертикальным ослабленным зонам), меняется как состав

аллотигенных минералов, слагающих данные породы, так и состав новообразованных аутигенных минералов. По определенному качеству и интенсивности вторичных изменений можно судить о характере насыщения нижележащих отложений [15–17].

Целью данной работы является иллюстрация связи интенсивности процесса вторичной карбонатизации юрских песчаных отложений с характером насыщения палеозойских пород. Интенсивность вторичной карбонатизации определялась по инновационной технологии статистической интерпретации материалов ГИС [18]. Проводились сопоставления полученных статистических интенсивностей с результатами литолого-петрографических, минералогических исследований керн и с результатами испытаний палеозойских коллекторов.

Объектом исследований явились песчаные пласты сероцветной формации юрского возраста (аален-оксфорд) Герасимовского месторождения (Томская область), приуроченного к структуре первого порядка – Северо-Межовской мегамоноклинали и второго порядка – Чузикско-Чижапской мезоседловины.

Актуальность этой работы обусловлена появившейся возможностью с высокой вероятностью выявлять зоны расположения нефтегазовых залежей в фундаменте по результатам статистической интерпретации данных ГИС юрских отложений, используя материалы старого фонда.

Методы и анализ результатов исследований

Корректность и валидность метода статистической интерпретации материалов ГИС ранее были подтверждены результатами лабораторных исследований керн [16, 18]. В основе данной технологии лежит следующий принцип – если эпигенетический процесс является причиной одновременного изменения двух (и более) исследуемых характеристик породы, то статистические параметры корреляционных зависимостей между выборками данных характеристик будут отражать влияния интенсивностей процессов на породу. К таким параметрам относят коэффициент аппроксимации (R^2) и интервальный параметр (Y). Произведение статистических параметров $i=YR^2$ назовем статистической *интенсивностью вторичных процессов*, выражающей как качественную (R^2), так и количественную (Y) меры статистических регрессионных связей [18].

Например, по данным ГИС, карбонатные интервалы выделяются повышением показаний стационарных нейтронных методов (ННКт, НГК) и одновременным понижением показаний гамма-каротажа (ГК). Это обусловлено понижением водородосодержания и радиоактивных элементов (изотопов калия, тория и радия) в карбонатах относительно полиминеральных песчаных пород. Относительно аллотигенных карбонатов вторичные карбонаты отличаются повышенным содержанием редкоземельных элементов, которые имеют высокое микроскопическое сечение поглощения тепловых нейтронов [3, 19]. Поэтому положительная регрессия между выборками макроскопического сечения поглощения тепловых нейтронов и карбонатностью породы будет отражать вторичную, аутигенную карбонатность в исследуемом карбонатно-песчаном интервале. А статистическая интенсивность вторичной карбонатности пропорционально коррелирует с её содержанием.

Разработанная инновационная технология определения интенсивности вторичных геохимических процессов по материалам промысловой геофизики основана на вычислении макроскопического сечения поглощения тепловых нейтронов по материалам стандартного комплекса ГИС (НГК, либо ННКт и ГК) [18]. Что позволяет определять интенсивность вторичной карбонатизации.

В качестве объекта исследований выбраны песчаные отложения юры в 12-ти скважинах Герасимовского месторождения, в которых были проведены испытания перспективных палеозойских отложений. Статистическая интерпретация по каждому песчаному интервалу позволяет определить величину интенсивности вторичного процесса исследуемого интервала. Была проведена статистическая интерпретация

данных ГИС в 34-х песчаных интервалах юры 6-ти скважин («перспективных»), где в палеозое обнаружены нефтенасыщенные пласты, и в 49-ти песчаных пластах юры, в скважинах которых в палеозойских отложениях испытания показали насыщение «вода», либо «сухо», т. е. «бесперспективных» (табл. 1).

Таблица 1. Результаты вычисления статистической интенсивности вторичной карбонатизации и петрографического анализа керн на предмет содержания карбонатных минералов, усреднённых по юрским песчаным пластам Герасимовского месторождения

Table 1. Results of calculating the statistical intensity of secondary carbonation and petrographic analysis of the core for the content of carbonate minerals averaged over the Jurassic sand layers of the Gerasimov Deposit

№ скважины Well no.	$I_{\text{кар}}$ усл. ед. intensity of secondary carbonat (convent. uni)	Сидерит, Siderite, %	Доломит Dolomite, %	Насыщение палеозоя Paleozoic saturation
1	0,07	55	26	нефть oil
5	0,20	75	20	
7	0,23	78	4,0	
8	0,17	75	19	
11	0,15	49	45	
12	0,05	63	76	
Средние величины для «перспективных» скважин Average values for «perspective» wells	0,145	66	32	
2	0	48	0,5	вода water
3	0,07	70	12	вода water
10	0,09	77	26	сухо stiffly
14	0,10	50	35	вода water
15	0,15	57	40	сухо stiffly
16	0,03	53	31	сухо stiffly
Средние величины для «бесперспективных» скважин Average values for «unpromising» wells	0,07	59	24	

В табл. 1 показаны средние значения (по скважине) интенсивности вторичной карбонатизации для всего юрского комплекса песчаных пород, т. е. усреднение по количеству интервалов проводилось от 3 до 11 выборочных значений. Лабораторный анализ керн на предмет усреднённого содержания доломита и сидерита от количества зерен в аутигенной части тяжелой фракции проводился по всему юрскому разрезу. В последнем столбце табл. 1 даны результаты испытания пластов палеозойского фундамента, в результате чего выделились две группы скважин: «перспективная» и «бесперспективная».

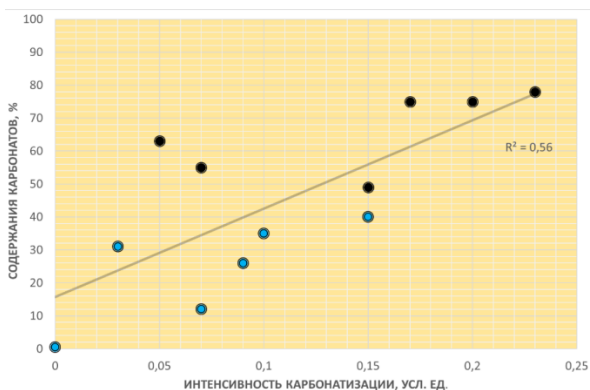


Рис. 1. Сопоставление содержаний карбонатов, определенных по керну с интенсивностью карбонатизации, вычисленной по материалам ГИС, усреднённых по юрским песчаным породам (голубым цветом обозначены данные «бесперспективных» скважин)

Fig. 1. Comparison of the contents of carbonates determined from the core with the intensity of carbonation calculated from GIS materials averaged over Jurassic sand rocks (blue color indicates data of «unpromising» wells)

Сопоставления содержаний вторичных карбонатов, определенных лабораторным методом с интенсивностью вторичной карбонатизации, вычисленной по данным ГИС, показали положительную регрессию с коэффициентом корреляции 0,75 (рис. 1). Причем для группы «перспективных» скважин интенсивность коррелирует с сидеритом, а для группы «бесперспективных» – с доломитом.

Результаты анализа данных табл. 1 позволяют утверждать, что усреднённая (по юрским песчаникам) интенсивность вторичной карбонатизации является индикатором присутствия нефти в палеозойских отложениях. Средняя величина интенсивности по «перспективным» скважинам на территории нефтесодержащих отложений палеозоя в 2 раза больше величины данной интенсивности «бесперспективной» зоны. Однофакторный дисперсионный анализ двух выборок интенсивностей вторичной карбонатизации «перспективных» и «бесперспективных» скважин определил фактор Фишера $F=5,5 > F_{гр}=4,7$, что указывает на их существенное статистическое различие. Граничное значение интенсивности $i(zp)_{кар}=0,15$ усл. ед. разделяет интервалы на нефтенасыщенную и «малоперспективную» зоны. Соответственно, пятьдесят процентов «перспективных» скважин (№ 5, 7, 8) попадают в область нефтенасыщенных палеозойских отложений.

Обобщение полученных результатов

В [16] были показаны результаты исследований параметров мультипликативных интенсивностей вторичных процессов каолинитизации, карбонатизации и пиритизации, усредненных по меловым пластам в присутствии и при отсутствии нефтенасыщенных залежей в юре. Если мультипликативный параметр (для меловых отложений Томской области) больше определенной граничной величины, то с вероятностью более 0,9 в юрском горизонте присутствует нефть.

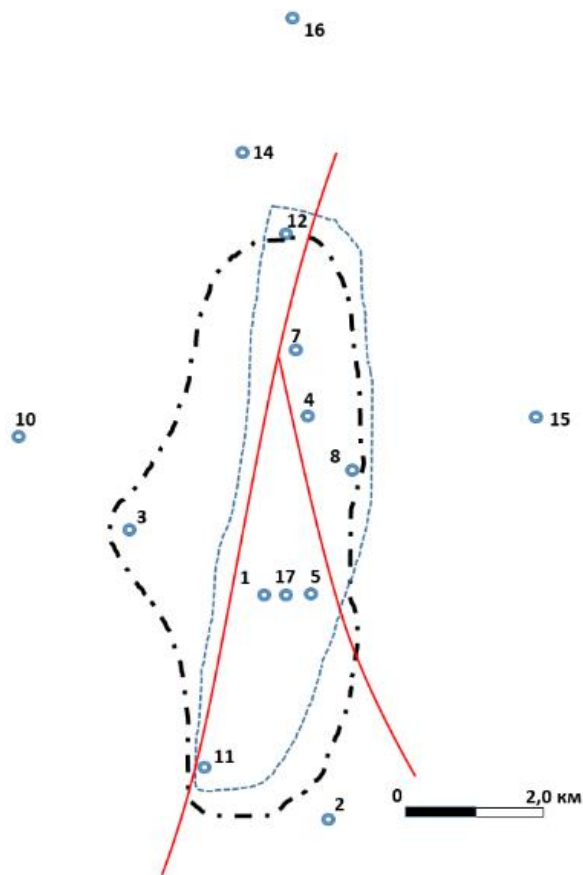


Рис. 2. Схема расположения исследуемых скважин Герасимовского месторождения, где - - - - контур антиклинального выступа фундамента, – контур перспективной области нефтегазонасыщения в палеозое, ——— – разлом по фундаменту (В.С. Сурков, 1981 [20])

Fig. 2. Scheme of location of the investigated wells in Gerasimovskoe field, where - - - - the outline of the anticlinal bulge of the foundation, – the outline of promising areas of oil saturation in the Paleozoic, ——— – the rift in the foundation (V.S. Surkov, 1981 [20])

Полученные результаты сопоставления интенсивностей вторичной карбонатизации песчаных пластов юры Герасимовского месторождения с результатами испытания пластов палеозоя полностью подтвердили концепцию влияния флюидов нижележащих залежей на интенсивности вторичных процессов в породах вышележащих пластов. Выделяется следующая закономерность – все «перспективные» скважины расположились на территории антиклинального выступа палеозойского фундамента в песчаниках пласта Ю₉ (рис. 2). Контур «перспективной» зоны находится в пределах данного выступа, и, что характерно, «перспективные» скважины расположены возле λ-образного разлома по фундаменту [20].

Обрамляющие песчаное тело с востока алевроглинистые отложения с прослоями песчаников и углей формировались в болотно-водораздельных фациях. По составу песчаники граувакково-кварцполевошпатовые с обломками кремнистых пород, гранитоидов, сланцев и эффузивов. Первичный це-

мент в них представлен смесью тонкодисперсных глинистых минералов, вторичный, согласно данным рентгенофазового анализа, – каолинитом, хлоритом, пиритом, карбонатами (сидеритом, доломитом и кальцитом). Генетическая связь карбонатного аутигенеза с палеозойскими залежами может быть подтверждена следующим.

Таблица 2. Средние содержания вторичных карбонатов в юрских отложениях Герасимовского месторождения, определенные по результатам микрозондового анализа керна

Table 2. Average content of secondary carbonates in Jurassic deposits of Gerasimovskoe field, determined by the results of microprobe core analysis

FeCO ₃	MgCO ₃	CaCO ₃	MnCO ₃	Насыщение палеозоя Saturation of the Paleozoic
%				
35,6	36,7	26,5	1,2	Нефть/Oil
13,4	19,3	65,3	1,9	Вода/Water

По результатам микрозондового анализа состав вторичных карбонатов в толщах, перекрывающих палеозойскую залежь, и толщах, перекрывающих водонасыщенные породы, различен (табл. 2). Карбонаты надпродуктивного комплекса в «перспективных» скважинах более железистые и магниезальные, а над «бесперспективными» районами более кальциевые и марганцовистые. С геохимических позиций это объясняется различной подвижностью катионов железа, магния, кальция и марганца, мигрирующих в перекрывающие залежь отложения по разломам, опирающимся его трещинам, ослабленным трещиноватостью зонам. Источником катионов служили, с одной

стороны, глубинные недра, с другой – щелочные минерализованные поровые воды и минеральная матрица песчаных пород, сквозь которые осуществлялась флюидомиграция. Обладая высокой миграционной способностью в кислых водах (ювенильных и генерированных мигрирующими углеводородами), в щелочной обстановке катионы теряют миграционную способность и формируют карбонаты сложного состава. Менее подвижные железо и магний концентрируются непосредственно над залежью в миграционном следе, более подвижные – кальций и марганец – перемещаются от залежи на большие расстояния.

Заключение

На основании проведенных исследований, в рамках концепции субвертикальной миграции глубинных флюидов, можно сделать следующие выводы:

1. Усреднённая интенсивность процесса вторичной карбонатизации в юрских песчаных отложениях является индикатором характера насыщения палеозойских пластов.
2. С ростом интенсивности карбонатизации юрских пластов увеличивается вероятность обнаружения нефтенасыщенных залежей в фундаменте.
3. С точки зрения выявления продуктивных залежей палеозоя наиболее информативным карбонатным минералом в юрских пластах является аутигенный сидерит.

Таким образом, по результатам статистической интерпретации данных ГИС юрских отложений, используя материалы старого фонда, с высокой долей вероятности можно выявлять зоны расположения продуктивных нефтегазовых залежей в фундаменте.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Природный тектонический насос углеводородов и вторичная доломитизация – порождение тектоно-гидротермальной активности рифтогенного осадочного бассейна / А.Д. Коробов, Л.А. Коробова, Е.Ф. Ахлестина, А.Т. Колотухин, В.М. Мухин // Известия Саратовского университета. Серия «Науки о Земле». – 2015. – Т. 15. – Вып. 3. – С. 46–52.
2. Предтеченская Е.А., Шиганова О.В., Фомичев А.С. Катагенетические и гидрохимические аномалии в нижнесреднеюрских нефтегазоносных отложениях Западной Сибири как индикаторы флюидодинамических процессов в зонах дизъюнктивных нарушений // Литосфера. – 2009. – № 6. – С. 54–65.
3. Карнюшина Е.Е. Основные причины возникновения зон карбонатной цементации в толщах нефтегазоносных бассейнов // Вестник Московского университета. Серия 4. Геология. – 2012. – № 5. – С. 47–49.
4. Баженов В.А., Недоливко Н.М., Казарбин В.В. Рассеянное оруденение в осадочных породах Западно-Сибирской плиты // Геология и геофизика. – 1993. – Т. 34. – № 3. – С. 132–136.
5. Геохимические критерии выявления коллекторов и прогноза их нефтегазоносности в терригенных отложениях Пур-Тазовской нефтегазоносной области / Е.Р. Исаева, В.Г. Воронцов, Т.Ф. Тимкин, М. Ziaï // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2018. – Т. 329. – № 4. – С. 132–141.
6. Lasaga A.C. Chemical kinetics of water–rock interactions // J. Geophys. Res. – 1984. – V. 89. – P. 4009–4025.
7. Duan S., Wojtanowicz A.K. Theoretical and experimental investigation of water in oil transverse dispersion in porous media // SPE Annual Technical Conference and Exhibition. – Denver, Colorado, USA, 2008. – P. 1376–1401.
8. Alteration of crude oil by waters and bacteria; evidence from geochemical and isotope studies / N.J.L. Bailey, H.R. Krouse, C.R. Evans, M.A. Rogers // AAPG Bull. – 1973. – V. 57. – P. 1276–1290.
9. Velbel M.A. Influence of surface area, surface characteristics, and solution composition on feldspar weathering rates // Symposium Series: Geochemical Processes at Mineral Surfaces. – Chicago, Illinois, 1986. – № 323. – P. 614–634.
10. Worden R.H., Burley S.D. Sandstone diagenesis. Recent and Ancient. – United States of America: Blackwell Publishing company, 2003. – 647 p.
11. Worden R.H., Morad S. Clay mineral cements in sandstones. – United States of America: Blackwell Publ. company, 2003. – 503 p.
12. Bjorkum P.A., Gielsvik N. An isochemical model for formation of authigenic kaolinite, K-feldspar and illite in sediments // J. Sedim. Petrol. – 1988. – V. 58. – P. 506–511.
13. Shengkai D., Wojtanowicz A.K. Hydrodynamic transition zone at OWC in non-Darcy flow // The second International Energy 2030 conference. – Abu Dhabi U.A.E., 2008. – P. 84–86.
14. Helgeson H.C., Owens C.E., Shock E.L. Petroleum, oil field waters, and authigenic mineral assemblages: are they in metastable equilibrium in hydrocarbon reservoirs? // Geochimica et Cosmochimica Acta, Abstr. – 1993. – V. 57. – P. 3295–3339.
15. Мельник И.А. Интенсивности процессов наложенного эпигенеза как индикаторы нефтенасыщенности песчаных коллекторов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2019. – Т. 330. – № 6. – С. 90–97.
16. Мельник И. А., Шарф И.В. Повышение ценности информации при интерпретации стандартных материалов геофизических исследований скважин // Научно-технический журнал «Нефтегазовое дело». – 2018. – Т. 16. – № 3. – С. 11–21. URL: <http://ngdelo.ru/files/ngdelo/2018/3/ngdelo-3-2018-p11-21.pdf> (дата обращения 10.09.2019).

17. Мельник И. А., Шарф И.В., Иванова М.П. Статистический параметр двойного электрического слоя как индикатор нефтенасыщенности нижнесреднеюрских отложений Томской области // Нефтяное хозяйство. – 2018. – № 10. – С. 24–26.
18. Мельник И.А. Определение интенсивности геохимических процессов по материалам геофизических исследований скважин. – Новосибирск: Сибирский научно-исследовательский институт геологии, геофизики и минерального сырья, 2016. – 146 с.
19. Редкоземельные элементы в баженовской свите Западно-Сибирского осадочного бассейна / Ю.Н. Занин, А.Г. Замирайлова, В.Г. Эдер, В.О. Красавчиков // Литосфера. – 2011. – № 6. – С. 38–54.
20. Сурков В.С., Жеро О.Г. Фундамент и развитие чехла Западно-Сибирской плиты. – М.: Недра, 1981. – 143 с.

Поступила 12.09.2019 г.

Информация об авторах

Мельник И.А., доктор геолого-минералогических наук, профессор, и.о. заведующего кафедрой – руководителя отделения нефтегазового дела Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Недоливко Н.М., кандидат геолого-минералогических наук, доцент отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

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

UDC 550.83+552.5+553.98

SECONDARY CARBONATES OF JURASSIC SAND DEPOSITS AS INDICATORS OF THE PALEOZOIC PRODUCTIVITY

Igor A. Melnik¹,
migranis@mail.ru

Natalya M. Nedolivko¹,
nedolivko@tpu.ru

Svetlana V. Zimina¹,
ziminasv@tpu.ru

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

This work is based on the concept of deep genesis of fluids, followed by subvertical migration (from the bottom up) through permeable zones and unloading in overlying reservoirs. Moreover, geochemical transformations of allochthonic minerals occur in the discharge zones and on the fluid migration routes. The intensities of secondary, superimposed-epigenetic formation of minerals depend on liquid physical and chemical properties and its flow velocity.

The aim of the article is to show the relation between the intensity of secondary carbonation of Jurassic sand deposits and the nature of saturation of the Paleozoic rocks.

The intensity of secondary carbonation was determined using advanced technology of statistical logging interpretation. The results of the intensities were compared with the results of lithologic-petrographic, mineralogical studies of the core-samples and with the results of the Paleozoic collectors tests.

The relevance of this research is associated with the opportunity to identify the location of oil and gas deposits in the bottom of layer based on the results of statistical interpretation of production logging data in Jurassic sediments, using the materials of the old Fund.

The object of the research is the Jurassic sand layers at the Gerasimovskoe field (Tomsk Region). When the intensity of Jurassic layer carbonation grows the probability of detection of oil-saturated deposits increases too. From the perspective of identifying the Paleozoic productive deposits, the authigenic siderite is the most informative carbon-bearing mineral in the Jurassic sediments.

Key words:

Well logging, the Paleozoic oil-and-gas content, secondary carbonates, fluid depth migration, Gerasimovskoe field.

REFERENCES

- Korobov A.D., Korobova L.A., Akhlestina E.F., Kolotukhin A.T., Mukhin V.M. Natural tectonic pump for hydrocarbons and secondary dolomitization – the result of hydrothermal processes in rift-induced sedimentary basin. *Izvestiya of Saratov University. Earth science*, 2015, vol. 15, Iss. 3, pp. 46–52. In Rus.
- Predtechenskaya E.A., Shiganova O.V., Fomichev A.S. Catagenetic and hydrochemical anomalies in lower-Middle Jurassic oil-bearing deposits of Western Siberia, as an indicator of fluid dynamics in disjunction zones. *Lithosphere*, 2009, no. 6, pp. 54–65. In Rus.
- Kamyushina E.E. Main reasons of carbonization area occurrence in layers of oil and gas bearing basins. *Moscow University Bulletin. Series 4. Geology*, 2012, no. 5, pp. 47–49. In Rus.
- Bazhenov V.A., Nedolivko N.M., Kazarbin V.V. Scattered mineralization in sedimentaries of Western Siberian plate. *Geology and geophysics*, 1993, vol. 34, no. 3, pp. 132–136. In Rus.
- Isaeva E.R., Voroshilov V.G., Timkin T.F., Mansour Ziiai. Geochemical criteria to identify reservoirs and to forecast their oil and gas content in terrigenous deposits in Pur-Tazovskoy oil-bearing field. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2018, vol. 329, no. 4, pp. 132–141. In Rus.
- Lasaga A.C. Chemical kinetics of water-rock interactions. *J. Geophys. Res.*, 1984, vol. 89, pp. 4009–4025.
- Duan S., Wojtanowicz A.K. Theoretical and experimental investigation of water in oil transverse dispersion in porous media. *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. Denver, Colorado, USA, 2008. pp. 1376–1401.
- Bailey N.J.L., Krouse H.R., Evans C.R., Rogers M.A. Alteration of crude oil by waters and bacteria; evidence from geochemical and isotope studies. *AAPG Bull.*, 1973, vol. 57, pp. 1276–1290.
- Velbel M.A. Influence of surface area, surface characteristics, and solution composition on feldspar weathering rates. *Symposium Series: Geochemical Processes at Mineral Surfaces*. Chicago, Illinois, 1986. No. 323, pp. 614–634.
- Worden R.H., Burley S.D. *Sandstone diagenesis. Recent and Ancient*. United States of America, Blackwell Publishing company, 2003. 647 p.
- Worden R.H., Morad S. *Clay mineral cements in sandstones*. United States of America, Blackwell Publ. company, 2003. 503 p.
- Bjorkum P.A., Gielsvik N. An isochemical model for formation of authigenic kaolinite, K-feldspar and illite in sediments. *J. Sedim Petrol.*, 1988, vol. 58, pp. 506–511.
- Shengkai D., Wojtanowicz A.K. Hydrodynamic transition zone at OWC in non-Darcy flow. *The second International Energy 2030 conference*. Abu Dhabi U.A.E., 2008. pp. 84–86.
- Helgeson H.C., Owens C.E., Shock E.L. Petroleum, oil field waters, and authigenic mineral assemblages: are they in metastable equilibrium in hydrocarbon reservoirs? *Geochimica et Cosmochimica Acta, Abstr.*, 1993, vol. 57, pp. 3295–3339.
- Melnik I.A. Intensities of superimposed epigenesis as an indicator of oil saturation in sandstone reservoirs. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2019, vol. 330, no. 6, pp. 90–97.
- Melnik I. A., Sharf I.V. Adding value to date when interpreting standard well logging measurements. *Neftgazovoye delo*, 2018, vol. 16, no. 3, pp. 11–21. In Rus.
- Melnik I.A., Sharf I.V., Ivanova M.P. Statistical parameter of the double electric layer as an indicator of oil-saturation of the Lower-Middle Jurassic formation (Tomsk region). *Neftyanoe hozyaistvo*, 2018, no. 10, pp. 24–26. In Rus.
- Melnik I.A. *Opreделение интенсивности геохимических процессов по материалам геофизических исследований скважин [Evaluating intensity of geochemical processes by well-logging data]*. Novosibirsk, Siberian Research Institute of Geology, Geophysics and Minerals Publ., 2016. 146 p.

19. Zanin Yu.N., Zamiraylova A.G., Eder V.G., Krasavchikov V.O. Rare-earth elements in the Bazhenov formation of the West-Siberian sedimentary basin. *Lithosphere*, 2011, no. 6, pp. 38–54. In Rus.
20. Surkov V.S., Zhero O.G. *Fundament i razvitie chekhla Zapadno-Sibirskoy plity* [Base and development of West Siberian plate]. Moscow, Nedra Publ., 1981. 143 p.

Received: 12 September 2019.

Information about the authors

Igor A. Melnik, Dr. Sc., professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Natalya M. Nedolivko, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Svetlana V. Zimina, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

УДК 556.531.4:550.84.094

УСЛОВИЯ ТРАНСФОРМАЦИИ КОММУНАЛЬНО-БЫТОВЫХ СТОЧНЫХ ВОД В БОЛОТНЫХ ЭКОСИСТЕМАХ (НА ПРИМЕРЕ ОБСКОГО БОЛОТА, ЗАПАДНАЯ СИБИРЬ)

Иванова Ирина Сергеевна¹,
IvanovaIS_1986@mail.ru

Корнеев Дмитрий Сергеевич⁴,
mitay2580@mail.ru

Савичев Олег Геннадьевич²,
OSavichev@mail.ru

Гусева Наталья Владимировна²,
gusevanv@tpu.ru

Солдатова Евгения Александровна³,
2a61@mail.ru

Смирнова Наталья Александровна²,
smirnova@hw.tpu.ru

Наливайко Нина Григорьевна²,
nng@tpu.ru

¹ Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 4.

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

³ Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Россия, 119991, г. Москва, ул. Косыгина, 19.

⁴ Югорский государственный университет, Россия, 628012, г. Ханты-Мансийск, ул. Чехова, 16.

Актуальность. Проблема охраны и использования болот является весьма актуальной во всем мире, в том числе в Западной Сибири, на территории которой добывается значительная часть углеводородного сырья в Российской Федерации, что сопровождается изменением окружающей среды, в том числе и болотных экосистем. В свою очередь, это определяет необходимость разработки методологии и технологий природоохранных мероприятий на болотах, подвергающихся антропогенному воздействию. В рамках такой методологии требуется достоверная оценка изменений состояния болотной экосистемы под влиянием поступления веществ антропогенного происхождения.

Цель: анализ и обоснование условий трансформации коммунально-бытовых сточных вод в низинном болоте на примере типичного для Западной Сибири евтрофного Обского болота.

Методы. Химический и микробиологический составы вод и торфов исследовались в Проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии (ТПУ), зарегистрированной в Системе аналитических лабораторий Госстандарта России. Для проведения полного химического анализа использовались традиционные методы. Микробиологический анализ производили после отбора проб, как правило, в течение суток. Доставка проб в лабораторию осуществлялась в сумке-холодильнике. Для выявления микроорганизмов использовали жидкие и твердые селективные питательные среды. Микрокомпонентный состав определялся при помощи масс-спектрометрического метода с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS). Структурно-групповой состав растворенных органических веществ изучался методом хромато-масс-спектрометрии в лаборатории разработки месторождений нефти и газа (ТПУ). Для изучения гидрогеохимических процессов применялись статистические методы и математическое моделирование.

Результаты и выводы. Установлено, что болотные воды относительно ПДК характеризуются повышенными содержаниями органических веществ, продуктов их трансформации, а также некоторых химических элементов, с которыми органические вещества способны образовывать комплексы. Среди растворенных органических соединений в болотных водах доминируют сложные эфиры, карбоновые кислоты, которые способствуют не только накоплению некоторых элементов (Ni, Ba) в водах, но и развитию микроорганизмов. Показано, что накопление веществ, поступающих с коммунально-бытовыми сточными водами с. Мельниково, происходит в основном на границе деятельного и инертного горизонтов торфяной залежи. Показано, что сброс коммунально-бытовых сточных вод в болото (с. Мельниково) не приводит к существенному изменению химического состава болотных вод, а антропогенное воздействие лимитируется микробиологическими и геохимическими условиями в болоте. На основе полученных данных предложено скорректировать природоохранные мероприятия, ограничивающие рост заболоченности территории за счет увеличения лесных угодий вследствие осушительных мелиораций и дополнительного внесения соединений азота и кальция, входящих в состав сточных вод жилищно-коммунального хозяйства и нефтегазодобывающего комплекса.

Ключевые слова:

Сточные воды, химический состав, разработка методологии и технологий, самоочищение коммунально-бытовых сточных вод, Обское низинное болото.

Введение

Проблема охраны и использования болот является весьма актуальной во всем мире в целом и в Западной Сибири в частности. Причем в последнем случае имеется ярко выраженная специфика. Во многих регионах мира наблюдается деградация болот (вследствие изменений климата, добычи торфа, мелиорации и последующего освоения осушенных территорий [1–4]), а в Западной Сибири – прогрессирующее заболачивание (вертикальный прирост до 1,8 мм/год, в среднем – около 1 мм/год) на фоне повышения уровней подземных вод (уменьшения глубины залегания) и техногенного подтопления в процессе функционирования нефтегазового комплекса [5–11].

Соответственно, возникают специфические для Западной Сибири требования к охране и использованию болот, обусловленные тем, что хозяйственная деятельность, во-первых, не может быть остановлена, но должна учитывать региональные природные условия, а во-вторых, часто приводит не к деградации, а (в условиях слабой дренированности и избыточного увлажнения) к расширению болот [12, 13]. В свою очередь, это определяет необходимость разработки методологии и технологий природоохранных мероприятий на болотах, на территории которых проводится добыча нефти и газа, размещение амбаров отходов бурения, прочих производственных объектов, включая дороги и трубопроводы. В рамках такой методологии требуется достоверная оценка изменений состояния болотной экосистемы под влиянием поступления веществ антропогенного происхождения [14].

Далее используется термин «загрязняющие вещества», но при этом полагается, что «загрязняющими веществами» некорректно называть вещества по признаку одного лишь присутствия в водных объектах в концентрациях, превышающих предельно допустимые значения (ПДК), установленные в Российской Федерации или где-либо еще. Для признания этих веществ «загрязняющими» необходимо доказать, что их нахождение в водах обусловлено влиянием именно хозяйственной деятельности (с учетом требований [15]), что в условиях методической неопределенности в ряде случаев приводит к признанию «антропогенным» любое воздействие, приводящее к превышению ПДК. Однако методика определения последних предполагает вполне определенные лабораторные условия, очень часто сильно отличающиеся от состояний, наблюдаемых вне участков явно антропогенного воздействия. В результате возникает неопределенность оценки генезиса веществ в водном объекте и, следовательно, разработки мероприятий по их охране.

Особенно остро данный вопрос стоит в случае торфяных болот, поскольку торф – органическая горная порода, сформировавшаяся в результате отмирания и неполного распада болотных растений в условиях избыточного увлажнения при недостатке кислорода [16], – является источником поступления в реки, озера и грунтовые воды большого количества органических веществ, продуктов их трансформации и соединений с металлами. По этой причине в болотных экосистемах (без их ликвидации) невозможно

добиться выполнения нормативов качества, установленных для прочих водных объектов, и, следовательно, гораздо сложнее спланировать природоохранные мероприятия и оценить их эффективность.

С учетом этого в Томском политехническом университете (ТПУ) в течение более чем двух десятилетий проводится исследование влияния антропогенных факторов на эколого-геохимическое состояние болотных вод и торфов с целью разработки научных основ мелиорации и рекультивации болот Западной Сибири. Ниже (в развитие работы [17]) представлены результаты одного из этапов этого исследования, в рамках которого были рассмотрены условия трансформации коммунально-бытовых сточных вод в низинном болоте. Соответственно, основной упор был сделан на анализ ранее недостаточно изученных аспектов изменения в загрязненных болотных водах микрофлоры, неорганических и, особенно, растворенных органических микропримесей. Основные сведения о химическом составе болотных вод и торфов Обского болота приведены в [17–19], а дополнительные сведения о составе торфов и общем состоянии болот рассматриваемой территории – в [13, 14, 20–22].

Объект и методика исследования

В качестве объекта исследования выбраны участки долинного евтрофного Обского болота, расположенного в Томской области в левобережной части долины реки Обь общей длиной около 104 км, шириной 1,5–7,0 км и мощностью торфяной залежи в среднем около 3,2 м. Торфа низинные, со степенью разложения 34 % и зольностью 28–29 %. Более подробная информация об Обском болоте приведена в [17–19]. Один из участков (в с. Мельниково – административном центре Шегарского района Томской области) рассматривается как антропогенно нарушенный, а другой (у с. Нашеково, расположенного южнее с. Мельниково и выше по уклону реки Обь) – как фоновый. Преобладающий тип биогеоценоза на обоих участках – березово-тростниковый. Наблюдения за химическим составом болотных и сточных вод проводились в ТПУ и компании «Томскгеомониторинг» под руководством и/или при непосредственном участии авторов в 2002, 2003, 2004, 2012, 2013, 2018 гг., но наиболее полные данные о пространственном изменении гидрогеохимических показателей получены в 2012 и 2018 гг. В пределах нарушенного участка выделены створы (перпендикулярно суходолу) собственно выпуска сточных вод жилищно-коммунального хозяйства с. Мельниково (в табл. 2 обозначен индексом «I») и в 50 м выше дороги с. Мельниково – с. Старая Шегарка (II). На фоновом участке в 2012 г. отбор проб проводился в черте с. Нашеково (III), а в 2018 г. – в 5 км южнее (IV).

Методика исследования включала в себя:

- 1) отбор (в ноябре 2018 г.) и анализ проб болотной воды и торфов Обского болота у сел Нашеково и Мельниково, включая определение химического (с использованием масс-спектрометрического метода с индуктивно связанной плазмой) и микро-

биологического состава; местоположение пунктов отбора проб показано на рис. 1 (более подробная информация в [17]); методика отбора и анализа проб идентична методике, изложенной в [20], микробиологические исследования выполнены по методикам, изложенным в [23, 24], методика изучения растворенных органических соединений изложена в [25–28]. Данная методика предназначена для обзорного определения растворенных органических соединений (исключая фульво- и гуминовые кислоты) и основана на получении хлороформных концентратов трехступенчатой экстракцией хлороформом при значениях pH 2, 7, 11, которые далее были изучены методом хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) [29–31].

- 2) обобщение и анализ данных, полученных в 2018 г. и ранее, в том числе и анализ изменений химического состава болотных вод по мере удаления от суходола и выпуска сточных вод, а в районе села с. Мельниково – изменения состава кислотных вытяжек из торфов в вертикальном разрезе болота;
- 3) оценку насыщенности болотных вод относительно ряда минералов и органоминеральных соединений на основе расчета индексов насыщения SI (1), по методике, описанной в предыдущих работах авторов:

$$SI = \lg PA - \lg K_{neq}, \quad (1)$$

где PA – произведение активностей группы веществ; K_{neq} – константа неустойчивости. Перечень изученных химических реакций приведен в табл. 1.

Исследование полученных данных включало процедуры корреляционного и регрессионного анализа при уровне значимости 5 % и соблюдении условий

$|s| > 2 \cdot \delta_s$ и $|r| > 0,7$ [32], где s и δ_s – статистика (коэффициент корреляции r или регрессии $k_{r,j}$) и погрешность ее определения; погрешность определения коэффициента корреляции δ_r оценена по уравнению (2):

$$\delta_r \approx \frac{1-r^2}{\sqrt{N-2}}, \quad (2)$$

где N – объем выборки.

Результаты исследования и их обсуждение

Воды Обского болота на фоновом участке у с. Нашеково характеризуются средними значениями pH $7,58 \pm 0,09$ и суммы главных ионов $\Sigma_{гп}$ $559,4 \pm 14,3$ мг/дм³ (в расчете $\Sigma_{гп}$ использовались концентрации Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^-), повышенными относительно ПДК содержаниями NH_4^+ ($2,57 \pm 2,48$ мг/дм³) и достаточно высокими (по сравнению с реками региона) содержаниями органических веществ (например, фульвокислот, обнаруженных в ноябре 2012 г. в количестве $20,70$ мг/дм³ [17, 19]). В районе с. Мельниково на границе суходола и болота в течение ряда десятилетий производится сброс коммунально-бытовых сточных вод (сухой остаток $646-1226$ мг/дм³; определение концентраций Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , HCO_3^- , CO_3^{2-} не проводилось, но возможно использование приближенного соотношения [сухой остаток]/ $\Sigma_{гп} \approx 0,8$), что привело к последовательному уменьшению при удалении от выпуска стоков суммы главных ионов $\Sigma_{гп}$: участок $0...100$ м – $1249,0 \pm 166,3$ мг/дм³; участок $101...250$ м – $1120,1 \pm 139,7$ мг/дм³; участок $251...700$ м – $1095,0 \pm 105,5$ мг/дм³.

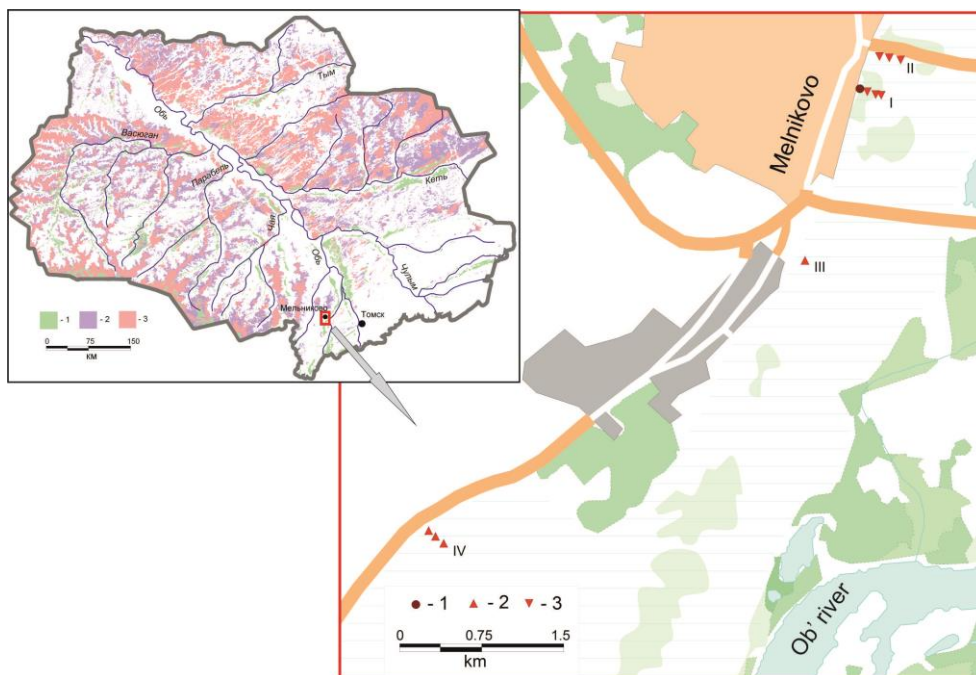


Рис. 1. Схема размещения пунктов наблюдений за химическим составом вод Обского болота у с. Мельниково: 1 – сточные воды МУП «Комхоз» с. Мельниково; 2 – фоновый участок; 3 – участок загрязнённого болота
Fig. 1. Scheme of sampling points location in the Obskoe bog near Melnikovo: 1 – wastewater; 2 – points characterizing geochemical background (natural territory); 3 – polluted area of the bog (anthropogenic territory)

Таблица 1. Перечень изученных реакций и статистически значимые коэффициенты корреляции между суммой главных ионов и значениями индексов насыщения

Table 1. List of studied reactions and statistically significant correlation coefficients between the sum of the main ions and the saturation indices

№	Реакция/Reaction	$r(\Sigma_{гг})$	$r(\text{Ca}^{2+})$	$r(\text{Mg}^{2+})$	$r(\text{Na}^+)$	$r(\text{K}^+)$	$r(\text{HCO}_3^-)$	$r(\text{Cl}^-)$	$r(\text{SO}_4^{2-})$	$r(\text{Si})$	$r(\text{ПЮ})$
1	$\text{CaCO}_3^{\text{calcite}} = \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	0,63	–	–	0,56	0,63	0,63	0,63	0,63	–	–
2	$\text{CaCO}_3^{\text{calcite}} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{2+} + 2 \cdot \text{HCO}_3^-$	–0,60	0,49	–0,53	–0,56	–0,57	–0,57	–0,57	–0,57	–	–
3	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2^{\text{dolomite}} = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + 2 \cdot \text{CO}_3^{2-}$	0,77	–	0,63	0,72	0,76	0,76	0,76	0,76	0,48	–
4	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2^{\text{dolomite}} + 2 \cdot \text{CO}_2 + 2 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + 4 \cdot \text{HCO}_3^-$	–0,54	–	–	–0,49	–0,51	–0,51	–0,51	–0,51	–	–
5	$\text{Ca}(\text{ГК}) = \text{Ca}^{2+} + \text{ГК}$	–0,85	0,93	–0,67	–0,86	–0,84	–0,84	–0,84	–0,84	–0,87	–0,80
6	$\text{SiO}_2^{\text{quartz}} + 2 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{SiO}_4^0$	0,90	–0,73	0,76	0,94	0,90	0,90	0,90	0,90	0,99	0,71
7	$2 \cdot \text{NaAlSi}_3\text{O}_8^{\text{albite}} + 11 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2 \cdot \text{CO}_2 = \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 2 \cdot \text{H}_2\text{O}^{\text{kaolinite}} + 2 \cdot \text{Na}^+ + 2 \cdot \text{HCO}_3^- + 4 \cdot \text{H}_4\text{SiO}_4^0$	0,51	–	–	0,59	0,52	0,52	0,52	0,52	0,65	–
8	$3 \cdot \text{KAlSi}_3\text{O}_8^{\text{microcline}} + 2 \cdot \text{H}^+ + 12 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}\text{OH}_2^{\text{muscovite}} + 2 \cdot \text{K}^+ + 6 \cdot \text{H}_4\text{SiO}_4^0$	0,93	–0,68	0,78	0,96	0,94	0,94	0,94	0,94	0,94	0,67
9	$2 \cdot \text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}\text{OH}_2^{\text{muscovite}} + 2 \cdot \text{H}^+ + 3 \cdot \text{H}_2\text{O} = 3 \cdot \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 2 \cdot \text{H}_2\text{O}^{\text{kaolinite}} + 2 \cdot \text{K}^+$	0,86	–0,56	0,74	0,88	0,88	0,88	0,88	0,88	0,78	0,55
10	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8^{\text{anortite}} + 2 \cdot \text{H}^+ + 6 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \cdot \text{H}_2\text{O}^{\text{gibbsite}} + 2 \cdot \text{H}_4\text{SiO}_4^0 + \text{Ca}^{2+}$	0,61	–	0,55	0,64	0,64	0,64	0,64	0,64	0,58	–
11	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8^{\text{anortite}} + 2 \cdot \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 2 \cdot \text{H}_2\text{O}^{\text{kaolinite}} + \text{Ca}^{2+}$	–0,67	0,51	–0,57	–0,63	–0,64	–0,64	–0,64	–0,64	–0,53	–

Примечание: * коэффициент корреляции r принимается значимым при условии $|r| \geq 2 \cdot \delta_r$; “–” – ниже уровня значимости.

Note: * correlation coefficient r is accepted as significant for condition $|r| \geq 2 \cdot \delta_r$; “–” is lower than a significance value.

При этом необходимо отметить, что, во-первых, в присуходольной части болота в ряде случаев были установлены концентрации ряда веществ больше, чем в сточных водах на момент опробования, что может объясняться как их накоплением и неполной последующей трансформацией, так и интенсификацией биохимических процессов в болотной экосистеме в результате поступления соединений азота. Во-вторых, концентрации ряда веществ и микроорганизмов в болотных водах на участках поступления стоков с. Мельниково меньше или примерно равны соответствующим показателям фонового участка Обского болота в районе с. Нащёково (табл. 2, 3). В частности, наиболее высокая концентрация ртути ($3,256 \text{ мкг/дм}^3$) в ноябре 2018 г. отмечена у с. Нащёково, в 100 м от суходола, а уже через 70 м снизилась до $0,025 \text{ мкг/дм}^3$, что примерно сопоставимо с содержанием на загрязненном участке у с. Мельниково (табл. 3). Наиболее вероятное объяснение этого факта заключается в формировании геохимического барьера при смешении болотных и подземных вод в зоне разгрузки последних на границе болота. Описание соответствующего механизма изложено в [33].

Общим и для нарушенного, и для фонового участков является, прежде всего, наличие значительного количества органических веществ, в составе которых, как и в болотах других районов Западной Сибири [34–38], присутствуют алканы и циклоалканы, ароматические углеводороды с различным числом циклов, а также органические соединения, имеющие в своей структуре кислородсодержащие функциональные группы (спирты, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты, сложные эфиры). Кроме того, в болотных водах обнаружены соединения, содержащие атомы азота – амины и амиды. Среди идентифицированных органических компонентов в загрязненных болотных водах наиболее

высокими концентрациями характеризуются сложные эфиры, карбоновые кислоты, спирты, амиды и амины.

Уровень содержания алканов, которые обычно присутствуют в нефтесодержащих стоках, на фоновом участке был несколько выше, чем на нарушенном участке в с. Мельниково (табл. 3). Содержание n -алканов, среди которых идентифицированы как низкомолекулярные гомологи C_{16} – C_{24} , характерные в основном для бактериальной продукции [39–45], так и высокомолекулярные компоненты n - C_{27} и n - C_{29} , характерные для многих наземных растений, включая древесные разновидности [41, 46–48], в водах нарушенного участка составляет около 3 %. В водах фонового участка (с. Нащёково) содержание n -алканов, среди которых доминируют низкомолекулярные гомологи (до C_{21}), характерные для бактерий, сине-зеленых водорослей и фитопланктона [47, 49, 50], несколько выше и может достигать 9 %. Среди углеводородов n -алканы являются наименее устойчивыми к биохимическому окислению, о чем свидетельствует прямая зависимость их содержания и количества нефтеокисляющих бактерий в водах (табл. 3) [51, 52].

Эфиры и карбоновые кислоты, обнаруженные в болотных водах, являются результатом жизнедеятельности растительности и микроорганизмов. Высокие концентрации данных соединений в воде связаны со сбросом в водные объекты сточных вод предприятий пищевой промышленности, а также хозяйственно-бытовых сточных вод, что является характерным для нарушенного участка. Следует отметить, что сложные эфиры и карбоновые кислоты могут находиться в природных водах не только в коллоидной и растворенной формах, а также могут быть сорбированы взвешенными веществами и донными отложениями. Накопление в водных объектах в повышенных концентрациях карбоновых кислот и сложных эфиров способствует развитию микрофлоры [53]. Содержа-

ние эфиров, представленных главным образом сложными эфирами бензойной и гексадекановой кислот, в водах нарушенного участка составляет 34 %, при приближении к суходолу их содержание увеличивается до 40 %. В болотных водах фонового участка содержание эфиров увеличивается с 25 до 41 % по

мере приближения к суходолу. Содержание карбоновых кислот, представленных главным образом пальмитиновой и стеариновой кислотами, в водах нарушенного участка составляет около 22–24 %, в водах фонового участка их содержание, по мере удаления от суходола, возрастает с 22 до 30 %.

Таблица 2. Макрокомпонентный состав вод Обского болота в 2012 и 2018 гг. (мг/дм³) и расчетные значения индексов насыщения SI

Table 2. Macrocomponent composition of waters of Obskoe bog in 2012 and 2018 (mg/dm³) and calculated values of the saturation indices SI

Показатель Indicator	Створ/Discharge point												
	Фоновый участок Natural territory	Антропогенный участок Anthropogenic territory						Фоновый участок Natural territory			Антропогенный участок Anthropogenic territory		
	III	I	I	I	I	II	II	II	IV	IV	IV	II	II
L, м	90	0	110	220	300	120	200	300	100	170	210	200	650
Дата отбора Sampling date	12.11.12						26.11.18						
pH	7,30	7,54	7,48	7,68	7,63	7,40	7,70	7,60	7,64	7,70	7,68	7,80	7,53
$\Sigma_{гн}$ $\Sigma_{ми}$	580,8	1417,8	1425,2	1461,8	1477,4	1486,4	1361,4	1102,9	585,9	543,6	527,2	1006,0	878,9
Ca ²⁺	108,2	80,0	76,0	102,0	104,0	90,1	106,4	122,8	189,9	112,9	125,2	99,7	113,5
Mg ²⁺	21,2	26,8	26,8	25,6	24,4	26,1	29,9	32,3	14,5	19,1	20,3	26,0	25,2
Na ⁺	11,1	218,0	237,0	217,7	215,7	244,8	219,6	152,6	6,7	8,1	8,3	139,5	119,5
K ⁺	1,6	21,1	21,1	21,1	25,8	23,6	21,0	12,8	1,6	2,4	4,1	11,8	9,2
HCO ₃ ⁻	433,1	918,7	854,0	888,2	950,4	927,2	793,0	622,2	372,0	398,0	368,0	607,0	510,0
Cl ⁻	3,5	142,0	159,8	156,2	149,1	166,9	177,5	150,9	0,4	0,5	0,2	109,6	100,3
SO ₄ ²⁻	2,1	11,2	50,5	51,0	8,0	7,7	14,0	9,3	0,1	0,1	0,1	11,9	0,1
NO ₃ ⁻	1,72	0,41	0,40	0,26	0,29	0,30	0,20	3,67	0,32	0,31	0,14	0,38	0,36
NO ₂ ⁻	0,00	0,01	0,00	0,06	0,06	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
NH ₄ ⁺	10,00	78,13	62,40	46,80	63,18	74,00	37,00	1,05	0,07	0,14	0,07	3,06	0,30
Si	8,17	23,45	20,97	16,69	18,79	21,54	18,59	13,33	6,29	7,10	8,85	13,02	18,62
Fe	1,13	2,89	0,650	8,720	2,010	0,620	5,780	0,270	0,530	0,770	0,440	2,930	2,010
ПО/PO	1,92	31,30	34,40	17,60	16,70	12,56	8,48	4,88	1,09	5,50	8,60	5,60	8,80
ФК/FA	20,79	38,65	73,26	10,95	28,97	28,80	17,78	5,02	–	–	–	–	–
ГК/HA	0,34	6,99	9,37	0,34	0,02	2,19	0,54	0,17	–	–	–	–	–
Нефтепродукты Petroleum products	0,028	3,080	2,950	1,280	0,330	0,080	0,032	0,014	–	–	–	–	–
Номер реакции (табл. 1) Number of reaction (table 1)	Индексы насыщения SI Saturation indices SI												
1	0,10	0,35	0,24	0,57	0,56	0,26	0,58	0,50	0,20	–0,03	0,12	0,19	–0,39
2	0,25	0,86	0,73	0,75	0,91	0,45	0,57	0,67	2,13	2,01	1,97	2,22	2,14
3	0,54	1,28	1,09	1,59	1,56	1,04	1,67	1,47	0,32	0,20	0,49	0,84	–0,38
4	0,84	2,31	2,06	1,96	2,25	1,42	1,64	1,81	4,18	4,29	4,19	4,90	4,68
5	1,18	0,94	0,92	1,04	1,05	0,99	1,08	1,18	–	–	–	–	–
6	0,53	0,99	0,94	0,84	0,89	0,95	0,89	0,74	0,42	0,47	0,56	0,73	0,89
7	–9,67	–4,20	–4,50	–5,19	–4,76	–5,19	–5,34	–6,01	–7,15	–6,68	–6,36	–2,86	–2,50
8	–22,07	–16,64	–17,05	–17,26	–16,87	–17,04	–16,94	–18,42	–22,10	–21,30	–20,30	–18,17	–17,97
9	–0,84	1,83	1,71	2,11	2,19	1,65	2,15	1,53	–0,18	0,31	0,73	1,87	1,12
10	–4,76	–3,61	–3,84	–3,52	–3,51	–3,91	–3,36	–3,74	–4,07	–4,06	–3,87	–3,45	–3,61
11	–21,82	–20,11	–20,50	–20,68	–20,21	–21,89	–21,30	–20,69	–14,48	–14,72	–14,80	–14,30	–14,46

Примечание: I – створ выпуска сточных вод с. Мельниково; II – створ вдоль дороги с. Мельниково – с. Старая Шегарка (ниже по уклону рельефа от выпуска I); III – створ в черте с. Нащечково; IV – створ в 4 км южнее с. Нащечково; L – расстояние от суходола, м; $\Sigma_{гн}$ – сумма главных ионов; ПО – перманганатная окисляемость; ФК и ГК – фульво- и гуминовые кислоты; SI – индекс насыщения по реакциям, номера которых приведены в табл. 1.

Note: I – wastewater discharge point in Melnikovo; II – discharge point along the Melnikovo road – village Staraya Shegarka (lower by relief slope from discharge point I); III – discharge point in Nashchekovo; IV – discharge point, 4 km to the south of Nashchekovo; L – distance from dry valley, m; $\Sigma_{гн}$ – sum of the main ions; PO – permanganate oxidability; FA and HA – fulvic and humic acids; SI – saturation index by reactions, numbers of which are given in table 1.

Таблица 3. Химический состав вод Обского болота (дата отбора проб 26.11.2018 г.).

Table 3. Chemical composition of the waters of Obskoe bog (date of sampling 26.11.2018).

Показатель Indicator	Единицы измерения Units of measure	Створ/Discharge point				
		IV	IV	IV	II	II
<i>L</i>	м/м	100	170	210	200	650
Широта/Latitude	°	56,515	56,515	56,514	56,552	56,551
Долгота/Longitude	°	84,026	84,027	84,027	84,103	84,110
Температура воды/Water temperature	°С	0,3	0,5	0,3	0,5	0,1
pH	единицы pH/measure pH	7,64	7,70	7,68	7,80	7,53
УЭП/Conductivity	мкС/см/μS/cm	442	462	456	1036	893
$N_{неорг}/N_{inorganic}$	мг/дм ³ mg/dm ³	0,125	0,179	0,089	2,462	0,315
Фосфаты/Phosphates		0,076	0,060	0,170	0,150	0,140
F ⁻		0,36	0,38	0,32	0,20	0,22
Микроэлементный состав/Trace elements						
Li	мкг/дм ³ μg/dm ³	3,94	5,24	4,84	6,40	5,47
B		54,7	50,6	64,5	59,5	74,3
Al		170,6	36,1	63,2	2,1	83,2
Sc		0,90	0,83	1,08	1,16	2,11
Ti		8,63	2,22	4,83	4,73	20,23
V		0,68	0,25	0,39	0,14	1,27
Cr		3,73	2,93	3,35	4,35	4,35
Mn		1511,3	474,2	784,9	307,0	988,1
Co		1,28	0,28	0,48	0,44	1,55
Ni		1,74	0,40	0,36	3,83	5,83
Cu		1,19	0,48	0,75	0,23	1,10
Zn		17,36	8,77	12,61	1,00	9,79
Ga		0,11	0,03	0,06	0,01	0,09
Ge		0,03	0,01	0,02	0,01	0,07
As		40,52	5,41	21,42	22,21	242,77
Se		0,10	0,16	0,22	0,58	0,66
Br		12,21	7,61	5,60	207,38	196,14
Rb		1,02	0,73	1,57	6,10	3,27
Sr		880,0	638,9	715,5	756,0	977,8
Y		0,356	0,076	0,123	0,018	0,460
Zr		0,081	0,029	0,039	0,024	0,236
Nb		0,004	0,000	0,000	0,004	0,014
Mo		0,432	0,114	0,018	0,015	0,074
Ru		0,003	0,001	0,004	0,001	0,007
Rh		0,020	0,014	0,018	0,018	0,021
Ag		0,003	0,003	0,000	0,002	0,004
Cd		0,100	0,045	0,043	0,005	0,039
Sn		0,027	0,025	0,008	0,018	0,126
Sb		0,034	0,024	0,023	0,045	0,054
Te		0,011	0,013	0,006	0,006	0,014
I		10,0	3,4	6,8	16,1	31,5
Cs		0,008	0,003	0,015	0,005	0,007
Ba		168,9	84,8	217,9	136,9	484,4
Lu		0,004	0,001	0,002	<0,001	0,004
Hf		0,005	<0,001	0,002	0,003	0,008
Ta		0,013	0,007	0,005	0,024	0,007
W		0,009	0,003	0,005	0,006	0,014
Au		0,003	<0,001	0,003	0,003	0,003
Hg		3,256	<0,050	<0,050	0,038	<0,050
Pb		2,869	1,338	1,792	0,064	2,357
La		0,396	0,084	0,123	0,011	0,332
Ce	0,795	0,159	0,253	0,018	0,716	
Pr	0,099	0,020	0,031	0,002	0,081	
Nd	0,382	0,071	0,117	0,006	0,346	
Sm	0,093	0,018	0,029	0,004	0,078	
Eu	0,065	0,028	0,070	0,035	0,138	
Gd	0,089	0,017	0,029	0,012	0,091	
Yb	0,022	0,003	0,007	0,001	0,028	
Th	0,029	0,013	0,007	0,004	0,036	
U	0,029	0,059	0,017	0,004	0,042	
БО/COD	мгО ₂ /дм ³ /mgO ₂ /dm ³	10,00	11,40	5,80	23,30	24,60
Органические соединения/Organic compounds						
Алканы/Alkanes	%	8,45	9,51	4,44	2,60	2,65
Циклоалканы/Cycloalkanes		2,28	0,24	1,48	0,00	0,52
Ароматические углеводороды/Aromatic hydrocarbons		0,61	1,20	4,11	0,00	0,00
Спирты/Alcohols		9,43	18,28	16,37	14,61	10,55

Окончание табл. 3

Table 3

Показатель Indicator	Единицы измерения Units of measure	Створ/Discharge point				
		IV	IV	IV	II	II
Альдегиды/Aldehydes		0,13	2,98	0,09	0,00	0,36
Кетоны/Ketones		3,34	5,92	3,59	2,91	0,55
Карбоновые кислоты/Carboxylic acids		21,62	29,57	30,14	24,39	22,46
Эфиры/Esters		41,70	32,30	25,07	40,36	34,42
Амиды/Amides		0,54	0,00	14,72	14,67	14,56
Амины/Amines		11,91	0,00	0,00	0,47	13,93
Микробиологический состав/Microbiological composition						
олиготрофные/oligotrophic	кЛ/мл cell/mL	9800	11620	13750	12350	3880
олигонитрофилы/oligonitrophilic		3600	2320	2200	4150	5190
нефтеокисляющие/oil-oxidizing		5640	8200	2470	830	1160
азотфиксирующие/nitrogen-fixing		4600	2200	2400	1260	1800
уробактерии/urobacteria		3520	9280	2000	2400	1260
аммонифицирующие/ammonifying		102	102	101	103	102
тионовые/thionobacteria		20120	8650	22850	14720	4230
сульфатовосстанавливающие/sulphate reducing		10000	1000	0	10000	1000
железобактерии гетеротрофные/heterotrophic iron-oxidizing		2540	2400	37600	840	4700
образующие гидроксиды железа/hydroxide-forming		2500	2090	1300	120	0
окисляющие соединения Mn/manganese-oxidizing		460	50	0	0	0

Примечание: номера створов соответствуют табл. 2; L – расстояние от суходола; УЭП – удельная электропроводность; $N_{неорг.}$ – азот NO_3^- , NO_2^- и NH_4^+ ; БО – бихроматная окисляемость.

Note: the numbers of discharge point correspond to table 2; L – distance from dry valley, m; Conductivity – electrical conductivity; $N_{inorganic}$ – nitrogen NO_3^- , NO_2^- and NH_4^+ ; COD – chemical oxygen demand.

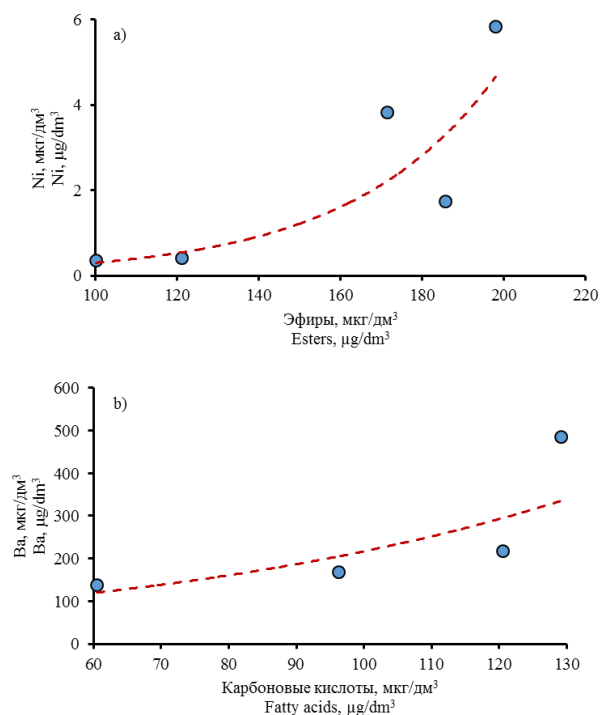


Рис. 2. Соотношение концентраций Ni и эфиров (a), Ba и карбоновых кислот (b) в водах Обского болота в ноябре 2018 г.

Fig. 2. Ratio of concentrations of Ni and ethers (a), Ba and fatty acids (b) in waters of the Obskoe bog in November 2018

Вопрос взаимосвязи содержания микроэлементов и растворенного органического вещества, представляющего сложную смесь соединений ациклического и циклического строения, остается до сих пор мало изученным. Для установления роли отдельных групп органических соединений в процессах миграции и

накопления микроэлементов в водах проведена оценка зависимости содержаний кислородорганических соединений и некоторых микроэлементов в исследуемых объектах (рис. 2, a, б). Полученные результаты свидетельствуют об устойчивой тенденции к возрастанию концентраций Ni и Ba с увеличением содержания сложных эфиров и карбоновых кислот соответственно в болотных водах как нарушенного, так и фонового участков. Таким образом, приведенные данные позволяют предположить, что кислородсодержащие органические соединения способствуют накоплению микроэлементов в водах независимо от степени антропогенного воздействия на них.

Для болотных вод с разной степенью антропогенного воздействия характерны примерно одинаковые содержания олиготрофных, аммонифицирующих, тионовых и сульфатовосстанавливающих бактерий (табл. 3), причем концентрации олиготрофных и аммонифицирующих микроорганизмов в болотных водах были во всех случаях существенно ниже, чем в среднем в речных водах в бассейне Средней Оби, а концентрации бактерий цикла серы – многократно меньше. Заметное увеличение в водах нарушенного участка отмечено только для олигонитрофилов – бактерий, приспособленных к среде с весьма низким содержанием легкоусвояемых органических веществ, но с относительно повышенным содержанием соединений азота.

Еще одной общей закономерностью является насыщенность болотных вод относительно первичных алюмосиликатов, пересыщение относительно карбонатов, гуматов кальция и кварца и колебания величины SI для реакций трансформаций слюды в глинистые минералы от недонасыщенности относительно микроклина на фоновом участке до пересыщения при максимальном приближении к выпуску

сточных вод (табл. 2). Значения индексов насыщения относительно некоторых минералов изменяются пропорционально изменениям содержаний микрофлоры, причем эта связь в ряде случаев нелинейная. Например, насыщение относительно кальцита в отсутствие растворенного углекислого газа возрастает от $-0,39$ до $0,20$ при увеличении концентраций тионовых бактерий примерно до 20 тыс. кл/мл, а потом при дальнейшем увеличении последних снижается до $0,12$ (рис. 3). Статистически значимая связь степени насыщения болотных вод наблюдается и с содержаниями главных ионов (табл. 1), причем сумма главных ионов в болотных водах удовлетворительно определяется влиянием реакций растворения – осаждения карбонатных минералов и кварца, широко представленных в составе минеральных включений в торфа низинных болот Томской области [54]:

$$\Sigma_{\text{ги}} = (277,15 \pm 60,01) \cdot SI(3) + (1093,67 \pm 83,44) \cdot SI(6),$$

где $SI(3)$ и $SI(6)$ – индексы насыщения, соответствующие номерам реакций в табл. 1; квадрат корреляционного отношения $R^2=0,93$.

Дополнительно к изучению изменений химического состава болотных вод деятельного горизонта торфяной залежи по мере удаления от суходола и выпуска сточных вод (также на границе болота и суходола) было выполнено определение состава водных и кислотных вытяжек из торфов до глубины 3 м от поверхности болота в пункте, расположенном в 200 м от суходола в створе II (табл. 3). В результате был подтвержден полученный ранее [33] вывод о наличии геохимического барьера примерно на границе деятельного и инертного горизонтов (рис. 4). Миграция загрязняющих веществ ниже 1 м от поверхности болота, безусловно, возможна, но ее масштаб сопоставим с переносом в деятельном горизонте по линиям стока.

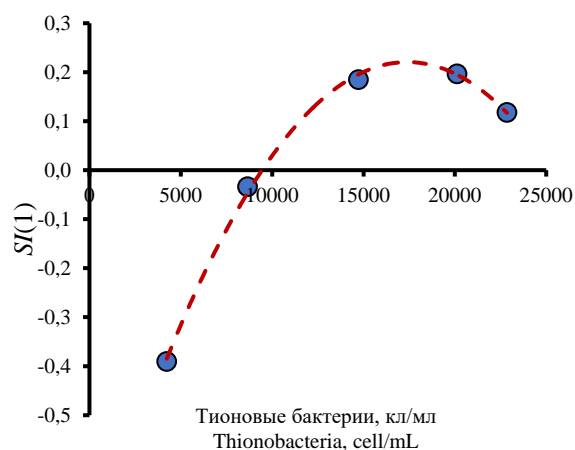


Рис. 3. Соотношение индексов насыщения относительно кальцита (реакция 1 в табл. 1) и содержаний тионовых бактерий в водах Обского болота в ноябре 2018 г.

Fig. 3. Ratio of saturation indices relative to calcite (reaction 1 in Table 1) and contents of thionobacteria in waters of the Obskoe bog in November 2018

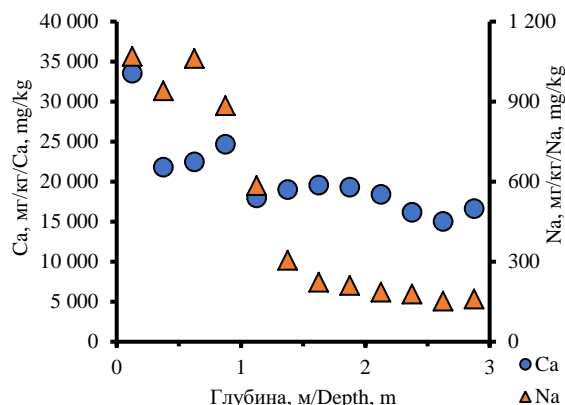


Рис. 4. Изменение по глубине торфяной залежи Обского болота концентраций Ca и Na в кислотных вытяжках из торфов (пункт в 200 м от суходола в створе II, табл. 2) в ноябре 2018 г.

Fig. 4. Change of Ca and Na concentrations in depth of the peat deposit of the Obskoe bog in acid extracts from peats (point 200 m from dry valley in discharge point II, table 2) in November 2018

Закключение

В результате проведенных исследований установлено:

- 1) в водах низинного болота, независимо от степени антропогенного воздействия, наблюдается превышение нормативов качества хозяйственно-питьевого и рыбохозяйственного водопользования по содержанию органических веществ (по бихроматной и перманганатной окисляемости, концентрациям конкретных органических веществ), продуктов их трансформации (включая NH_4^+ , амины и производные карбоновых кислот) и соединений с металлами (например, комплексы органических кислот и Fe);
- 2) антропогенное влияние на состояние Обского болота наиболее ощутимо сказывается в увеличении растворенных органических соединений в водах, представленных главным образом сложными эфирами и карбоновыми кислотами, которые способствуют развитию микроорганизмов, а также приводит к определенному концентрированию ряда химических элементов в болотных водах нарушенных участков болота в виде комплексных соединений со сложными эфирами и карбоновыми кислотами;
- 3) накопление веществ, поступающих с коммунально-бытовыми сточными водами с. Мельниково, происходит в основном на геохимическом барьере на границе деятельного и инертного горизонтов торфяной залежи и чуть несколько ниже (примерно до глубины около 1 м), что, впрочем, не исключает поступление загрязняющих веществ в нижерасположенные слои, но уже в заметно меньшем количестве;
- 4) с учетом полученных данных, во-первых, нет оснований отрицать допустимость и экологическую оправданность ограниченного сброса коммунально-бытовых сточных вод в болото, поскольку это не приводит к существенному изменению хими-

ческого состава болотных вод, а антропогенное воздействие лимитируется микробиологическими и геохимическими условиями в болоте; во-вторых, стратегия охраны низинного Обского болота на участке сброса сточных вод с. Мельниково должна включать мероприятия химической мелиорации (например, известкование);

- 5) с учетом масштабов заболоченности таежной зоны Западной Сибири целесообразно пересмотреть и/или скорректировать природоохранные мероприятия по некоторому ограничению роста забо-

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Торфяные ресурсы мира / В.Д. Марков, А.С. Оленин, Л.А. Оспенникова, Е.И. Скобеева, П.И. Хорошев / под ред. А.С. Оленина. – М.: Недра, 1988. – 383 с.
2. Status of wetlands in China: a review of extent, degradation, issues and recommendations for improvement / W. Meng, M. He, B. Hu, X. Mo, H. Li, B. Liu, Zh. Wang // *Ocean & Coastal Management*. – 2017. – V. 146. – P. 50–59. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ocecoaman.2017.06.003> (дата обращения 01.10.2019).
3. Marsh wetland degradation risk assessment and change analysis: a case study in the Zoige Plateau, China / W. Jianga, J. Lv, C. Wang, Zh. Chen, Y. Liu // *Ecological Indicators*. – 2017. – V. 82. – P. 316–326. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecolind.2017.06.059> (дата обращения 01.10.2019).
4. Global wetlands: potential distribution, wetland loss, and status / S. Hu, Zh. Niu, Y. Chen, L. Li, H. Zhang // *Science of the Total Environment*. – 2017. – V. 586. – P. 319–327. DOI: 10.1016/j.scitotenv. 2017.02.001.
5. Нейштадт М.И. Болота Обь-Иртышского междуречья // *Природные условия освоения междуречья Обь-Иртыш* / отв. ред. М.И. Нейштадт, Г.Д. Рихтер. – М.: АН СССР, Институт географии, 1972. – С. 322–346.
6. Болотные системы Западной Сибири и их природоохранное значение / О.Л. Лисс, Л.И. Абрамова, Н.А. Аветов, Н.А. Березина, Л.И. Инешева, Т.В. Курнишкова, З.А. Служка, Т.Ю. Толпышева, Н.К. Шведчикова / под ред. В.Б. Куваева. – Тула: Гриф и К^о, 2001. – 584 с.
7. Пологова Н.Н., Лапшина Е.Д. Накопление углерода в торфяных залежах Большого Васюганского болота // *Большое Васюганское болото. Современное состояние и процессы развития* / под ред. М.В. Кабанова. – Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2002. – С. 174–179.
8. Eurasian mires of the Southern Taiga Belt: modern features and response to Holocene palaeoclimate / T. Minayeva, W. Bleuten, A. Sirin, E.D. Lapshina // *Wetlands and Natural Resource Management. Ecological Studies*. V. 190 / Eds. J.T.A. Verhoeven, B. Beltman, R. Bobbink, D.F. Whigham. – Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2006. – P. 315–341.
9. Состав и особенности изменения со временем водорастворимого комплекса органических веществ нефтезагрязненной водной среды / М.Г. Кульков, Ю.В. Коржов, В.Ю. Артамонов, В.В. Углев // *Известия Томского политехнического университета*. – 2012. – Т. 320. – № 1. – С. 193–199.
10. Экологическое состояние водных объектов на территории нефтедобывающих комплексов Среднего Приобья / Л.К. Алтунина, Л.И. Сваровская, И.Г. Яценко, Е.А. Ельчанинова // *Нефтехимия*. – 2017. – Т. 57. – № 3. – С. 340–345. DOI: 10.7868/S0028242117020034.
11. Tong Yi., Mayera B.K., McNamara P.J. Adsorption of organic micropollutants to biosolids-derived biochar: estimation of thermodynamic parameters // *Environmental Science: Water Research & Technology*. – 2019. – Iss. 6. – P. 1132–1144. DOI: 10.1039/C8EW00854J.
12. Охрана окружающей среды в территориальном Западно-Сибирском комплексе / В.А. Шишов, В.Ю. Шеметов, В.И. Рябченко, В.П. Парфенов. – М.: ВНИИОЭНГ, 1988. – 50 с.
13. Inisheva L.I., Kobak K.I., Inishev N.G. Paludification on Vasyugan mire contemporary // *Problems of Ecology*. – 2017. – V. 10. – № 2. – P. 105–110. DOI: 10.1134/S1995425517020044.
14. Ecosystem recovery and natural degradation of spilled crude oil in peat bog ecosystems of West Siberia / W. Bleuten, E. Lapshina, W. Ivens, V. Shinkarenko, E. Wiersma // *International Peat Journal*. – 1999. – № 9. – P. 73–82.
15. Методика разработки нормативов допустимых сбросов веществ и микроорганизмов в водные объекты для водопользователей (с изменениями от 31.07.2018 г.). Утв. Приказом Мин. природных ресурсов России от 17.12.2007 г. № 333. – М.: МПР России, 2018. – 35 с.
16. ГОСТ 21123-85. Торф. Термины и определения. Дата введения 01.07.1986 г. – М.: Изд-во стандартов, 1985. – 85 с.
17. Химический состав вод Обского болота (Западная Сибирь) и его пространственные изменения под влиянием сбросов загрязняющих веществ / О.Г. Савичев, Н.В. Гусева, Е.А. Куприянов, А.А. Скороходова, К.В. Ахмед-Оглы // *Известия Томского политехнического университета*. – 2013 – Т. 323. – № 1. – С. 168–172.
18. Торфяные месторождения Томской области / под ред. Я.Н. Задуниского, И.И. Казакова, В.Д. Маркова. – М.: Геолторфразведка, 1971. – 306 с.
19. Vegetation characteristics and eco-hydrological processes in a pristine mire in the Ob River valley (Western Siberia) / A.M. Schipper, R. Zeefat, F. Tanneberger, J.P. van Zuidam, W. Hahne, S.A. Schep, S. Loos, W. Bleuten, H. Joosten, E.D. Lapshina, M.J. Wassen // *Plant Ecology*. – 2007. – V. 193. – P. 131–145. DOI: 10.1007/s11258-006-9253-x.
20. Изменения химического состава кислотных вытяжек по глубине торфяной залежи внутриболотных экосистем Васюганского болота (Западная Сибирь) / О.Г. Савичев, А.К. Мазуров, М.А. Рудмин, А.А. Хвашевская, А.Б. Даулетова // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2018. – Т. 329. – № 9. – С. 101–116.
21. Mezhibor A.M., Arbuzov S.I., Arkhipov V.S. Trace elements in peat bogs of Tomsk region (South Siberia, Russia) // *Energy exploration & exploitation*. – 2013. – V. 31. – № 4. – P. 629–644.
22. Modes of occurrence of rare earth elements in peat from Western Siberia / S.I. Arbuzov, S.G. Maslov, R.B. Finkelman, A.M. Mezhibor, S.S. Penok, M.G. Blokhin, E.V. Peregudina // *Journal of Geochemical Exploration*. – 2018. – V. 184. – P. 40–48.
23. Экология микроорганизмов / под ред. А.И. Нетрусова. – М.: АКАДЕМА, 2004. – 267 с.
24. Сапротрофный бактериальный комплекс верховых торфяников Западной Сибири / А.В. Головченко, Ю.В. Санникова, Т.Г. Добровольская, Д.Г. Звягинцев // *Микробиология*. – 2005. – Т. 74. – № 4. – С. 545–551.
25. МУК 4.1. 663-97. Методические указания Определение массовой концентрации органических соединений в воде методом хромато-масс-спектрометрии. – М.: Министерство здравоохранения России, 1997. – 4 с.
26. Soniassy R., Sandra P., Schlett C. Water analysis: organic micropollutants. – Germany: Hewlett-Packard Company, 1994. – 278 p.
27. The choice of sorbent for adsorption extraction of chloroform from drinking water / T.A. Krasnova, I.V. Timoshchuk, A.K. Gorelkina, J. Dugarjav // *Foods and Raw Materials*. – 2017. – V. 5. – № 2. – P. 189–196. DOI: 10.21179/2308-4057-2017-2-189-196.
28. Schmidt T.C. Recent trends in water analysis triggering future monitoring of organic micropollutants // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2018. – V. 410. – Iss. 17. – P. 3933–3941. URL: <https://doi.org/10.1007/s00216-018-1015-9> (дата обращения 01.10.2019).

29. Орлов Д.С. Химия почв. – М.: Изд-во Московского университета, 1985. – 376 с.
30. Wilkinson G.M., Pace M.L., Cole J.J. Terrestrial dominance of organic matter in north temperate lakes // *Global Biogeochemical Cycles*. – 2013. – V. 27. – P. 1–9.
31. Hydrophilic interaction liquid chromatography coupled to mass spectrometry-based detection to determine emerging organic contaminants in environmental samples / D. Salas, F. Borrull, N. Fontanals, R.M. Marcé // *Trends in analytical chemistry*. – 2017. – V. 94. – P. 141–149. URL: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.07.017> (дата обращения 01.10.2019).
32. Пособие по определению расчетных гидрологических характеристик / под ред. А.В. Рождественского, А.Г. Лобановой. – Л.: Гидрометеоздат, 1984. – 448 с.
33. Механизмы концентрирования химических элементов в торфяной залежи в восточной части Васюганского болота (Западная Сибирь) / О.Г. Савичев, А.К. Мазуров, М.А. Рудмин, Н.Е. Шахова, В.И. Сергиенко, И.П. Семилетов // *Doklady earth sciences*. – 2019. – V. 486. – № 3. – С. 350–350. DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524863350-353>.
34. Органические примеси в природных водах в районе г. Стрежевого / Ю.П. Туров, И.Д. Пирогова, М.Ю. Гузьяева, Н.А. Ермашова // *Водные ресурсы*. – 1998. – Т. 25. – № 4. – С. 455–461.
35. Organic trace contaminants in fresh natural waters from the drainage basins of Tom' and Upper Ob' rivers / A.E. Kontorovich, S.L. Shvartsev, V.A. Zuev, N.M. Rasskazov, Y.P. Turov // *Geochemistry International*. – 2000. – V. 38. – № 5. – P. 480–490.
36. Gorbov S.N., Bezuglova O.S. Specific features of organic matter in urban soils of Rostov-on-Don // *Eurasian Soil Science*. – 2014. – V. 47. – № 8. – P. 792–800.
37. Формирование состава органических веществ в малых озерах Западной Сибири / Л.П. Паничева, Т.И. Моисеенко, Т.А. Кошмалева, С.С. Волкова // *Вестник Тюменского государственного университета. Экология и природопользование*. – 2015. – Т. 1. – № 1. – С. 151–163.
38. Efremova T.T., Efremov S.P., Kalacheva G.S. Organic trace components extractable by chloroform from swamp and river waters in the middle Ob basin // *Water resources*. – 2018. – V. 45. – № 5. – P. 757–766. DOI: 10.1134/S0097807818050068.
39. Сезонная динамика распределения органических соединений в болотных водах южной тайги (Западная Сибирь) / О.В. Серебренникова, Е.Б. Стрельникова, И.В. Русских, Ю.А. Харанжевская, Е.С. Воистиннова // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2019. – № 27. – С. 65–72.
40. Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти и газа. – М.: Мир, 1981. – 501 с.
41. An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes / K.J. Ficken, B. Li, D.L. Swain, G. Eglinton // *Organic Geochemistry*. – 2000. – V. 31. – P. 745–749.
42. Bowles J.F.W., Bowles J.H., Gize A.P. C₁₄₋₂₂ n-alkanes in soil from the Freetown layered intrusion, Sierra Leone: products of Pt catalytic breakdown of natural longer chain n-alkanes? // *Minerals*. – 2018. – V. 8. – Iss. 3. Article number: 105. DOI: 10.3390/min8030105.
43. Потурай В.А. Органическое вещество в холодных подземных водах районов азотных терм Приамурья // *Региональные проблемы*. – 2016. – Т. 19. – № 4. – С. 59–66.
44. Изменение состава битуминозных компонентов низинного торфа при стимулированном микробном воздействии / Л.И. Сваровская, О.В. Серебренникова, М.А. Дучко, Е.Б. Стрельникова, И.В. Русских // *Химия твердого топлива*. – 2017. – № 2. – С. 3–13. DOI: 10.7868/S0023117717020098.
45. Origins and transformations of dissolved organic matter in large Arctic rivers / K. Kaiser, M. Canedo-Oropeza, R. McMahon, R. Amon // *Scientific Reports*. – 2017. – V. 7. – Article number: 13064.
46. Simoneit B.R.T. A review of biomarker compounds as source indicators and tracers for air pollution // *Environmental science and pollution research international*. – 1999. – V. 6. – № 3. – P. 159–169.
47. Peters K.E., Walters C.C., Moldowan M.J. The biomarker guide. – Cambridge: Cambridge university press, 2005. – V. 1–2. – 1155 p.
48. Influence of peat formation conditions on the transformation of peat deposit organic matter / O.V. Serebrennikova, E.B. Strelnikova, Yu.I. Preis, M.A. Duchko // *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*. – 2015. – V. 27. – Article number: 012036. DOI: 10.1088/1755-1315/27/1/012036.
49. Vertical distribution of organic compounds in the bottom sediments of two steppe lakes in southern Siberia / O.V. Serebrennikova, I.V. Russkikh, E.B. Strel'nikova, E.A. El'chaninova, P.B. Kadychagov // *Water resources*. – 2017. – V. 44. – № 5. – P. 774–783.
50. Хант Д. Геохимия и геология нефти и газа. – М.: Мир, 1982. – 704 с.
51. Margesin R., Schinner F. Biomediation (natural attenuation and biostimulation) of diesel-oil-contaminated soil in an alpine glacier sking area // *Applied and environmental microbiology*. – 2001. – № 67. – P. 3127–3133. DOI: 10.1128/AEM.67.7.3127-3133.2001.
52. Hydrocarbon biodegradation and soil microbial community response to repeated oil exposure / P.F. Greenword, S. Wibrow, S.J. George, M. Tibbett // *Organic Geochemistry*. – 2009. – № 40. – P. 293–300.
53. Логина Е.В., Лопух П.С. Гидроэкология: курс лекций. – Минск: БГУ, 2011. – 300 с.
54. Исследование характеристик и минерального состава торфа Томской области применительно к энергетическому использованию / К.Т. Ибраева, Ю.О. Манаев, Р.Б. Табакаев, Н.А. Языков, А.С. Заворин // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2019. – Т. 330. – № 1. – С. 191–200.

Поступила 08.10.2019 г.

Информация об авторах

Иванова И.С., кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник лаборатории гидрогеохимии и геоэкологии Томского филиала Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН.

Савичев О.Г., доктор географических наук, профессор отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

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

Наливайко Н.Г., кандидат геолого-минералогических наук, доцент отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Корнеев Д.С., кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института нефти и газа Югорского государственного университета.

Гусева Н.В., доктор геолого-минералогических наук, заведующая кафедрой-руководитель отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Смирнова Н.А., инженер-исследователь лаборатории геологии месторождений нефти и газа Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

UDC 556.531.4:550.84.094

CONDITIONS OF TRANSFORMATION OF MUNICIPAL WASTEWATER IN BOG ECOSYSTEMS (ON THE EXAMPLE OF OBSKOE BOG, WESTERN SIBERIA)

Irina S. Ivanova¹,
IvanovaIS_1986@mail.ru

Oleg G. Savichev²,
OSavichev@mail.ru

Evgeniya A. Soldatova³,
2a61@mail.ru

Nina G. Nalivayko²,
nng@tpu.ru

Dmitry S. Korneev⁴,
mitay2580@mail.ru

Natalia V. Guseva²,
gusevanv@tpu.ru

Natalia A. Smirnova²,
smirnova@hw.tpu.ru

¹ Tomsk branch of the Trofimuk institute of petroleum geology and geophysics of Siberian branch of Russian academy of sciences,
4, Academicheskoy avenue, Tomsk, 634055, Russia.

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

³ Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences,
19, Kosygina street, Moscow, 119991, Russia.

⁴ Yugra State University,
16, Chekhov street, Khanty-Mansiysk, 628012, Russia.

Relevance. The issue of conservation and use of bogs is very urgent throughout the world, including Western Siberia, where a large part of hydrocarbon raw materials in the Russian Federation are extracted. It is accompanied by environmental changes, which concern bog ecosystems. This determines the relevance to develop a methodology and technology for environmental protection of bog ecosystems subjected to anthropogenic impact. For this methodology, a reliable assessment of changes in the bog ecosystem under the influence of the influx of substances of anthropogenic origin is required.

The aim of the research is to analyze and interpret the conditions of municipal wastewater transformation in lowland bog on the example of typical Western Siberian eutrophic bog Obskoe.

Methods. Chemical and microbiological composition of natural waters were analyzed in the Fundamental research laboratory of hydrogeochemistry (TPU), which is registered in the System of analytical laboratories of Gosstandart of Russia. To carry out the comprehensive chemical analysis the authors applied the traditional methods. The microbiological analysis was carried out after sampling, basically during the day. The samples had been kept in the cooling bag until they were delivered to the laboratory. To identify the microorganisms the authors used liquid and firm elective nutrient mediums. The trace elements were determined by inductively coupled plasma mass-spectrometry (ICP-MS). The structural-group composition of dissolved organic matter was determined by gas chromatography–mass spectrometry method. Statistical methods and mathematical modeling were applied to study hydrogeochemical processes.

Results and conclusions. It was found that the bog waters are characterized by high contents (relative to maximum permissible concentrations) of organic matters, products of their transformation, as well as some chemical elements, which are able to form complexes with organic matters. Among the dissolved organic compounds esters, carboxylic acids are dominated in the bog waters. They contribute not only to accumulation of certain elements (Ni, Ba) in the waters but to development of microorganisms as well. It was shown, that accumulation of the elements entering the bog waters from municipal wastewater of Melnikovo settlement takes place mainly on the boundary of active and inert horizons of the peat deposit. It was shown, that the discharge of municipal wastewater to the bog near Melnikovo settlement does not significantly change the chemical composition of the bog waters, and anthropogenic impact is limited by microbiological and geochemical conditions of the bog. Based on the data obtained, it was proposed to adjust environmental measures to limit the expansion of boggy areas by the increase in forest land due to drainage reclamation and the addition of nitrogen and calcium compounds that are part of municipal wastewater and wastewater of oil and gas industry.

Key words: Wastewater, chemical composition, development of methodology and technologies, self-treatment of municipal wastewater, Obskoe lowland bog.

The research was financially supported by the RFBR grants no. 18-55-80015, 17-05-00042, 19-05-00290. The study of geochemical barrier formation in the area of the Ob Bog was carried out at the expense of grant RSF no. 19-77-00014.

REFERENCES

1. Markov V.D., Olenin A.S., Ospennikova L.A., Skobeeva E.I., Khoroshev P.I. *Torfyanye resursy mira* [Peat resources of the world]. Moscow, Nedra Publ., 1988. 383 p.
2. Meng W., He M., Hu B., Mo X., Li H., Liu B., Wang Zh. Status of wetlands in China: A review of extent, degradation, issues and recommendations for improvement. *Ocean & Coastal Management*, 2017, vol. 146, pp. 50–59. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ocecoaman.2017.06.003> (accessed 1 October 2019).

3. Jianga W., Lv J., Wang C., Chen Zh., Liu Y. Marsh wetland degradation risk assessment and change analysis: A case study in the Zoige Plateau, China. *Ecological Indicators*, 2017, vol. 82, pp. 316–326. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecolind.2017.06.059> (accessed 1 October 2019).
4. Hu S., Niu Zh., Chen Y., Li L., Zhang H. Global wetlands: Potential distribution, wetland loss, and status. *Science of the Total Environment*, 2017, vol. 586, pp. 319–327. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.02.001.
5. Neustadt M.I. Bolota Ob-Irtyshskogo mezhdurechyia [Bogs of the Ob-Irtysh interfluves]. *Prirodnye usloviya osvoyeniya mezhdurechyia Ob-Irtysh* [Natural conditions for the development of the Ob-Irtysh interfluve]. Moscow, AS of USSR, Institute of Geography, 1972. pp. 322–346.
6. Liss O.L., Abramova L.I., Avetov N.A. *Bolotnye sistemy Zapadnoy Sibiri i ikh prirodookhrannoe znachenie* [Bog of Western Siberia and their conservation value]. Tula, Griff i Ko Publ., 2001. 584 p.
7. Pologova N.N., Lapshina E.D. Nakoplenie ugleroda v torfyanykh zalezkhakh Bolshogo Vasuganskogo bolota [Carbon accumulation in peat bog deposits of the Great Vasyugan]. *Bolshoe Vasuganskoe boloto. Sovremennoe sostoyanie i protsessy razvitiya* [Big Vasyugan bog. Current status and development]. Tomsk, Institute of Atmospheric Optics SB RAS Publ., 2002. pp. 174–179.
8. Minayeva T., Bleuten W., Sirin A., Lapshina E.D. Eurasian Mires of the Southern Taiga Belt: Modern Features and Response to Holocene Palaeoclimate. *Wetlands and Natural Resource Management. Ecological Studies*. Vol. 190. Eds. J.T.A. Verhoeven, B. Beltman, R. Bobbink, D.F. Whigham. Berlin; Heidelberg, Springer-Verlag, 2006. pp. 315–341.
9. Kulkov M.G., Korzhov Yu.V., Artamonov V.Yu., Uglev V.V. Structure and features of changing in time of organic substance water-soluble complex in oil polluted water environment. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2012, vol. 320, no. 1, pp. 193–199. In Rus.
10. Altunina L.K., Svarovskaya L.I., Yaschenko I.G., El'chaninova E.A. Ecological state of water bodies in middle Ob oil-producing areas. *Petroleum Chemistry*, 2017, vol. 57, no. 5, pp. 452–456. In Rus. DOI: 10.7868/S0028242117020034.
11. Tong Yi., Mayera B.K., McNamara P.J. Adsorption of organic micropollutants to biosolids-derived biochar: estimation of thermodynamic parameters. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2019, vol. 6, pp. 1132–1144. DOI: 10.1039/C8EW00854J.
12. Shishov V.A., Shemetov V.Yu., Ryabchenko V.I., Parfenov V.P. *Okhrana okruzhayushchey sredy v territorialnom Zapadno-Sibirskom komplekse* [Environmental protection in the territorial West Siberian complex]. Moscow, VNIIOENG Publ., 1988. 50 p.
13. Inisheva L.I., Kobak K.I., Inishev N.G. Paludification on Vasyugan mire contemporary. *Problems of Ecology*, 2017, vol. 10, no. 2, pp. 105–110. DOI: 10.1134/S1995425517020044.
14. Bleuten W., Lapshina E., Ivens W., Shinkarenko V., Wiersma E. Ecosystem recovery and natural degradation of spilled crude oil in peat bog ecosystems of West Siberia. *International Peat Journal*, 1999, no. 9, pp. 73–82.
15. *Metodika razrabotki normativov dopustimyykh sbrosov veshchestv i mikroorganizmov v vodnyye obyekty dlya vodopolzovateley* [Methodology for developing standards for permissible discharges of substances and microorganisms into water bodies for water users]. 17.12.2007. № 333. Moscow, Ministry of Nature Resources of Russia, 2018. 35 p.
16. *GOST 21123–85. Torf. Terminy i opredeleniya* [State Standard 21123–85. Peat. Terms and definitions]. Moscow, Izdatelstvo standartov, 1985. 85 p.
17. Savichev O.G., Guseva N.V., Kupriyanov E.A., Skorokhodova A.A., Akhmed-Ogly K.V. Chemical Composition of the Ob Bog (West Siberia) and its Spatial Variations under the Influence of the Discharge of Pollutants. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2013, vol. 323, no. 1, pp. 168–172. In Rus.
18. *Torfyanye mestorozhdeniya Tomskoy oblasti* [Peatland of Tomsk region]. Eds. Ya.N. Zadunaysky, I.N. Kazakov, V.D. Markov. Moscow, Geolortforazvedka Publ., 1971. 306 p.
19. Schipper A.M., Zeefat R., Tanneberger F., van Zuidam J.P., Hahne W., Schep S.A., Loos S., Bleuten W., Joosten H., Lapshina E.D., Wassen M.J. Vegetation characteristics and ecohydrological processes in a pristine mire in the Ob River valley (Western Siberia). *Plant Ecology*, 2007, vol. 193, pp. 131–145. DOI: 10.1007/s11258-006-9253-x.
20. Savichev O.G., Mazurov A.K., Rudmin M.A., Khvashchevskaya A.A., Dauletova A.B. Changes in chemical composition of acid extracts on depth of peat deposit of the Vasyugan mire ecological systems (Western Siberia). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2018, vol. 329, no. 9, pp. 101–116. In Rus.
21. Mezhibor A.M., Arbutov S.I., Arkhipov V.S. Trace elements in peat bogs of Tomsk region (South Siberia, Russia). *Energy exploration & exploitation*, 2013, vol. 31, no. 4, pp. 629–644.
22. Arbutov S.I., Maslov S.G., Finkelman R.B., Mezhibor A.M., Ilenok S.S., Blokhin M.G., Peregodina E.V. Modes of occurrence of rare earth elements in peat from Western Siberia. *Journal of Geochemical Exploration*, 2017, no. 10, pp. 1–22. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2017.10.012> (accessed 12 October 2017).
23. *Ekologiya mikroorganizmov* [Ecology of microorganisms]. Ed. by A.I. Netrusov. Moscow, AKADEMA Publ., 2004. 267 p.
24. Golovchenko A.V., Sannikova Yu.V., Dobrovolskaya T.G., Zvyagintsev D.G. The saprotrophic bacterial complex in the raised peat bogs of western Siberia. *Microbiology*, 2005, vol. 74, no. 4, pp. 471–476.
25. *MUK 4.1. 663-97. «Metodicheskie ukazaniya. Opredelenie massovoy kontsentratsii organicheskikh soyedineniy v vode metodom khromato-mass-spektrometrii»* [MUK 4.1. 663-97. Methodical instructions. Determination of mass concentration of organic compounds in water by chromatography-mass spectrometry]. Moscow, Ministry of Health of Russia Publ., 1997. 4 p.
26. Soniassy R., Sandra P., Schlett C. *Water analysis: organic micropollutants*. Germany, Hewlett-Packard Company, 1994. 278 p.
27. Krasnova T.A., Timoshchuk I.V., Gorelkina A.K., Dugarjav J. The Choice of sorbent for adsorption extraction of chloroform from drinking water. *Foods and Raw Materials*, 2017, vol. 5, no. 2, pp. 189–196. DOI: 10.21179/2308-4057-2017-2-189-196.
28. Schmidt T.C. Recent trends in water analysis triggering future monitoring of organic micropollutants. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2018, vol. 410, no. 17, pp. 3933–3941. Available at: <https://doi.org/10.1007/s00216-018-1015-9> (accessed 1 October 2019).
29. Orlov D.S. *Khimiya pochv* [Chemistry of soils]. Moscow, Moscow University Publ. house, 1985. 376 p.
30. Wilkinson G.M., Pace M.L., Cole J.J. Terrestrial dominance of organic matter in north temperate lakes. *Global Biogeochemical Cycles*, 2013, vol. 27, pp. 1–9.
31. Salas D., Borrull F., Fontanals N., Marcé R.M. Hydrophilic interaction liquid chromatography coupled to mass spectrometry-based detection to determine emerging organic contaminants in environmental samples. *Trends in analytical chemistry*, 2017, vol. 94, pp. 141–149. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.07.017> (accessed 1 October 2019).
32. *Posobie po opredeleniyu raschetnykh gidrologicheskikh kharakteristik* [The manual by definition of hydrological characteristics]. Eds. A.V. Rozhdestvensky, A.G. Lobanova. Leningrad, Gidrometeoizdat Publ., 1984. 448 p.
33. Savichev O.G., Mazurov A.K., Rudmin M.A., Shakhova N.E., Sergienko V.I., Semiletov I.P. Mechanisms of accumulation of chemical elements in a peat deposit in the eastern part of Vasyugan swamp (West Siberia). *Doklady earth sciences*, 2019, vol. 486, pp. 568–570. DOI: 10.1134/S1028334X19050258.
34. Turov Yu.P., Pirogova I.D., Guznyaeva M.Yu., Ermashova N.A. Organic impurities in natural waters near Strezhevoy. *Water resources*, 1998, vol. 25, no. 4, pp. 455–461. In Rus.
35. Kontorovich A.E., Shvartsev S.L., Zuev V.A., Rasskazov N.M., Turov Y.P. Organic trace contaminants in fresh natural waters from the drainage basins of Tom' and Upper Ob' rivers. *Geochemistry International*, 2000, vol. 38, no. 5, pp. 480–490.
36. Gorbov S.N., Bezuglova O.S. Specific features of organic matter in urban soils of Rostov-on-Don. *Eurasian Soil Science*, 2014, vol. 47, no. 8, pp. 792–800.
37. Panicheva L.P., Moiseenko T.I., Kremleva T.A., Volkova S.S. Formation of the composition of organic substances in small lakes of Western Siberia. *Bulletin of the Tyumen State University. Ecology and nature management*, 2015, vol. 1, no. 1, pp. 151–163. In Rus.

38. Efremova T.T., Efremov S.P., Kalacheva G.S. Organic trace components extractable by chloroform from swamp and river waters in the middle Ob basin. *Water resources*, 2018, vol. 45, no 5, pp. 757–766. DOI: 10.1134/S0097807818050068.
39. Serebrennikova O.V., Strelnikova E.B., Russkikh I.V., Kharanzhevskaya Yu.A., Voistinova E.S. Seasonal dynamics of the distribution of organic compounds in the marsh waters of the southern taiga (Western Siberia). *Chemistry in the interests of sustainable development*, 2019, no. 27, pp. 65–72. In Rus.
40. Tissot B., Welte D. *Образование и распространение нефти и газа* [Formation and distribution of oil and gas]. Moscow, Mir Publ., 1981. 501 p.
41. Ficken K.J., Li B., Swain D.L., Eglinton G. An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. *Organic Geochemistry*, 2000, vol. 31, pp. 745–749.
42. Bowles J.F.W., Bowles J.H., Gize A.P. C_{14–22} n-alkanes in soil from the Freetown layered intrusion, Sierra Leone: products of Pt catalytic breakdown of natural longer chain n-alkanes? *Minerals*, 2018, vol. 8, no. 3, article number 105. DOI: 10.3390/min8030105.
43. Poturay V.A. Organic matter in underground waters of the Amur region geothermal fields. *Regional problems*, 2016, vol. 19, no. 4, pp. 59–66. In Rus.
44. Svarovskaya L.I., Serebrennikova O.V., Duchko M.A., Strel'nikova E.B., Russkikh I.V. Changes in the composition of the bituminous components of valley peat under stimulated microbial action. *Solid Fuel Chemistry*, 2017, vol. 51, no 2, pp. 67–77. DOI: 10.3103/S0361521917020094.
45. Kaiser K., Canedo-Oropeza M., McMahon R., Amon R. Origins and transformations of dissolved organic matter in large Arctic rivers. *Scientific Reports*, 2017, vol. 7, article number: 13064.
46. Simoneit B.R.T. A review of biomarker compounds as source indicators and tracers for air pollution. *Environmental science and pollution research international*, 1999, vol. 6, no. 3, pp. 159–169.
47. Peters K.E., Walters C.C., Moldowan M.J. *The biomarker guide*. Cambridge, Cambridge university press, 2005. Vol. 1–2, 1155 p.
48. Serebrennikova O.V., Strelnikova E.B., Preis Yu.I., Duchko M.A. Influence of peat formation conditions on the transformation of peat deposit organic matter. *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*, 2015, vol. 27, no. 012036. DOI: 10.1088/1755-1315/27/1/012036.
49. Serebrennikova O.V., Russkikh I.V., Strel'nikova E.B., El'chaninova E.A., Kadychagov P.B. Vertical distribution of organic compounds in the bottom sediments of two steppe lakes in southern Siberia. *Water resources*, 2017, vol. 44, no. 5, pp. 774–783.
50. Khunt D. *Geokhimiya i geologiya nefi i gaza* [Geochemistry and geology of oil and gas]. Moscow, Mir Publ., 1982. 704 p.
51. Margesin R., Schinner F. Biomediation (natural attenuation and biostimulation) of diesel-oil-contaminated soil in an alpine glacier skiing area. *Applied and environmental microbiology*, 2001, no. 67, pp. 3127–3133. DOI: 10.1128/AEM.67.7.3127-3133.2001.
52. Greenword P.F., Wibrow S., George S.J., Tibbett M. Hydrocarbon biodegradation and soil microbial community response to repeated oil exposure. *Organic Geochemistry*, 2009, no. 40, pp. 293–300.
53. Loginova E.V., Lopukh P.S. *Gidroekologiya: kurs lektsiy* [Hydroecology: course of lectures]. Minsk, Belarusian State University Publ., 2011. 300 p.
54. Ibraeva K.T., Manaev Yu.O., Tabakaev R.B., Yazykov N.A., Zavorin A.S. Research of characteristics and mineral composition of peat of the Tomsk region relating to energy use. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2019, vol. 330, no. 1, pp. 191–200.

Received: 8 October 2019.

Information about the authors

Irina S. Ivanova, Cand. Sc., senior researcher, Tomsk branch of the Trofimuk institute of petroleum geology and geophysics of Siberian branch of Russian academy of sciences.

Oleg G. Savichev, Dr. Sc., professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Evgeniya A. Soldatova, Cand. Sc., senior researcher, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences.

Nina G. Nalivayko, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Dmitry S. Korneev, Cand. Sc., senior researcher, Yugra State University.

Natalia V. Guseva, Dr. Sc., Head of the Division for Geology, National Research Tomsk Polytechnic University.

Natalia A. Smirnova, research engineer, National Research Tomsk Polytechnic University.

УДК 004.932.2

РАЗРАБОТКА АЛГОРИТМОВ АНАЛИЗА ИЗОБРАЖЕНИЙ ВУЛКАНОВ ДЛЯ МОНИТОРИНГА ОПАСНЫХ ПРИРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ И ЯВЛЕНИЙ

Урманов Игорь Павлович¹,
urmanov@ccfebras.ru

Сорокин Алексей Анатольевич¹,
alsor@febras.net

Королев Сергей Павлович¹,
serejk@febras.net

Мальковский Сергей Иванович¹,
sergey.malkovsky@gmail.com

¹ Вычислительный центр Дальневосточного отделения Российской академии наук,
Россия, 680000, Хабаровск, ул. Ким Ю Чена, 65.

Актуальность. Системы видеонаблюдения являются важнейшим видом инструментальных средств наблюдений за состоянием вулканов. Высокая интенсивность сбора данных способствует формированию огромного массива изображений. При этом климатические особенности мест нахождения исследуемых объектов, а также не всегда стабильная работа каналов передачи данных являются причиной появления большого числа испорченных или неинформативных снимков. На их просмотр и исключение из архива затрачивается дополнительное время, что в целом может сказаться на оперативности принятия решений, связанных с информированием заинтересованных лиц о возникновении опасных природных явлений. В связи с этим актуальной является задача разработки методов и технологий анализа и фильтрации изображений для создания эффективной системы видеонаблюдения за вулканами.

Цель: разработка алгоритмов для анализа изображений вулканов.

Методы: детектор границ Саппу, преобразование дискретных контуров в параметрические в виде ломанных линий, вычисление эталонных характеристик и сравнение с ними полученных данных, анализ частотных характеристик снимка с использованием преобразования Хаара, разложение изображения в многомасштабную пирамиду, составление вектора характерных визуальных признаков объекта, обнаружение искомого объекта с использованием SVM-классификатора.

Результаты. Алгоритмы анализа фотоснимков для оценки видимости вулканов и поиска яркостных аномалий.

Выводы. В рамках проведенного исследования авторами были разработаны алгоритмы для анализа изображений вулканов. Предложенные методы и подходы позволяют эффективно решать задачи оценки видимости объекта и детектирования яркостных аномалий. Созданные программные средства предоставляют набор инструментов для фильтрации и экспертной оценки изображений с целью поиска возможных признаков активности вулкана. Полученные результаты могут быть использованы в работе систем мониторинга вулканической активности для обеспечения безопасности авиации и защиты населения.

Ключевые слова:

Изображения вулканов, вулканическая активность, яркостная аномалия, алгоритм, машинное обучение, программа.

Введение

Одним из эффективных средств наблюдений за опасными природными объектами являются системы видеонаблюдения. Как правило, в их состав входят стационарные видеокамеры и программно-аппаратные комплексы, обеспечивающие сбор, хранение и, в зависимости от назначения системы, специализированную обработку данных.

Сотрудниками Вычислительного центра ДВО РАН и Института вулканологии и сейсмологии ДВО РАН создана система видеонаблюдения, предназначенная для оперативного мониторинга состояния вулканов Камчатки [3]. В системе используются два типа видеокамер: работающие только в видимом диапазоне света (StartDot NetCam XL), и камеры с IR-cut фильтром, позволяющим вести съемку в темное время суток в чёрно-белом режиме (Axis P1343). На качество и информативность получаемых фотоснимков влияют многие факторы. Например, наличие тумана, облачности или осадков, засветки от солнечных лучей, а также перебои в работе видеоборудования и

каналов передачи данных, что часто приводит к появлению в архиве испорченных изображений. В итоге вулкан может быть не виден на фотоснимке, а оценка его состояния затруднена или невозможна. С учетом высокой интенсивности наполнения архива системы и его большого объема для эффективной работы с ним требуется создание эффективных инструментов, обеспечивающих фильтрацию неинформативных изображений и поиск снимков с признаками активности вулканов.

Существующие в мире компьютерные системы для анализа и обработки фотоснимков вулканов, в первую очередь, ориентированы на работу с данными, полученными с термальных камер [4–6]. В работах [7, 8] представлены алгоритмы анализа снимков, сделанных в видимом диапазоне, но с заведомо четкой видимостью объекта. С их помощью на изображениях ведется поиск участков, яркость которых выше определенного порога [9, 10]. Однако такие участки могут соответствовать и посторонним освещенным объектам. Одним из современных методов и подходов к

решению задач классификации изображений является использование нейронных сетей, однако они требуют предварительного обучения на размеченных наборах снимков, объем которых может достигать сотен или тысяч единиц. Создание таких наборов является трудоемкой и продолжительной по времени задачей и требует разработки отдельных компьютерных средств и решений.

В настоящей работе рассматриваются алгоритмы и созданная на их основе компьютерная система, позволяющие проводить автоматизированную классификацию снимков, сделанных в светлое время суток (далее – дневные снимки), по степени видимости вулкана на них, а также обнаружение яркостных аномалий на снимках, сделанных в темное время суток с помощью камер с инфракрасным фильтром (далее – ночные снимки). Дается описание разработанных методов и алгоритмов анализа данных, а также результаты их апробации на примере серий фотоснимков отдельных вулканов Камчатки.

Алгоритм определения видимости вулкана на дневных снимках

Определение видимости объекта на цифровом изображении можно рассматривать в контексте таких задач компьютерного зрения, как определение атмосферной видимости [11, 12] и детектирование изменений состояния объекта [13, 14]. При этом методы и подходы, предлагаемые в указанных работах, не могут быть непосредственно использованы для определения видимости вулканов на снимках ввиду высокой чувствительности к неоднородности атмосферы на больших расстояниях и к изменчивости внешнего вида вулкана в зависимости от освещения и времени года. Поиск особенностей, свойственных вулкану, напротив, позволяет оценить видимость вулкана в самых различных условиях и ситуациях. В работе [15] в качестве таких особенностей предлагается использовать пиксели контуров, для сравнения которых применяются карты расстояний. Однако такой подход может приводить к ложным сопоставлениям в зонах пересечения контуров и многократным сравнениям одной и той же точки контура, и, как следствие, – к ошибке в оценке видимости. Поэтому для решения задачи определения видимости вулканов авторами предложен метод представления контуров с помощью параметрической модели, в виде ломаных линий с точками ветвления в вершинах [15]. На основе дис-

кретной карты границ, полученной с помощью детектора Canny [16] выделяются последовательности пикселей между точками ветвлений и концами контуров (рис. 1, а). Для этого строится граф, в котором пиксели границ являются вершинами, а пиксели, имеющие общую сторону или угол, соединяются ребрами, аппроксимируемыми исходные границы по рекурсивному алгоритму (рис. 1, б). Пример построенных параметрических контуров представлен на рис. 1, в.

На начальном этапе анализа, для каждой камеры формируется набор из предварительно отобранных вручную снимков, сделанных в хороших погодных условиях при хорошей освещенности и в разное время года. Такие снимки будем считать эталонными, их минимальное количество для эффективной работы алгоритма должно быть не менее трех. По описанной выше схеме для каждого эталонного снимка строятся параметрические контуры, затем на основе полученных наборов формируется один результирующий, составленный из контуров, входящих не менее чем в γ снимков (рис. 2, а, б). Таким образом, параметр γ позволяет контролировать вклад наиболее характерных контуров рассматриваемого вулкана для получения наиболее точных оценок при анализе исследуемых снимков.

Набор эталонных контуров дифференцируется на внешние и внутренние. Такое разделение позволяет правильно анализировать снимки, сделанные, например, в условиях солнечной засветки, когда виден лишь общий контур вулкана (рис. 3, а). В данном случае анализ по общему набору контуров приведет к заниженной оценке видимости, в то время как внешние контуры вулкана будут полностью видны. Внешние контуры составляются из участков контуров, имеющих максимальную ординату точки пересечения с вертикальными линиями, нанесенными на изображение с расстоянием в один пиксель (рис. 3, б). Остальные контуры относятся к внутренним.

На этапе анализа снимка параметрические контуры сравниваются с эталонными. Ввиду воздействия на камеру факторов внешней среды (ветровая нагрузка, температурные вариации и т. п.) контуры на последовательно полученных снимках могут иметь смещение друг относительно друга. Для его компенсации применяется авторский алгоритм [15], основанный на методе сравнения дискретных контуров с помощью карты расстояний [17].

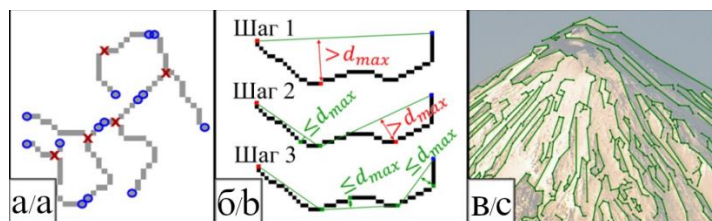


Рис. 1. Построение параметрических контуров: а) точки пересечения (красные кресты) и конечные точки (синие окружности); б) рекурсивное построение линий контуров; в) пример построенных контуров для снимка вулкана Ключевской

Fig. 1. Building parametric contours: a) intersection points (red crosses) and end points (blue circles); b) recursive edges build; c) example contours for Klyuchevskoy volcano image

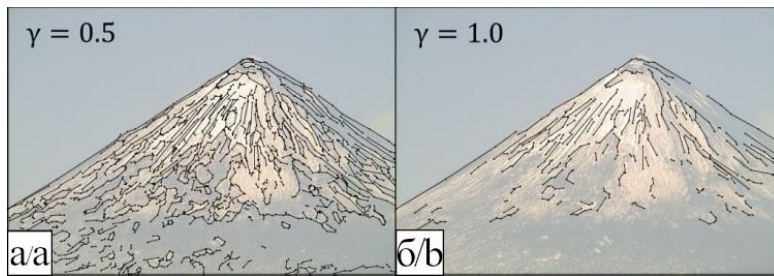


Рис. 2. Примеры эталонных контуров для разных значений γ
 Fig. 2. Reference contours example for different γ

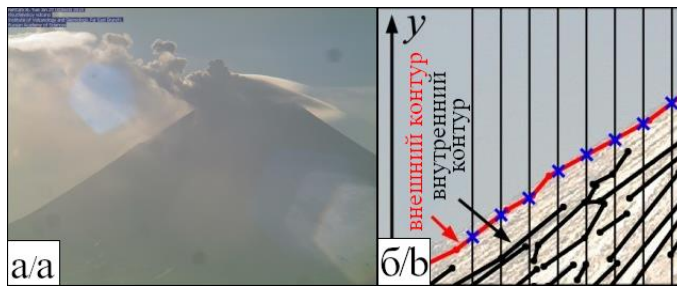


Рис. 3. Анализ контуров: а) пример снимка с плохой видимостью внутренних контуров; б) разделение контуров на внешние и внутренние (вертикальные линии прорежены)
 Fig. 3. Contour analysis: a) images example with low internal contours visibility; b) extraction of internal and external contours (with vertical lines thinning)

Итоговая оценка видимости контуров вулкана на снимке σ определяется выражением:

$$\sigma = \max \left(\min \left(1, \frac{\sigma'_{ext}}{\min_{i=1,2,\dots,m} \bar{\sigma}_{ext,i}} \right), \min \left(1, \frac{\sigma'_{int}}{\min_{i=1,2,\dots,m} \bar{\sigma}_{int,i}} \right) \right),$$

где σ'_{ext} и σ'_{int} – оценки, полученные при сравнении контуров тестового изображения с внешними и внутренними эталонными контурами, а $\bar{\sigma}_{ext,i}$ и $\bar{\sigma}_{int,i}$ – оценки, полученные при сравнении контуров i -го эталонного изображения с внешними и внутренними эталонными контурами, m – количество эталонных снимков.

На некоторых снимках, несмотря на частичную облачность, можно различить основные контуры вулкана и увидеть возможные признаки его активности. При

этом оценка σ для данного снимка может быть занижена ввиду плохой видимости основных эталонных контуров. Для указанных случаев оценка видимости контуров σ корректируется с помощью оценки частотной характеристики изображения $\rho \in [0,1]$, которая вычисляется на основе вектора вклада октав частот в формирование яркостной компоненты изображения [15]. Аналогично подходу для контуров частотные характеристики вычисляются для эталонных изображений и затем сравниваются с соответствующими характеристиками анализируемых изображений. На рис. 4 представлены примеры вычисленных частотных характеристик для снимков вулкана Ключевской, сделанных при разных погодных условиях и результаты их сравнения с эталонными характеристиками.

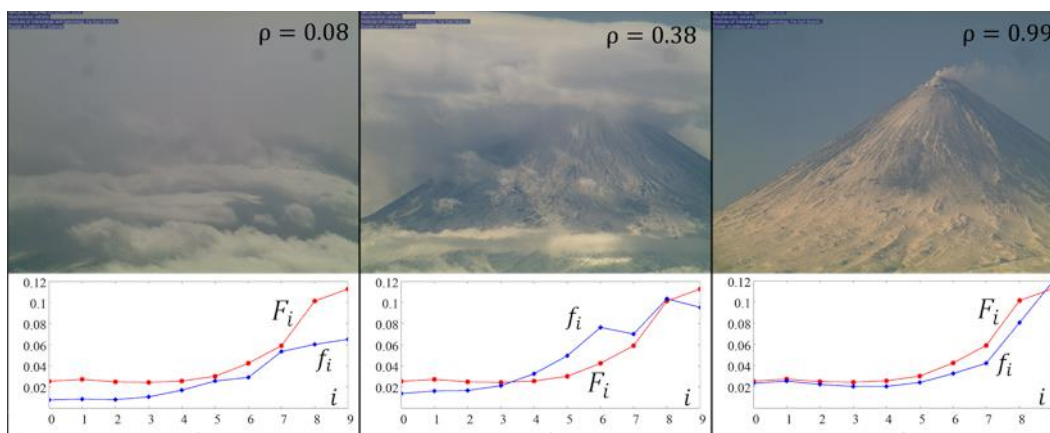


Рис. 4. Примеры сравнения частотных характеристик для снимков вулкана Ключевской, сделанных при разных погодных условиях; F – вектор вклада октав частот для эталонного набора снимков, f – для анализируемого снимка
 Fig. 4. Examples of frequency characteristics comparison for Klyuchevskoy volcano images taken in different weather; F – octave frequency contribution vector for reference images, f – for the analyzed image

Корректировка оценки выполняется для снимков, оценка σ для которых находится в Δ -окрестности заданного порога τ , итоговая оценка видимости определяется по формуле:

$$\alpha = \sigma f(\sigma) + \rho(1 - f(\sigma)),$$

где

$$f(\sigma) = \min\left(1, \frac{1}{\Delta^2}(\sigma - \tau)^2\right).$$

Описанный выше комплексный алгоритм определения видимости был протестирован на выборке снимков вулканов Шивелуч, Ключевской и Кизимен объемом 3000 штук на каждый объект. Для вулканов Шивелуч и Ключевской в 1 % случаев итоговая оценка была занижена или завышена, для вулкана Кизимен – в 2 % случаев [15]. Тестирование показало, что на ошибку в оценке влияют, прежде всего, особенности настроек камеры, такие как разрешение (чем оно выше, тем больше характеристических контуров можно различить на снимке), а также доля изображения наблюдаемого вулкана от общей площади снимка («зум» камеры).

Алгоритм обнаружения яркостных аномалий

Предложенный выше алгоритм вычисления оценки видимости вулкана на основе анализа видимости его контуров применим лишь для дневных снимков. Для изображений, полученных в ночное время с применением камер, снимающих в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах разработан алгоритм, основанный на поиске и выделении областей с яркостными аномалиями. Под аномалией понимается часть снимка, яркость которой превышает яркость окрестности и спадает от центра к краям (рис. 5). Как правило, такие аномалии соответствуют возможным признакам активности вулкана (например, излияниям лавы из кратера).

Подход, основанный на выделении контуров на изображении, трудно применим для поиска яркостных аномалий из-за наличия шума. Кроме того, геометрическая форма аномалий сильно отличается от снимка к снимку и не подлежит сравнению с выбран-

ным эталоном, а также может быть похожей на другие яркие пятна.

Суть предложенного алгоритма заключается в определении центров аномалий с помощью многомасштабного DoG (Difference of Gaussian) детектора [18] путем нахождения максимумов на DoG-слоях. Центру каждой аномалии ставится в соответствие вектор признаков. В качестве таких признаков рассматриваются: значение DoG-функции в центре, вытянутость аномалии, отношение периметра к минимально возможному периметру (сложность границы), асимметричность значений на краях, отношение перепада яркости центр–основание к значению яркости в центре, само значение яркости в центре и номер масштабного слоя, на котором найдена данная аномалия. Найденные признаки используются в качестве входных данных для SVM-классификатора [19] на основе радиальной базисной функции [20], который определяет принадлежность найденных признаков к условным классам – «яркостная аномалия» (свидетельствующая о возможной активности вулкана) и «ложная аномалия».



Рис. 5. Пример яркостной аномалии на ночном снимке вулкана

Fig. 5. Brightness anomaly example for volcano night image

Апробация алгоритма обнаружения яркостных аномалий проведена на ночных снимках вулкана Шивелуч. На размеченной выборке из 5068 снимков классификатор показал ложный результат в 2 % случаев. На рис. 6 показан пример классифицированных аномалий.

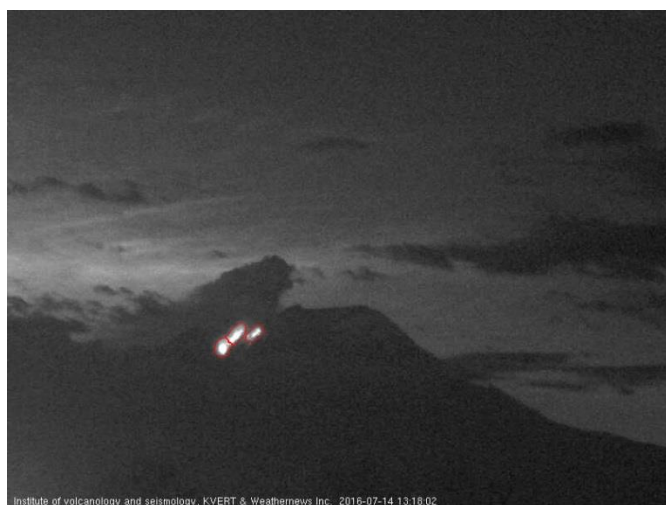


Рис. 6. Яркостные аномалии, найденные на ночном снимке вулкана Шивелуч

Fig. 6. Brightness anomalies found for Sheveluch night image

Система автоматизированного анализа фотоснимков вулканов

Разработанные алгоритмы были реализованы в виде программного кода на языке C++ и внедрены в работу автоматизированной информационной системы «Сигнал» [21], обеспечивающей работу сети видеонаблюдения за вулканами Камчатки [3]. При поступлении очередного снимка в архив формируется и помещается в очередь соответствующая задача (рис. 7). Диспетчер очереди Gearman передает параметры задания обработчику, который производит соответствующий анализ снимка. Полученные результаты записываются в базу данных и доступны для

работы посредством созданных пользовательских web-интерфейсов.

Система имеет два основных режима работы: оперативный, предусматривающий автоматическую фильтрацию изображений по установленным заранее значениям (по умолчанию, при значении $\sigma > 0,7$), и экспертный – позволяющий просматривать снимки с заданной степенью видимости вулкана, а также отмечать их в случае заниженной или завышенной оценки изображения (рис. 8). Отдельно можно работать с наборами снимков, на которых в автоматическом режиме были зафиксированы яркостные аномалии и отмечать ложноположительные результаты (рис. 9).

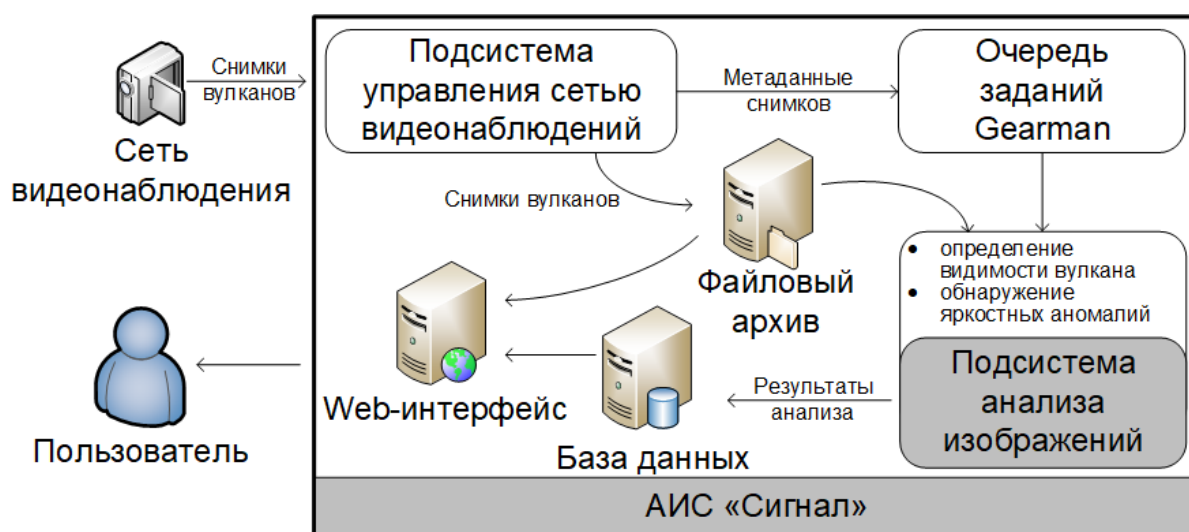


Рис. 7. Архитектура компьютерной системы для анализа изображений вулканов

Fig. 7. Volcano image analyze system architecture

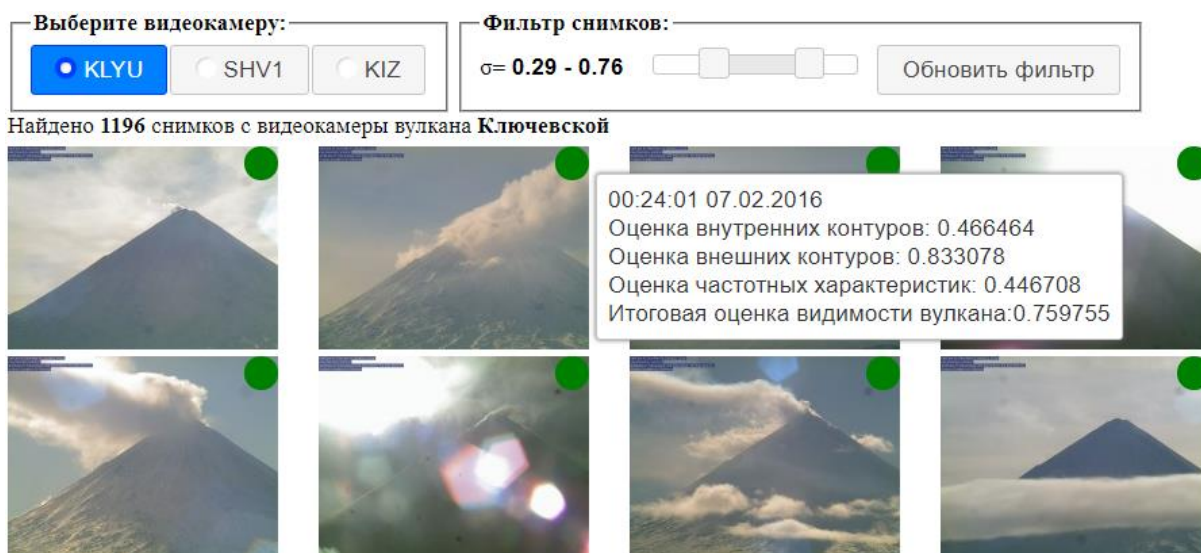


Рис. 8. Экспертный режим работы с каталогом снимков, классифицированных по степени видимости вулкана

Fig. 8. Expert user interface to browse images classified by volcano visibility



Рис. 9. Интерфейс просмотра снимков с найденными яркостными аномалиями (приведены снимки для эксплозивно-экструзивного извержения вулкана Шивелуч 22:01 07.09.2017 UTC)

Fig. 9. User interface to browse images with brightness anomalies found (images for explosive-extrusive eruption of Sheveluch volcano 22:01 07.09.2017 UTC)

Заключение

В рамках проведенных исследований были разработаны алгоритмы для анализа изображений вулканов, которые позволяют эффективно решать задачи оценки видимости вулкана и поиска яркостных аномалий. На их основе созданы и апробированы компьютерные средства для фильтрации изображений вулканов и организации работы архива системы видеонаблюдения за вулканами Камчатки.

Исследования проводились при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-37-70008. При обработке данных были использованы вычислительные технологии, разработанные в рамках гранта РФФИ № 18-29-03100.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sorokin A.A., Makogonov S.V., Korolev S.P. The information infrastructure for collective scientific work in the Far East of Russia // Scientific and Technical Information Processing. – 2017. – V. 44. – № 4. – P. 302–304.
2. Камчатский филиал Федерального исследовательского центра «Единая геофизическая служба РАН». URL: <http://www.emsd.ru> (дата обращения: 26.12.2019).
3. The Kamchatka volcano video monitoring system / A. Sorokin, S. Korolev, I. Romanova, O. Girina, I. Uрманов // Proc. of 2016 6th International Workshop on Computer Science and Engineering; WCSE 2016. – Tokyo, Japan, 17–19 June 2016. – P. 734–737.
4. Volcanic eruption monitoring by thermal image correlation: Pixel offsets show episodic dome growth of the Colima volcano / T. Walter, D. Legrand, H.D. Granados, G. Reyes, R. Arambula // Journal of Geophysical Research: Solid Earth. – 2013. – V. 118. – P. 1408–1419. – DOI: 10.1002/jgrb.50066.

При проведении численных расчетов использовано оборудование Центра коллективного пользования «Центр данных ДВО РАН» (ВЦ ДВО РАН, г. Хабаровск) [1] и Федерального исследовательского центра «Информатика и управление РАН» (г. Москва).

В качестве исходных данных в работе использовался архив системы видеонаблюдения за вулканами Камчатки, развиваемой при частичной поддержке Комплексной программы фундаментальных научных исследований ДВО РАН (проект № 18-5-091), а также снимки вулкана Кизимен, доступные на сайте Камчатского филиала Федерального исследовательского центра «Единая геофизическая служба РАН» [2].

5. Patrick M., Swanson D., Orr T. Automated tracking of lava lake level using thermal images at Kīlauea Volcano, Hawaii // Journal of Applied Volcanology. – 2016. – V. 5. – № 6. – P. 1–7. DOI: 10.1186/s13617-016-0047-0
6. Ando B., Pecora E. An advanced video-based system for monitoring active volcanoes // Computers & Geosciences. – 2006. – V. 32. – № 1. – P. 85–91. DOI: 10.1016/j.cageo.2005.05.004
7. Walter T.R. Low cost volcano deformation monitoring: optical strain measurement and application to Mount St. Helens data // Geophysical Journal International. – 2011. – V. 186. – № 2. – P. 699–705. DOI: 10.1111/j.1365-246X.2011.05051.x.
8. Using computer vision techniques to generate embedded systems for monitoring volcanoes in Ecuador with trajectory determination / F. Viteri, K. Barrera, C. Cruz, D. Mendoza // Journal of Engineering and Applied Sciences. – 2018. – V. 13. – № 3 SI. – P. 3164–3168. DOI: 10.3923/jeasci.2018.3164.3168.
9. Rabal H.J., Braga J.R.A. Dynamic laser speckle and applications. – Boca Raton: CRC Press, 2009. – 282 p.

10. Olivo-Marin J.C. Extraction of spots in biological images using multiscale products // Pattern Recognition. – 2002. – V. 35. – № 9. – P. 1989–1996.
11. Sutter Th., Nater F., Sigg Ch. Camera based visibility estimation // Proc. TECO-2016. Technical Conference on Meteorological and Environmental Instruments and Methods of Observation. – Madrid, Spain, 27–30 September 2016. – V. 2 (64). – P. 1–9.
12. Caraffa L., Tarel J.-Ph. Daytime fog detection and density estimation with entropy minimization // ISPRS Annals of the Photogrammetry, Remote Sensing and Spatial Information Sciences. – 2014. – V. II. – № 3. – P. 25–31.
13. Image change detection algorithms: a systematic survey / R.J. Radke, S. Andra, O. Al-Kofahi, B. Roysam // IEEE Transactions on Image Processing. – 2005. – V. 14. – № 3. – P. 294–307.
14. Comparative study of background subtraction algorithms / Y. Benezeth, P.-M. Jodoin, B. Emile, H. Laurent, Ch. Rosenberger // Journal of Electronic Imaging, Society of Photo-optical Instrumentation Engineers. – 2010. – V. 19. – № 3. – P. 033003. DOI: 10.1117/1.3456695.
15. Анализ изображений для определения видимости вулканов / А.Н. Камаев, И.П. Урманов, А.А. Сорокин, Д.А. Карманов, С.П. Королёв // Компьютерная оптика. – 2018. – Т. 42. – № 1. – С. 128–140. DOI: 10.18287/2412-6179-2018-42-1-128-140.
16. Canny J. A computational approach to edge detection. Pattern analysis and machine intelligence // IEEE Transactions on PAMI. – November 1986. – V. 8. – № 6. – P. 679–698.
17. Borgefors G. Distance transformations in digital images // CVGIP. – June 1986. – V. 34. – № 3. – P. 344–371.
18. Lowe D.G. Distinctive image features from scale-invariant keypoints // International Journal of Computer Vision. – 2004. – V. 60. – № 2. – P. 91–110.
19. Shmilovici A. Support vector machines // Data Mining and Knowledge Discovery Handbook. – Boston, MA, USA: Springer, 2009. – P. 257–276.
20. Vert J., Tsuda K., Schölkopf B. A primer on kernel methods // Kernel methods in computational biology. – Cambridge, MA: MIT Press, 2004. – V. 47. – P. 35–70.
21. Автоматизированная информационная система «Сигнал»: исследование и оперативный мониторинг опасных природных явлений в Дальневосточном регионе / А.А. Сорокин, С.П. Королёв, С.И. Мальковский // Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса. – 2019. – Т. 16. – № 3. – С. 238–248. DOI: 10.21046/2070-7401-2019-16-3-238-248.

Поступила 12.01.2020 г.

Информация об авторах

Урманов И.П., научный сотрудник Вычислительного центра Дальневосточного отделения Российской академии наук.

Сорокин А.А., кандидат технических наук, главный научный сотрудник Вычислительного центра Дальневосточного отделения Российской академии наук.

Королёв С.П., научный сотрудник Вычислительного центра Дальневосточного отделения Российской академии наук.

Мальковский С.И., научный сотрудник Вычислительного центра Дальневосточного отделения Российской академии наук.

UDC 004.932.2

DEVELOPING VOLCANO IMAGE ANALYSIS ALGORITHMS TO MONITOR DANGEROUS NATURAL PHENOMENA

Igor P. Urmanov¹,
urmanov@ccfebras.ru

Aleksei A. Sorokin¹,
alsor@febras.net

Sergey P. Korolev¹,
serejk@febras.net

Sergey I. Malkovsky¹,
sergey.malkovsky@gmail.com

¹ Computing Center FEB RAS,
65, Kim-Yu-Chen street, Khabarovsk, 680000, Russia.

Relevance. Video surveillance systems are the most important type of instrumental means of observing the state of volcanoes. The high intensity of data collection contributes to the formation of a huge array of images. At the same time climatic peculiarities of the investigated objects location as well as not always stable operation of data transmission channels cause a large number of spoiled or uninformative images. Additional time is spent on viewing them and excluding them from the archive by specialists, which, in general, may affect the speed of decision-making, related to informing the interested parties about the occurrence of natural hazards. In this regard, the task of developing methods and technologies of image analysis and filtering for creating an effective system of video surveillance of volcanoes is relevant.

The aim of the research is to develop the algorithms for image analysis of volcanoes.

Methods: Canny boundary detector, discrete contours transformation into parametric ones in the form of broken lines, calculation of reference characteristics and comparison of the obtained data with them, analysis of frequency characteristics of the image using Haar transformation, decomposition of the image into a multiscale pyramid, drawing up a vector of characteristic visual features of an object, detection of the object being searched for using an SVM-classifier.

Results: algorithms of photo analysis to assess the visibility of volcanoes and search for brightness anomalies.

Conclusion. The considered study resulted in developing volcano image analysis algorithms. The methods and approaches used make it possible to effectively solve the problem of assessing the visibility of an object and searching for brightness anomalies. The system capabilities provide a sufficient set of tools to effectively solve the problem of image filtering and searching for brightness anomalies as a possible sign of a volcano's activity. The results obtained can be used in volcano activity monitoring systems to ensure aviation safety and population protection.

Key words:

Volcano images, volcano activity, brightness anomaly, algorithm, machine learning, information system.

The reported study was partially funded by RFBR according to the research project № 20-37-70008». Computational technologies were used in data processing, developed in the framework of the RFBR grant no. 18-29-03100. The equipment of the Shared Facility Center «Data Center of FEB RAS» (Computing Center FEB RAS, Khabarovsk) [1] and the Federal Research Center «Informatics and Control RAS» (Moscow) were used for numerical calculations.

The archive of the video monitoring system for Kamchatka volcanoes and images of the Kizimen volcano available on the website of the Kamchatka branch of the Federal Research Center «Geophysical Survey RAS» [2] were used as initial data in the work. The system was developed with partial support of the Complex Program for Basic Research of the Far East Branch of the Russian Academy of Sciences (project no. 18-5-091).

REFERENCES

1. Sorokin A.A., Makogonov S.V., Korolev S.P. The Information infrastructure for collective scientific work in the Far East of Russia. *Scientific and Technical Information Processing*, 2017, vol. 44, no. 4, pp. 302–304.
2. *Kamchatsky filial federalnogo issledovatel'skogo tsentra «Edinaya geofizicheskaya sluzhba RAN»* [Kamchatka branch of the Federal Research Center «Geophysical Survey RAS». Available at: <http://www.emsd.ru> (accessed 26 December 2019).
3. Sorokin A., Korolev S., Romanova I., Girina O., Urmanov I. The Kamchatka volcano video monitoring system. *Proc. of 2016 6th International Workshop on Computer Science and Engineering; WCSE 2016*. Tokyo, Japan, 17–19 June 2016. pp. 734–737.
4. Walter T., Legrand D., Granados H.D., Reyes G., Arambula R. Volcanic eruption monitoring by thermal image correlation: Pixel offsets show episodic dome growth of the Colima volcano. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2013, vol. 118, pp. 1408–1419. DOI: 10.1002/jgrb.50066.
5. Patrick M., Swanson D., Orr T. Automated tracking of lava lake level using thermal images at Kilauea Volcano, Hawaii. *Journal of Applied Volcanology*, 2016, vol. 5, no. 6, pp. 1–7. DOI: 10.1186/s13617-016-0047-0
6. Ando B., Pecora E. An advanced video-based system for monitoring active volcanoes. *Computers & Geosciences*, 2006, vol. 32, no. 1, pp. 85–91. DOI: 10.1016/j.cageo.2005.05.004
7. Walter T.R. Low cost volcano deformation monitoring: optical strain measurement and application to Mount St. Helens data. *Geophysical Journal International*, 2011, vol. 186, no. 2, pp. 699–705. DOI: 10.1111/j.1365-246X.2011.05051.x.

8. Viteri F., Barrera K., Cruz C., Mendoza D. Using computer vision techniques to generate embedded systems for monitoring volcanoes in Ecuador with trajectory determination. *Journal of Engineering and Applied Sciences*, 2018, vol. 13, no. 3 SI, pp. 3164–3168. DOI: 10.3923/jeasci.2018.3164.3168.
9. Rabal H.J., Braga J.R.A. *Dynamic laser speckle and applications*. Boca Raton, CRC Press, 2009. 282 p.
10. Olivo-Marin J.C. Extraction of spots in biological images using multiscale products. *Pattern Recognition*, 2002, vol. 35, no. 9, pp. 1989–1996.
11. Sutter Th., Nater F., Sigg Ch. Camera based visibility estimation. *Proc. TECO–2016. Technical Conference on Meteorological and Environmental Instruments and Methods of Observation*. Madrid, Spain, 27–30 September 2016. Vol. 2 (64), pp. 1–9.
12. Caraffa L., Tarel J.-Ph. Daytime Fog Detection and Density Estimation with Entropy Minimization. *ISPRS Annals of the Photogrammetry, Remote Sensing and Spatial Information Sciences*, 2014, vol. II, no. 3, pp. 25–31.
13. Radke R.J., Andra S., Al-Kofahi O., Roysam B. Image change detection algorithms: a systematic survey. *IEEE Transactions on Image Processing*, 2005, vol. 14, no. 3, pp. 294–307.
14. Benezeth Y., Jodoin P.-M., Emile B., Laurent H., Rosenberger Ch. Comparative study of background subtraction algorithms. *Journal of Electronic Imaging, Society of Photo-optical Instrumentation Engineers*, 2010, vol. 19, no. 3. DOI: 10.1117/1.3456695.
15. Kamaev A.N., Urmanov I.P., Sorokin A.A., Karmanov D.A., Korolev S.P. Images analysis for automatic volcano visibility estimation. *Computer Optics*, 2018, vol. 42, no. 1, pp. 128–140. DOI: 10.18287/2412-6179-2018-42-1-128-140. In Rus.
16. Canny J. A computational approach to edge detection. *Pattern analysis and machine intelligence. IEEE Transactions on PAMI*, November 1986, vol. 8, no. 6, pp. 679–698.
17. Borgefors G. Distance transformations in digital images. *CVGIP*, June 1986, vol. 34, no. 3, pp. 344–371.
18. Lowe D.G. Distinctive image features from scale-invariant keypoints. *International Journal of Computer Vision*, 2004, vol. 60, no. 2, pp. 91–110.
19. Shmilovici A. Support vector machines. *Data Mining and Knowledge Discovery Handbook*. Boston, MA, USA. Springer, 2009. pp. 257–276.
20. Vert J., Tsuda K., Schölkopf B. A primer on kernel methods. *Kernel methods in computational biology*. Cambridge, MA, MIT Press, 2004. Vol. 47, pp. 35–70.
21. Sorokin A.A., Korolev S.P., Malkovsky S.I. The «Signal» automated information system: research and operational monitoring of dangerous natural phenomena in the Russian Far East. *Sovremennye problemy dstantsionnogo zondirovaniya Zemli iz kosmosa*, 2019, vol. 16, no. 3, pp. 238–248. In Rus. DOI: 10.21046/2070-7401-2019-16-3-238-248.

Received: 12 January 2020.

Information about the authors

Igor P. Urmanov, researcher, Computing Center FEB RAS.

Aleksei A. Sorokin, Cand. Sc., chief researcher, Computing Center FEB RAS.

Sergey P. Korolev, researcher, Computing Center FEB RAS.

Sergey I. Malkovsky, researcher, Computing Center FEB RAS.

УДК 550.42

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ СТОК РЕЧНЫХ ВОД ЮГА ХАБАРОВСКОГО КРАЯ В ПЕРИОД ЛЕТНЕГО ПАВОДКА

Павлова Галина Юрьевна¹,
pavlova@poi.dvo.ru

Вах Елена Александровна^{2,1},
Adasea@mail.ru

Тищенко Павел Яковлевич¹,
travel@poi.dvo.ru

Петухов Валерий Иванович²,
petukhuvv@mail.ru

¹ Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева Дальневосточного отделения
Российской академии наук,
Россия, 690041, г. Владивосток, ул. Балтийская, 43.

² Дальневосточный федеральный университет,
Россия, 690950, г. Владивосток, ул. Суханова, 8.

Актуальность: изучение гидрохимического стока рек как одного из основных индикаторов экологического состояния водных объектов.

Цель: получение новых знаний о гидрохимическом стоке рек юга Хабаровского края, которые необходимы для объективной оценки экологического состояния поверхностных вод края и проведения эффективных водоохранных мероприятий.

Объекты: р. Амур и семь рек бассейна р. Уссури (одного из наиболее значимых притоков Амура): Бикин, Хор, Подхоренок, Бира, Кия, Малая Чирка и 2-ая Седьмая.

Методы. Концентрации макро-анионов (Cl^- , SO_4^{2-}) измерялись методом ионно-обменной хроматографии; макро-катионов (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), микроэлементов и редкоземельных элементов – методом ICP–MS (Agilent, 7500с). В качестве концентрации гидрокарбонатного иона (HCO_3^-) принималась величина щелочности.

Результаты. В июле 2011 г. проведены комплексные гидрохимические исследования в р. Амур и семи реках бассейна р. Уссури (одного из наиболее значимых притоков Амура): Бикин, Хор, Подхоренок, Бира, Кия, Малая Чирка и 2-ая Седьмая. В пробах речной воды были определены параметры основного солевого состава, микроэлементов и редкоземельных элементов. В период высокого расхода воды в высоко увлажненных южных районах Хабаровского края речные воды очень схожи по типу и величине минерализации: среди катионов доминирует Ca^{2+} , основным противоионом является HCO_3^- ; воды ультрапресные, Σ_i не превышает 50 мг/л. В поверхностных водах всех исследованных рек обнаружены высокие концентрации растворенных форм Al, Fe и Pb. В р. Малая Чирка – высокие концентрации растворенных Co, Cu, Mn и экстремально высокие Cd, превышающие средние глобальные концентрации в 40 раз. Содержание остальных микроэлементов в исследуемых реках в целом соответствовало их средним глобальным концентрациям и является характеристикой природного регионального фона в период летних паводков. Установлен региональный уровень суммарных концентраций растворимых форм редкоземельных элементов (1,44–5,44 мкг/л). Величины концентраций редкоземельных элементов в исследуемых реках указывают на однотипность источника их поступления. Рассчитанные суммарные суточные потоки макро-ионов, микроэлементов и редкоземельных элементов, поставляемые реками Бира, Кия, Подхоренок, Бикин, Хор и Амур, равны 61894, 377 и 2,21 т/сут, соответственно.

Ключевые слова:

Гидрохимический сток, макро-ионы, микроэлементы, редкоземельные элементы, река, Хабаровский край.

Введение

Гидрохимический сток является важным интеграционным показателем взаимодействия компонентов природной среды и хозяйственной деятельности. Его величина изменяется в широких пределах не только для разных рек [1], но и в пределах бассейна одной реки с разными природными зонами [2]. В настоящее время изменение климата приводит к интенсивной деградации многолетней мерзлоты в северных районах РФ [3]. Этот процесс может изменить систему питания северных рек, увеличив вклад грунтовых и подмерзлотных вод в речной сток. В связи с изменением климата происходят временные изменения гидрохимиче-

ского стока [4]. Другим фактором является разносторонняя хозяйственная деятельность (горнохимическое производство, вырубка леса, сельское хозяйство), которая может оказывать влияние на эвтрофность рек, благодаря увеличению концентраций органических веществ, биогенных элементов, что наблюдается, например, при лесных пожарах [5]. Поэтому современное знание химического и экологического статуса слабоизученных речных вод Хабаровского края является актуальной задачей в условиях меняющейся окружающей среды. Новые знания о гидрохимическом стоке рек необходимы для объективной оценки экологического состояния территории края.

Проблема качества поверхностных вод Хабаровского края неоднократно обсуждалась в литературе [5–7]. По территории края протекает более 120 тыс. рек. Химический состав и сток растворенных веществ большинства рек не изучен. Особую тревогу вызывают малые реки, которые наиболее уязвимы в отношении антропогенного воздействия на их водосборные бассейны. Постоянные наблюдения за качеством воды проводятся Росгидрометом (ФГБУ «Дальневосточное УГМС») на 23 водных объектах: 22 реках и в Амурской протоке. По результатам наблюдений 2014–2016 гг. практически все исследуемые водные объекты загрязнены соединениями марганца, общего железа, меди и цинка [8, 9]. Пять из восьми рассмотренных в этой работе рек включены в программу мониторинга поверхностных вод края: Амур (г. Хабаровск), Хор (пгт. Хор), Подхоренок (п. Дормидонтовка), Кия (с. Переяславка) и Бира (с. Лермонтовка) [8, 9]. Постоянные гидрохимические наблюдения в реках Бикин, Малая Чирка и 2-я Седьмая отсутствуют. По комплексу основных загрязняющих веществ одной из самых неблагоприятных рек края считается р. Подхоренок. Состояние воды в ней ухудшается из года в год: в 2013 г. она классифицировалась как «загрязненная» (3 класс качества), в 2014 – «грязная» (4 класс), а в 2016 – «экстремально грязная» (5 класс). Смена класса качества воды за несколько последних лет произошла в реках Хор, Кия и Бира – со «слабо загрязненных» (2 класс) на «грязные» (4 класс) [8, 9]. В реках Подхоренок и Бира отсутствует организованный сброс сточных вод. Наиболее благополучная ситуация складывается с водами р. Амур, качественные характеристики которых в последние годы не изменились – «загрязненная», 3 класс.

Изучение химического состава поверхностных вод Хабаровского края проводилось на протяжении продолжительного периода Институтом водных и экологических проблем ДВО РАН [5–7], а также ТИГ и ТОИ ДВО РАН [10, 11]. Эти работы отличались, как правило, ограниченным числом анализируемых компонентов (биогенные и основные элементы, реже – микроэлементы) и касались в основном реки Амур. Измерения редкоземельных элементов в речных водах края не проводились.

Цель данной работы – получение новых знаний о гидрохимическом стоке рек юга Хабаровского края, которые необходимы для объективной оценки экологического состояния территории края и проведения эффективных водоохранных мероприятий. В работе представлены данные о распределении растворенных форм макро-, микро- и редкоземельных элементов в поверхностных водах 8-ми разноморядковых рек южной части Хабаровского края.

Материалы и методы исследования

Для решения поставленных задач на территории Хабаровского края было выбрано 8 водных объектов: р. Амур (главная водная артерия края) и семь рек бассейна р. Уссури (одного из наиболее значимых притоков Амура): Бикин, Хор, Подхоренок, Бира, Кия, Малая Чирка и 2-я Седьмая (рис. 1). Согласно суще-

ствующей в стране классификации рек по площади их бассейнов (ГОСТ 19179-73), Бира, Кия, Малая Чирка и 2-я Седьмая относятся к категории малых рек; Бикин, Хор и Подхоренок – средние реки; Амур – большая река.

Гидрохимические исследования в этих реках были проведены 11 июля 2011 г. Пробы воды были отобраны с поверхностного горизонта в точках с координатами: 46,773° с.ш., 134,278° в.д. – р. Бикин; 47,141° с.ш., 134,345° в.д. – р. Бира; 47,532° с.ш., 134,795° в.д. – р. 2-я Седьмая; 47,789° с.ш., 134,928° в.д. – р. Подхоренок; 47,866° с.ш., 134,965° в.д. – р. Хор; 47,960° с.ш., 135,082° в.д. – р. Кия; 48,257° с.ш., 135,053° в.д. – р. Малая Чирка; 48,471° с.ш., 135,053° в.д. – р. Амур. Места отбора были приближены к автомобильной трассе М-60 (рис. 1). Образцы воды отфильтровывали через мембранный фильтр 0,45 мкм. Пробы для анализа макро-катионов, микроэлементов и редкоземельных элементов подкислялись азотной кислотой. Концентрации макро-анионов (Cl^- , SO_4^{2-}) были измерены методом ионно-обменной хроматографии на хроматографе LC-10A Shimadzu (Япония), а макро-катионов (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), микроэлементов и РЗЭ – масс-спектрометрическим методом с индуктивно связанной плазмой в Аналитическом центре ДВГИ ДВО РАН. В качестве концентрации гидрокарбонатного иона (HCO_3^-) принималась величина общей щелочности. Подробное описание методики определения общей щелочности приведено в работе [12]. Общая минерализация речной воды (Σ_i) определялась как сумма вкладов макрокомпонентов:

$$\Sigma_i = [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] + [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{Cl}^-] + [\text{HCO}_3^-].$$

Здесь в скобках концентрации параметров общего солевого состава (ОСС) в речных водах в размерности мг/л.



Рис. 1. Схема расположения исследуемых объектов южной части Хабаровского края

Fig. 1. Schematic map of rivers of southern Khabarovsk region that have been sampled. Stars – water sampling stations, red line – Khabarovsk region border

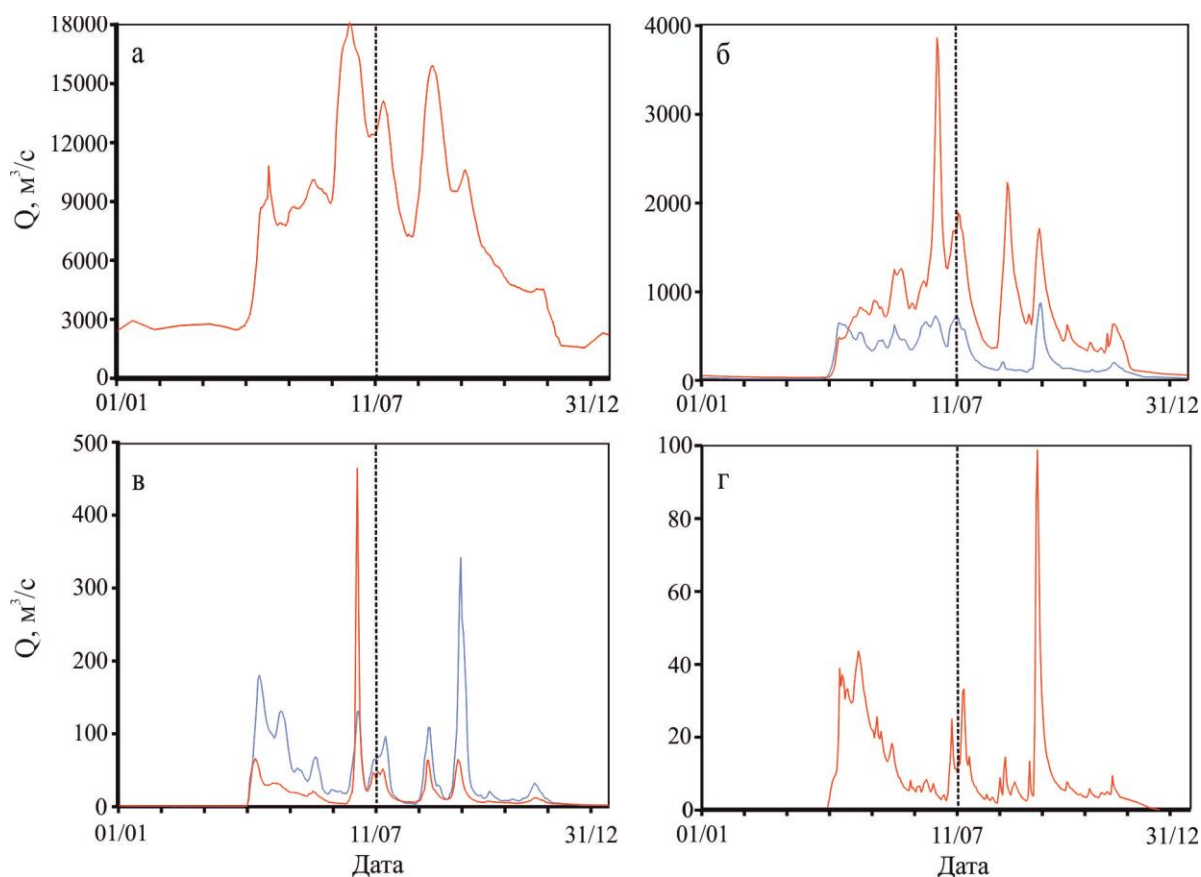


Рис. 2. Расходы воды в реках южной части Хабаровского края в 2011 г.: а) Амур; б) Хор (красная линия), Бикин (синяя линия); в) Подхоренок (красная линия), Кия (синяя линия); г) Бира. Пунктирная линия – дата отбора

Fig. 2. Daily river discharges in 2011: а) Amur; б) Khor (red line), Bikin (blue line); в) Podkhorenok (red line), Kiya (blue line); г) Bira. Dotted line – sampling date

Питание рек Хабаровского края главным образом дождевое, летне-осенние муссонные дожди формируют до 75 % годового стока. На юге края с апреля по октябрь выпадает до 90 % осадков, особенно много их в июле. Роль снегового питания в весенние месяцы не превышает 7 % [10]. Благодаря муссонному климату расходы рек существенно зависят от сезона. Характерными чертами гидрологического режима рек Хабаровского края, судя по данным многолетних наблюдений, являются слабо выраженное весеннее половодье, высокие, следующие один за другим, летние паводки и низкая зимняя межень [13].

Расходы воды в исследуемых реках в 2011 г. по данным Автоматизированной информационной системы государственного мониторинга водных объектов (АИС ГМВО) [14] показаны на рис. 2. Для рек Малая Чирка и 2-я Седьмая расходы не найдены. Из рис. 2 видно, что отбор проб пришелся на период пика паводка средней водности.

Результаты и обсуждение

Основной солевой состав

Концентрации параметров ОСС в речных водах, а также площади водосбора и расхода воды изученных рек приведены в табл. 1.

Суммарная аналитическая погрешность определения главных ионов была оценена с помощью величини

ны нормализованного зарядного баланса ионов NICB (normalized inorganic charge balance):

$$\text{NICB (\%)} = (\text{TZ}^+ - \text{TZ}^-) / \text{TZ}^+ \times 100,$$

где

$$\text{TZ}^+ = [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + 2[\text{Ca}^{2+}] + 2[\text{Mg}^{2+}]$$

$$\text{и } \text{TZ}^- = 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{Cl}^-] + [\text{HCO}_3^-].$$

Здесь в скобках – концентрации параметров ОСС в размерности мкмоль/л. Величины NICB для всех исследуемых рек, кроме р. Малая Чирка и р. 2-я Седьмая, не превышают 3 %. Такое небольшое несоответствие в суммах анионов и катионов определяется, как правило, суммарной погрешностью измерения главных ионов и вполне допустимо, особенно для рек с низкой минерализацией [15]. Несколько большее нарушение зарядного баланса в реках Малая Чирка и 2-я Седьмая (соответственно +4,2 и +5,8 %) связано, по мнению авторов, с присутствием в пробах «не учтенных» анионов: возможно, нитратов, фосфатов, органических кислот. Оценить количественно вклад этих анионов в величину TZ^- невозможно, так как они не были проанализированы в отобранных пробах.

Анализ полученных данных показал, что во всех рассмотренных реках поверхностные воды в период пика паводка 2011 г. были ультрапресными. В шести из восьми рассмотренных рек значения \sum_i не превышали 40 мг/л, а в реках 2-я Седьмая и Амур

$\Sigma_i \sim 50$ мг/л (табл. 1). Доступные нам исторические данные указывают на низкую минерализацию поверхностных вод Хабаровского края не только во время паводков, но и в другие периоды гидрологического режима [14]. В реках Бира, Кия, Бикин, Хор

даже в период зимней межени значения Σ_i не превышали 60 мг/л. Эта особенность достаточно однородного сезонного распределения Σ_i характерна для малых и наиболее чистых рек юга Дальнего Востока РФ [16].

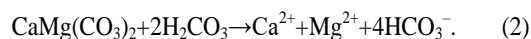
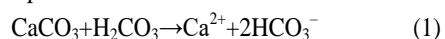
Таблица 1. Площадь водосбора (S), расход воды (Q), общая минерализация (Σ_i) и концентрации ионов основного солевого состава в реках юга Хабаровского края (11.07.2011)

Table 1. Drainage area (S), discharge (Q), total mineralization (Σ_i), and major element concentrations in the rivers of southern Khabarovsk region (11.07.2011)

Река River	Q , м ³ /с/м ³ /с	S , 10 ³ км ² /10 ³ км ²	Σ_i , мг/л/мг/л	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
				мкМ/μМ						
Бира/Bira	15	0,728	35,74	141,4	23,5	107,8	48,6	44,3	40,6	338
Амур/Amur	12400	1855	50,62	171,8	28,9	160,7	67,5	44,8	25,4	548
Кия/Kiya	37,5	0,829	38,07	114,4	25,6	123,2	53,5	39,5	22,9	403
Хор/Khor	1730	24,50	33,97	109,6	23,8	108,0	41,1	26,8	31,6	347
Подхоронок/Podkhorenok	64,3	2,33	37,32	124,8	24,8	116,5	56,0	35,5	34,8	374
Бикин/Bikin	726	21,40	35,75	84,0	18,4	132,5	55,1	40,0	35,7	354
Малая Чирка/Malaya Chirka	отс.	отс.	39,74	150,5	26,6	125,0	52,7	54,2	30,5	395
2-я Седьмая/2-ya Sedmaya	отс.	отс.	46,84	136,6	26,9	159,2	73,2	33,8	29,5	499

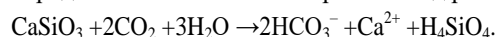
Химический состав речных вод зависит от многих факторов: рельефа, климата, состава геологических пород на водосборе, антропогенного воздействия [17]. Так, минерализация вод малых таежных рек севера Хабаровского края (Буреинское нагорье, хр. Турана, Дуссе-Аминь и др.) редко превышает 20 мг/л [6]. Этому способствует распространение на их водосборной площади интрузивных пород разного состава и возраста, которые трудно выщелачиваются, многолетняя мерзлота, препятствующая питанию рек грунтовыми водами, а также отсутствие крупных населенных пунктов – основных источников антропогенного загрязнения. На юге края минерализация поверхностных вод в 2 раза выше, что, на наш взгляд, в большей степени связано с составом подстилающих пород. Там преобладают разновозрастные осадочные и вулканогенно-осадочные породы, крупные массивы известняков и доломитов, карст [6, 18].

В рассмотренный период наблюдений обнаружено однородное распределение параметров ОСС в поверхностных водах исследованного региона. На это указывают низкие значения стандартных отклонений от средних величин относительного содержания катионов и анионов (в мкэкв/л), рассчитанных для всех рассматриваемых рек. Среди катионов в исследуемых реках доминирует Ca²⁺, среднее отношение Ca²⁺/TZ⁺=0,493±0,031. Средние отношения Na⁺/TZ⁺, Mg²⁺/TZ⁺ и K⁺/TZ⁺ составляли 0,246±0,038, 0,213±0,016 и 0,048±0,005, соответственно. Основным противоионом для катионов во всех реках является HCO₃⁻, среднее отношение HCO₃⁻/TZ⁻=0,795±0,042. Средние отношения SO₄²⁻/TZ⁻ и Cl⁻/TZ⁻ составляли 0,126±0,034 и 0,079±0,017, соответственно. Таким образом, в период летнего паводка 2011 г. вода во всех реках была однотипна – гидрокарбонатно-кальциевая, что указывает на однородность источников питания рек юга Хабаровского края. Высокие концентрации ионов Ca²⁺ и HCO₃⁻ указывают на процессы выветривания карбонатных пород в бассейнах рассмотренных рек:

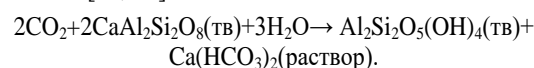


Согласно реакциям (1) и (2), стехиометрические молярные отношения Ca²⁺/HCO₃⁻ и (Ca²⁺+Mg²⁺)/HCO₃⁻ в продуктах карбонатного выветривания должны быть близки к 0,5. В рассмотренных реках средние величины Ca²⁺/HCO₃⁻ и (Ca²⁺+Mg²⁺)/HCO₃⁻ равны 0,32±0,02 и 0,46±0,03, соответственно. Эти данные указывают на выветривание магниезальных карбонатных минералов в бассейнах рек юга Хабаровского края в период высокого расхода воды. Известно, что интенсивность процессов химического выветривания в речных бассейнах возрастает с увеличением расхода воды и количества атмосферных осадков в регионе [19].

Среднее молярное Ca²⁺/Mg²⁺ отношение в исследованных речных водах равно 2,32±0,17. Это значение ниже величины Ca²⁺/Mg²⁺ в палеозойских карбонатах, равной ~5,2, но в два раза выше средней величины в базальтовых породах, равной 1,0±0,6 [20]. Этот факт указывает на присутствие в речных водах юга Хабаровского края продуктов выветривания не только карбонатных, но и силикатных пород. Величины Ca²⁺/Na⁺, Mg²⁺/Na⁺ и HCO₃⁻/Na⁺ молярных отношений в исследованных речных водах также указывают на влияние продуктов выветривания силикатных пород на химический состав речных вод региона:



Возможно также химическое выветривание глинистых минералов, например, превращение Са-плагиоклаза в каолинит [21, 22]:



Таким образом, поступающие в реки с грунтовыми водами продукты выветривания карбонатных и силикатных пород играют важную роль в формировании химического состава поверхностных вод юга Хабаровского края.

Важной величиной, характеризующей экспорт растворенных веществ реками в приемные бассейны, является величина ионного потока (или потока глав-

ных ионов), поскольку ионный поток (J_i) составляет основную массу переносимых рекой веществ [15, 19]. Поток растворенного вещества также широко используется в литературе как индикатор скорости химического выветривания [20, 22].

На основании полученных данных о расходе воды и концентрации главных ионов в исследуемых реках были рассчитаны их абсолютные суточные потоки (J_i):

$$J_i = Q \times C, \quad (3)$$

где Q – расход реки, C – концентрация ионов или их сумма (\sum_i) в мг/л.

Как видно из приведенной формулы, все закономерности ионного стока целиком связаны с особенностями величин водного стока и минерализации воды. Этот факт указывает на сильную зависимость ионного стока от водоносности рек. По поводу характера этой зависимости высказываются различные мнения. Так, О.А. Алекин полагал, что полной пропорцио-

нальности между ионным и водным стоками не может быть из-за различия в минерализации воды [15]. Однако в работе [19] обнаружена прямая пропорциональность между потоками HCO_3^- и расходом воды для 4-х крупных рек мира с различными гидрологическими режимами: Янцзы, Хуанхэ, Жемчужной и Миссисипи. Авторы объясняют этот факт процессами химического выветривания породообразующих минералов в бассейнах этих рек, интенсивность которых возрастает с увеличением расхода воды и количества атмосферных осадков в регионе.

В табл. 2 приведены рассчитанные по уравнению (3) величины суточных потоков главных ионов. Величины $J_{\Sigma i}$ в исследованных реках в период летнего паводка изменялись в значительных пределах: от ~46 т/сут в реке с минимальным расходом (р. Бира) до ~54 тыс. т/сут в реке с максимальным расходом (р. Амур) (табл. 2).

Таблица 2. Потоки (т/сут) ионов основного солевого состава и суммарные суточные потоки макро-ионов ($J_{\Sigma i}$), микроэлементов (Σ_{ME}) и редкоземельных элементов (Σ_{REE}) в некоторых реках юга Хабаровского края (11.07.2011)

Table 2. Daily fluxes (t/day) of major elements and total daily fluxes of major elements ($J_{\Sigma i}$), trace elements (Σ_{TE}), and rare earth elements (Σ_{REE}) in southern Khabarovsk region rivers (11.07.2011)

Река River	$J_{\Sigma i}$	J_{Na^+}	J_{K^+}	$J_{\text{Ca}^{2+}}$	$J_{\text{Mg}^{2+}}$	J_{Cl^-}	$J_{\text{SO}_4^{2-}}$	$J_{\text{HCO}_3^-}$	Σ_{ME} (Σ_{TE})	Σ_{REE}
Бира/Bira	46,56	4,2	1,2	5,6	1,5	2,0	5,1	26,8	0,80	0,0033
Амур/Amur	54214	4230	1210	6897	1756	1703	2613	35804	294	1,711
Кия/Kiya	122	8,4	3,2	15,8	4,2	4,5	7,0	78,7	1,88	0,0047
Хор/Khor	5061	375	139	645	149	142	453	3159	45,8	0,319
Подхоренок/Podkhorenok	209	16,1	5,4	26,1	7,6	7,1	18,7	128	5,47	0,023
Бикин/Bikin	2241	121	45,4	333	84,0	89,0	215	1354	28,70	0,148

Примечание: Σ_{ME} рассчитан без учета цинка.

Note: Σ_{TE} was calculated without Zn.

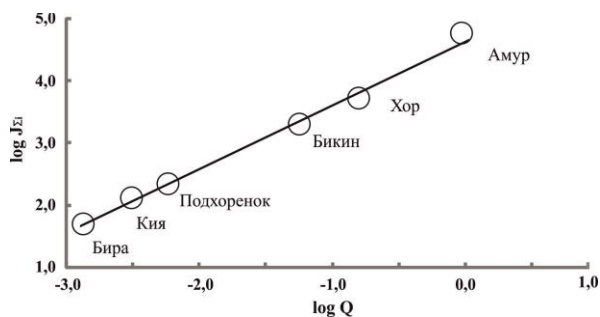


Рис. 3. Сравнительная характеристика суточного ионного потока ($J_{\Sigma i}$, т/сут) и водного стока (Q , км³/сут) в реках Хабаровского края в период летнего паводка. Корреляция приведена в log-log шкалах. Линия регрессии: $\log J_{\Sigma i} = 1,031 \times \log Q + 4,632$ ($R^2 = 0,998$)

Fig. 3. Correlation between total daily flux of major elements ($J_{\Sigma i}$, t/day) and discharge (Q , km³/day) in the rivers of southern Khabarovsk region during summer flood. Correlation is shown in log-log scales. Regression line: $\log J_{\Sigma i} = 1,031 \times \log Q + 4,632$ ($R^2 = 0,998$)

Из-за малого количества данных мы не можем установить сезонный характер связи ионного и водного стоков для каждой из рассмотренных в этой работе рек. Однако в период летнего паводка 2011 г.

для поверхностных вод исследуемой территории Хабаровского края, представленной реками Бира, Кия, Подхоренок, Бикин, Хор и Амур, обнаружена прямая пропорциональность ($R^2 = 0,993-0,998$) между логарифмами потоков всех главных ионов и логарифмами расхода воды. В качестве примера на рис. 3 показана сравнительная характеристика логарифмов суммарного суточного потока макро-ионов ($J_{\Sigma i}$, т/сут) и суточного водного стока (Q , км³/сут) в этих реках. Этот результат подтверждает наш вывод об однородности источников питания рек юга Хабаровского края в период высокого расхода воды и обильных атмосферных осадков.

Микроэлементный состав

Микроэлементы более подвержены фракционированию в процессах химического выветривания и транспорта растворенных веществ, чем макроэлементы, что дает основание использовать их при изучении природы и интенсивности указанных процессов [11, 23]. Концентрации растворенных форм 16-ти микроэлементов в водах изученных рек приведены в табл. 3.

Мы не смогли найти объяснение экстремально высоким величинам концентрации растворенного цинка (Zn) в исследуемых реках. Реальным выглядит только величина 16 мкг/л, обнаруженная в р. Амур (табл. 3).

В остальных реках измеренные концентрации в десятки, сотни и даже тысячи раз выше, чем в р. Амур (табл. 3). Высокие концентрации Zn ранее были обнаружены в некоторых малых реках Хабаровского края, но они не превышали 40–60 мкг/л [8, 9]. Измеренные нами концентрации Zn в реках Бира и Малая Чирка, равные 10 и 115 мг/л, соответственно, на несколько порядков выше и сопоставимы с концентрациями в наиболее загрязненных реках мира, которые расположены на юге Испании в области сульфидной минерализации и промышленно развитой городской территории [24, 25]. По этой причине концентрации Zn приведены в табл. 3, но исключены из рассмотрения для характеристики региональных особенностей микрорезультативного состава рек юга Хабаровского края.

В поверхностных водах всех 8-ми исследованных рек обнаружены высокие концентрации и других микроэлементов: растворенного алюминия (Al), железа (Fe) и свинца (Pb). Минимальная концентрация Al, равная 53 мкг/л, была определена в р. Амур. Эта

величина почти в 2 раза выше средней концентрации в речных водах [24], но хорошо согласуется со средним содержанием алюминия в бассейне р. Уссури на территории Приморского края, равным 52 мкг/л [11]. Максимальные концентрации Al (230 мкг/л) обнаружены в реках Подхоронок, Малая Чирка и 2-я Седьмая (табл. 3). Минимальные концентрации Fe, не превышающие 200 мкг/л, были получены в реках Амур, Хор и Бира, а максимальные (400–670 мкг/л) – в реках 2-я Седьмая, Малая Чирка и Подхоронок (табл. 3) Эти величины превышают средние концентрации речных вод [23, 24] в 3–10 раз. Содержание Pb в р. Малая Чирка превышает среднюю концентрацию речных вод почти в 100 раз, в р. Подхоронок – в 13 раз, в остальных реках – в 5–10 раз (табл. 3). В р. Малая Чирка превышены концентрации растворенного кадмия (Cd), кобальта (Co), меди (Cu) и марганца (Mn): по сравнению со средними значениями [23, 24] в 43, 6, 9 и 3 раза, соответственно (табл. 3).

Таблица 3. Концентрации растворимых форм микроэлементов в реках юга Хабаровского края (мкг/л) (11.07.2011)

Table 3. Dissolved trace element concentrations in the rivers of southern Khabarovsk region (μg/l) (11.07.2011)

Элемент Element	Амур Amur	Хор Khor	Малая Чирка Malaya Chirka	Подхоронок Podkhorenok	Кия Kiya	2-я Седьмая 2-ya Sedmaya	Бира Bira	Бикин Bikin	Среднее Average
Cd	0,01	0,041	3,5	0,025	0,031	0,038	0,061	0,017	0,08
Cr	0,27	0,46	0,74	0,84	0,39	0,72	0,92	0,58	0,70
Cu	1,4	2,2	13,1	2,7	1,7	2,7	2,0	1,9	1,5
Fe	165	170	469	669	381	412	396	275	66
Mn	6,5	7,1	103	37	61	24	16,2	12,2	34
Pb	0,38	0,68	7,5	1,1	0,79	0,68	1,1	0,59	0,079
Sr	36	25	35	29	36	49	43	35	60
Ba	10,2	7,6	21,1	15,8	25,1	15,8	9,9	7,5	23
Zn	16	949	115100	145	459	1280	10750	174	0,6
Be	0,017	0,017	0,037	0,036	0,015	0,024	0,027	0,023	0,009
V	0,51	0,51	0,70	0,69	0,47	0,86	1,1	0,64	0,71
Al	53,3	92	232	226	72	221	142	124	32
Rb	0,69	0,76	1,1	0,64	0,94	0,68	0,72	0,55	1,6
Tl	0,003	0,006	0,015	0,004	0,005	0,006	0,02	0,004	0,007
Co	0,06	0,085	0,86	0,25	0,26	0,20	0,15	0,22	0,15
Ag	0,002	0,004	0,01	0,007	0,003	0,005	0,004	0,005	н.о.

Примечание: в качестве средних концентраций использовали данные [24].

Note: average concentrations are taken from [24].

Установление природного фона всех тяжелых металлов является сложной задачей, поскольку эти элементы широко используются в хозяйственной деятельности и являются основными загрязнителями окружающей среды [11, 23]. В этой связи интересно распределение Al в реках юга Хабаровского края. Известно, что алюминий почти не подвержен влиянию антропогенного фактора, мало растворим и является продуктом эрозии земной поверхности [23]. В исследуемых реках концентрация Al изменяется от 53 мкг/л в р. Амур до 230 мкг/л в реках Подхоронок, Малая Чирка и 2-я Седьмая (табл. 3). Содержание остальных микроэлементов в исследуемых реках в целом соответствовало их средним концентрациям [23, 24] и является, таким образом, характеристикой природного регионального фона в период летних паводков.

На основании полученных данных о расходе воды и концентрации растворенных микроэлементов в ис-

следуемых реках по уравнению (3) были рассчитаны их абсолютные суточные потоки ($J_{MЭ}$). В табл. 2 приведены величины суммарных суточных потоков растворенных микроэлементов ($\sum_{MЭ}$), полученные суммированием потоков всех измеренных микроэлементов, кроме Zn. Следует отметить, что 99 % величин $\sum_{MЭ}$ во всех рассмотренных реках (в отсутствии цинка) составляет вклад растворенных алюминия, железа, марганца, бария и стронция.

Редкоземельные элементы

Степень изученности РЗЭ в речных водах Хабаровского края слабая, отрывочные данные по некоторым РЗЭ существуют в литературе только для реки Амур [7]. Полученные в этой работе результаты являются первыми комплексными исследованиями в этой области.

Региональный уровень растворенных форм РЗЭ в речных водах юга Хабаровского края изменяется от

1,44 (р. Кия) до 5,44 мкг/л (р. Малая Чирка) (табл. 4). Средние содержания РЗЭ в исследуемых водах составляют от 2,13 до 2,81 мкг/л. При этом во всех изученных реках концентрации легких РЗЭ выше, чем тяжелых и составляют 81–85 % от суммарных концентраций.

Таблица 4. Содержание растворимых форм редкоземельных элементов (мкг/л) в реках юга Хабаровского края (11.07.2011)

Table 4. Concentration of REE in the rivers (µg/l) of southern Khabarovsk region (11.07.2011)

Элемент Element	Бира Bira	Подхоронок Pokhorenok	Малая Чирка Malaya Chirka	Кия Kiya	Хор Khor	Амур Amur	Бикин Bikin
Eu	0,03	0,051	0,053	0,019	0,024	0,018	0,029
Ce	0,808	1,27	1,97	0,425	0,611	0,478	0,702
Pr	0,131	0,222	0,271	0,079	0,117	0,084	0,125
Sm	0,121	0,217	0,243	0,075	0,113	0,082	0,128
Ho	0,019	0,038	0,039	0,012	0,018	0,013	0,02
Gd	0,122	0,224	0,258	0,075	0,118	0,087	0,131
Tb	0,018	0,033	0,037	0,01	0,017	0,012	0,018
Lu	0,008	0,014	0,012	0,005	0,007	0,005	0,007
Dy	0,098	0,194	0,201	0,057	0,093	0,068	0,102
Er	0,055	0,106	0,103	0,034	0,05	0,039	0,058
Nd	0,56	0,96	1,13	0,349	0,505	0,372	0,551
Tm	0,007	0,015	0,013	0,004	0,007	0,005	0,008
Yb	0,049	0,095	0,083	0,029	0,043	0,033	0,049
La	0,492	0,752	1,03	0,272	0,41	0,301	0,441
HREE	0,406	0,769	0,8	0,244	0,376	0,281	0,423
LREE	2,112	3,421	4,644	1,201	1,756	1,317	1,947
Σ=L+H(REE)	2,52	4,19	5,44	1,44	2,13	1,6	2,37
HREE %	16,1	18,3	14,7	16,9	17,6	17,6	17,8
LREE %	83,9	81,7	85,3	83,1	82,4	82,4	82,2
Eu/Eu*	1,12	1,05	0,96	1,15	0,94	0,96	1,02
Y	0,47	0,91	0,95	0,29	0,44	0,34	0,5
Ce/Ce*	0,69	0,67	0,81	0,63	0,61	0,65	0,65
(La/Yb)/n	0,97	0,77	1,2	0,91	0,92	0,89	0,87

Примечание: LREE – сумма легких РЗЭ; $Eu/Eu^*=2*Eu/(Sm^*+Cd^*)$; HREE – сумма тяжелых РЗЭ; $Ce/Ce^*=2*Ce/(La^*+Pr^*)$ ΣREE – общая сумма РЗЭ.

Note: ΣREE is the total amount of REE; LREE is the sum of lighy REE; HREE is the sum of heavy REE; $Eu/Eu^*=2*Eu/(Sm^*+Cd^*)$; $Ce/Ce^*=2*Ce/(La^*+Pr^*)$.

Содержание растворенных РЗЭ в речных водах в значительной степени зависит от состава геологических пород водосбора и процессов их выветривания [23]. Исследуемые воды обогащены легкими РЗЭ (табл. 4) и относятся, согласно классификации Ю.А. Балашова, к так называемым «лантановым водам», которые, как правило, дренируются кислыми породами [26].

Для сглаживания пилообразного характера профили распределения РЗЭ в исследованных речных водах были нормированы по отношению к североамериканскому сланцу [27] (рис. 4).

Сравнение РЗЭ для рек юга Хабаровского края с величинами в реках Приморского края [16] и средними для рек величинами [24] показано на рис. 4. Полученные данные схожи и сопоставимы между собой по конфигурации. Во всех реках, кроме р. Малая Чирка, показатель соотношений La/Ybn равен 0,77–0,97, что отражает небольшое обогащение вод тяжелыми РЗЭ и указывает на возрастание их миграционной способности в ряду La–Lu. В реке Малая Чирка La/Ybn=1,20. Все исследованные реки имеют четко выраженную

отрицательную цериевую аномалию ($Ce/Ce^*=0,61–0,81$) (рис. 4), наличие которой в пресных водах определяется химическими свойствами церия. В трех реках (Амур, Малая Чирка и Хор) проявлена отрицательная европиевая аномалия ($Eu/Eu^*=0,94–0,96$), а для остальных рек – положительная европиевая аномалия ($Eu/Eu^*=1,01–1,15$). Однотипные профили РЗЭ в реках юга Хабаровского края различаются только величинами концентраций. Из всех рек выделяется р. Малая Чирка, где обнаружены самые высокие значения РЗЭ. Такое превышение концентраций РЗЭ в этой реке наводит на мысль о влиянии хозяйственной деятельности человека на состав ее вод. Во всех исследованных реках обнаружено накопление группы средних редкоземельных элементов, что характерно и для рек Приморского края [16] (рис. 4). Величины суммарных суточных потоков растворенных РЗЭ (Σ_{РЗЭ}) приведены в табл. 2.

Таким образом, полученные данные по распределению и концентрациям РЗЭ в исследуемых реках указывают на однородность источника поступления РЗЭ.

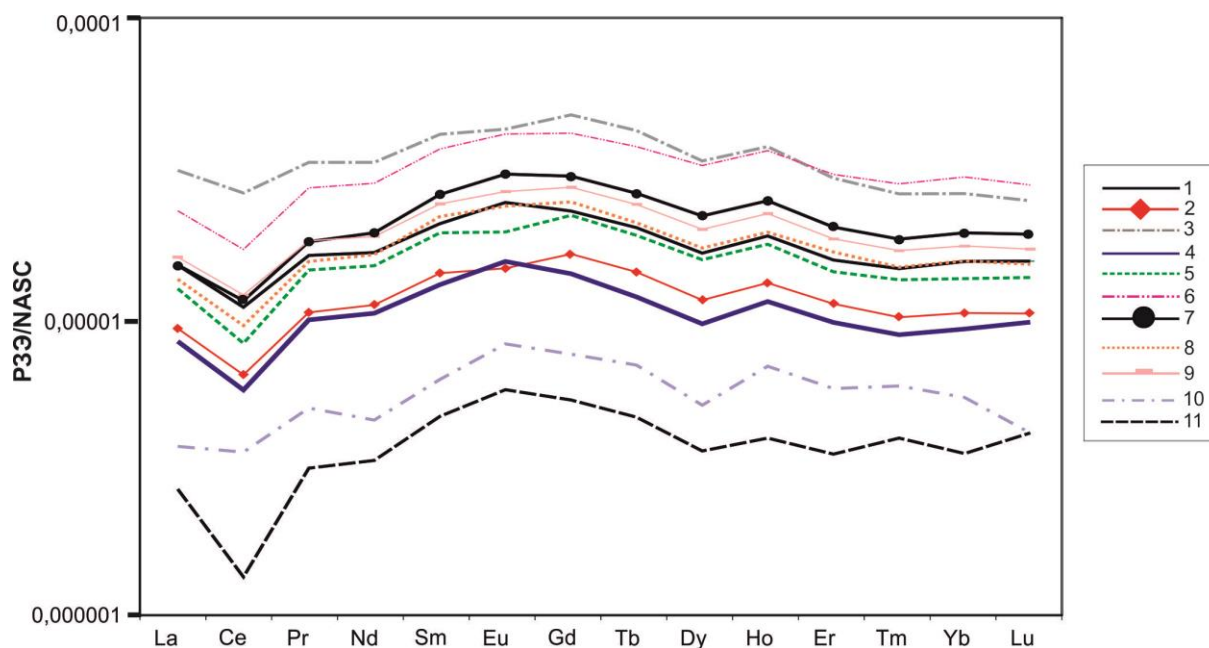


Рис. 4. Профили распределения концентраций редкоземельных элементов в реках юга Хабаровского края (1 – Бира; 2 – Амур; 3 – Малая Чирка, 4 – Кия; 5 – Хор; 6 – Подхоренок; 7 – 2-ая Седьмая; 8 – Бикин; 9 – средние значения РЭЭ в южной части Хабаровского края; 10 – средние величины в реках [24]; 11 – средние концентрации РЭЭ в Приморском крае [16])

Fig. 4. Profile distributions of rare earth element concentrations in the rivers of southern Khabarovsk region (1 – Bira, 2 – Amur, 3 – Malaya Chirka, 4 – Kiya, 5 – Khor, 6 – Podkhorenok, 7 – 2-aya Sedmaya, 8 – Bikin, 9 – southern Khabarovsk region averages; 10 – averages in the river waters [24]; 11 – southern Primorye averages [16])

Заключение

1. В июле 2011 г. проведены комплексные исследования гидрохимического стока 8-ми водных объектов юга Хабаровского края: р. Амур и семи рек бассейна Усури (одного из наиболее значимых притоков Амура): Бикин, Хор, Подхоренок, Бира, Кия, Малая Чирка и 2-я Седьмая. В пробах речной воды были определены параметры основного солевого состава, микроэлементы и редкоземельные элементы.
2. В период высокого расхода воды в высоко увлажненных южных районах Хабаровского края речные воды очень схожи по типу и величине минерализации: среди катионов доминирует Ca^{2+} , основным противоионом является HCO_3^- ; воды ультрапресные, величина минерализации не превышает 50 мг/л. Важную роль в формировании химического состава поверхностных вод юга Хабаровского края играют продукты выветривания карбонатных и силикатных пород, которые поступают в реки с грунтовыми водами.
3. В поверхностных водах всех исследованных рек обнаружены высокие концентрации растворенных форм Al, Fe и Pb. В р. Малая Чирка – высокие

концентрации растворенных Co, Cu, Mn и экстремально высокие – Cd, превышающие средние глобальные концентрации в 40 раз. Содержание остальных микроэлементов в исследуемых реках в целом соответствует их средним речным концентрациям и является характеристикой природного регионального фона в период летнего паводка.

4. Установлен региональный уровень суммарных концентраций растворимых форм РЭЭ в реках юга Хабаровского края, который варьируется от 1,44 до 5,44 мкг/л. Полученные данные по распределению и концентрации РЭЭ в исследуемых объектах указывает на однородность источника их поступления и отражает общий состав пород водосборного бассейна.
5. Рассчитанные суммарные суточные потоки компонентов ОСС, микроэлементов и редкоземельных элементов, поставляемые реками Бира, Кия, Подхоренок, Бикин, Хор и Амур, равны 61894, 377 и 2,21 т/сут, соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 16-35-60098 мол_а_док., РФФИ № 16-05-00166.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Milliman J.D., Farnsworth K.L. River discharge to the coastal ocean. A global synthesis. – Cambridge: Cambridge university press, 2011. – 384 p.
2. Пространственные закономерности изменения химического состава и стока речных вод в бассейне Оби / О.Г. Савичев,

А.К. Мазуров, И.И. Пипко, В.И. Сергиенко, И.П. Семилетов // ДАН. – 2016. – Т. 466. – № 2. – С. 202–206.

3. The spatial and interannual dynamics of the surface water carbonate system and air-sea CO_2 fluxes in the outer shelf and slope of the Eurasian Arctic Ocean / I.I. Pipko, S.P. Pugach, I.P. Semiletov, L.G. Anderson, N.E. Shakhova, Ö. Gustafsson,

- I.A. Repina, E.A. Spivak, A.N. Charkin, A.N. Salyuk, K.P. Shcherbakova, E.V. Panova, O.V. Dudarev // *Ocean Science*. – 2017. – V. 13. – P. 997–1016.
4. Increasing alkalinity export from large Russian Arctic rivers / T.W. Drake, S.E. Tank, A.V. Zhulidov, R.M. Holmes, T. Gurtovaya, R.G.-M. Spencer // *Environmental Science and Technology*. – 2018. – V. 52. – P. 8302–8308.
 5. Шестеркин В.П., Шестеркина Н.М. Влияние крупных лесных пожаров на гидрохимический режим таежных рек Приамурья // *География и природные ресурсы*. – 2002. – № 2. – С. 47–52.
 6. Форина Ю.А. Особенности химического состава воды малых рек северного Сихотэ-Алиня // *Чтения памяти Владимира Яковлевича Леванидова*. – 2011. – Вып. 5. – С. 557–562.
 7. Шестеркин В.П., Шестеркина Н.М. Трансформация химического состава вод среднего Амура в зимнюю межень после трансграничного загрязнения 2005 года // *География и природные ресурсы*. – 2018. – № 1. – С. 52–58.
 8. Государственный доклад о состоянии и об охране окружающей среды Хабаровского края в 2014 г. / под ред. В.М. Шихалева. – Хабаровск: ООО «ПРИНТ», 2015. – 219 с.
 9. Государственный доклад о состоянии и об охране окружающей среды Хабаровского края в 2016 г. / под ред. А.Б. Ермолина. – Ижевск: ООО «ПРИН-2», 2017. – 226 с.
 10. Состояние морских экосистем, находящихся под влиянием стока реки Амур / отв. ред. В.П. Челомин. – Владивосток: Дальнаука, 2009. – 238 с.
 11. Чудаева В.А. Миграция химических элементов в водах Дальнего Востока. – Владивосток: Дальнаука, 2002. – 392 с.
 12. Интеркалибровка метода Бруевича для определения общей щелочности в морской воде / Г.Ю. Павлова, П.Я. Тищенко, Т.И. Волкова и др. // *Океанология*. – 2008. – Т. 48. – № 3. – С. 477–483.
 13. Многолетние данные о режиме и ресурсах поверхностных вод суши / под ред. Т.С. Шмидт. – Л.: Гидрометеоздат, 1986. – Т. 1. – Вып. 21. – 387 с.
 14. Автоматизированная информационная система государственного мониторинга водных объектов (АИС ГМВО). URL: <https://gmvo.skniivh.ru/> (дата обращения 12.01.2017).
 15. Алейкин О.А. Основы гидрохимии. – Л.: Гидрометиздат, 1970. – 444 с.
 16. Основной солевой состав и редкоземельные элементы как индикаторы экологического состояния рек южного Приморья / Е.А. Вах, Г.Ю. Павлова, Т.А. Михайлик и др. // *Изв. ТПУ. Инжиниринг георесурсов*. – 2017. – Т. 328. – № 1. – С. 39–49.
 17. Meybeck M. Global occurrence of major elements in rivers // *Surface and ground water, weathering and soils*. V. 5. *Treatise of Geochemistry* // Eds. H.D. Holland, K.K. Turekian et al. – Amsterdam: Elsevier, 2004. – P. 207–223.
 18. Берсенева Ю.И. Карст Дальнего Востока. – М.: Наука, 1989. – 172 с.
 19. A comparative overview of weathering intensity and HCO₃ flux in the world's major rivers with emphasis on the Changjiang, Huanghe, Zhujiang (Pearl) and Mississippi Rivers / W.J. Cai, X. Guo, C.T.A. Chen et al. // *Continental Shelf Research*. – 2008. – V. 28. – P. 1538–1549.
 20. Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers / J. Gaillardet, B. Dupre, P. Laouvat, C.J. Allegre // *Chemical Geology*. – 1999. – V. 159. – P. 3–30.
 21. Карбонатное равновесие вод реки Раздольной / П.Я. Тищенко, Т.А. Михайлик, Г.Ю. Павлова и др. // *Геохимия*. – 2017. – Т. 55. – № 3. – С. 236–248.
 22. White A.F., Blum A.E. Effect of climate on chemical weathering in watersheds // *Geochimica et cosmochimica acta*. – 1995. – V. 59. – P. 1729–1747.
 23. Гордеев В.В. Геохимия системы река–море. – М.: И.П. Матушкина И.И., 2012. – 452 с.
 24. Gaillardet J., Viers J., Dupre B. Trace elements in rivers waters // *Treasure on Geochemistry*. – Amsterdam: Elsevier Pergamon, 2004. – V. 5. – P. 225–272.
 25. Metal biogeochemistry in the Tinto-Odiel rivers (Southern Spain) and in the Dulf of Cadiz: a synthesis of the results of TOROS project / F. Elbaz-Poulichet, Ch. Braungardt, E. Achterberg et al. // *Continental Shelf Research*. – 2001. – V. 21. – P. 1961–1973.
 26. Балашов Ю.А. Геохимия редкоземельных элементов. – М.: Наука, 1976. – 267 с.
 27. The «North American shale composite»: its composition, major and trace element characteristics / L.P. Gromet, R.F. Dumek, L.A. Haskin, R.L. Korotev // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1984. – V. 48. – P. 2469–2482.

Поступила 14.01.2019 г.

Информация об авторах

Павлова Г.Ю., кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории гидрохимии, Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева Дальневосточного отделения Российской академии наук.

Вах Е.А., кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник кафедры безопасности в чрезвычайных ситуациях и защиты окружающей среды, Дальневосточный федеральный университет; научный сотрудник лаборатории гидрохимии, Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева Дальневосточного отделения Российской академии наук.

Тищенко П.Я., доктор химических наук, заведующий лабораторией гидрохимии, Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева Дальневосточного отделения Российской академии наук.

Петухов В.И., доктор технических наук, заведующий кафедрой безопасности в чрезвычайных ситуациях и защиты окружающей среды, Дальневосточный федеральный университет.

UDC 550.42

HYDROCHEMICAL DISCHARGE OF RIVER WATERS OF SOUTHERN KHABAROVSK REGION IN THE PERIOD OF SUMMER HIGH WATER

Galina Yu. Pavlova¹,
pavlova@poi.dvo.ru

Elena A. Vakh^{2,1},
Adasea@mail.ru

Pavel Ya. Tishchenko²,
tpavel@poi.dvo.ru

Valeriy I. Petukhov¹,
petukhovv@mail.ru

¹ V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute,
43, Baltiyskaya street, Vladivostok, 690041, Russia.

² Far Eastern Federal University,
8, Sukhanov street, Vladivostok, 690950, Russia.

The relevance of the research consists in studying hydrochemical river discharge as one of the main indicators of the ecological state of water objects.

The main aim of the research is to obtain new knowledge on hydrochemical discharge of the rivers at southern Khabarovsk region, which are required for objective assessment of the ecological status of the region and for carrying out effective water protection measures.

Objects of the research are the Amur River and seven lesser streams: Bikin, Khor, Podkhorenok, Bira, Kiya, Malaya Chirka, 2-ya Sedmaya.

Methods. Concentration of major anions (Cl^- , SO_4^{2-}) were analyzed by ion chromatography (Shimadzu LC-10A); major cations (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), trace elements and rare earth elements – with ICP-MS (Agilent, 7500c) method. The hydrocarbonate ion (HCO_3^-) concentration was taken as the total alkalinity. It was analyzed by direct titration by Bruyevich method. The total mineralization (Σ_i) is the sum of concentrations of major river water elements.

Results. In July 2011 the Amur River and seven lesser streams (Bikin, Khor, Podkhorenok, Bira, Kiya, Malaya Chirka, 2-aya Sedmaya), located at southern part of Khabarovsk region, were sampled and analyzed for their major elements, trace elements and rare earth elements. During summer flood river waters are low-mineralized, Σ_i does not exceed 50 mg/l. Ca^{2+} is the predominant cation and HCO_3^- is the major counter-ion for cations in all samples. High concentrations of dissolved Al, Fe u Pb were found in the surface waters of all the rivers studied. In the Malaya Chirka River there are high concentrations of dissolved Co, Cu, Mn and extremely high Cd, exceeding the average global concentrations in 40 times. The concentration of the other trace elements in the studied rivers is in general corresponded to their average global concentrations and is a characteristic of the natural regional background during summer floods. A regional level of total concentrations of soluble forms of rare earth elements (1,44–5,44 $\mu\text{g/l}$) was established. The distribution and level of rare earth elements concentrations in the studied river waters reflect the overall composition of the watershed rocks. The calculated total daily fluxes of major elements, trace elements and rare earth elements, supplied by the Bira, Kiya, Podhorenok, Bikin, Khor and Amur rivers, equal to 61894, 377 and 2,21 t/day, respectively.

Key words:

Hydrochemical discharge, major ions, trace elements, rare earth elements, river, Khabarovsk region.

The research was financially supported by the RFBR grants no. 16-35-60098 мол_a_ док., no. 16-05-00166.

REFERENCES

1. Milliman J.D., Farnsworth K.L. *River discharge to the coastal ocean. A global synthesis*. Cambridge, Cambridge university press, 2011. 384 p.
2. Savichev O.G., Mazurov A.K., Pipko I.I., Sergiyenko V.I., Semiletov I.P. Spatial patterns of the evolution of the chemical composition and discharge of river water in the Ob river. *Doklady Earth Sciences*, 2016, vol. 466, no. 2, pp. 202–206. In Rus.
3. Pipko I.I., Pugach S.P., Semiletov I.P., Anderson L.G., Shakhova N.E., Gustafsson Ö., Repina I.A., Spivak E.A., Charkin A.N., Salyuk A.N., Shcherbakova K.P., Panova E.V., Dudarev O.V. The spatial and interannual dynamics of the surface water carbonate system and air-sea CO_2 fluxes in the outer shelf and slope of the Eurasian Arctic Ocean. *Ocean Science*, 2017, vol. 13, pp. 997–1016.
4. Drake T.W., Tank S.E., Zhulidov A.V., Holmes R.M., Gurtovaya T., Spencer R.G.-M. Increasing alkalinity export from large Russian Arctic rivers. *Environmental Science and Technology*, 2018, vol. 52, pp. 8302–8308.
5. Shesterkin V.P., Shesterkina N.M. The influence of large forest fires on the hydrochemical regime of the taiga rivers of the Amur region. *Geography and Natural Resources*, 2002, no. 2, pp. 47–52. In Rus.
6. Forina Yu.A. Osobennosti khimicheskogo sostava vody malykh rek severnogo Sikhote-Alinya [Features of chemical composition of water of small rivers of the northern Sikhote-Alin]. *Chteniya pamyati Vladimira Yakovlevicha Levanidova*, 2011, vol. 5, pp. 557–562.
7. Shesterkin V.P., Shesterkina N.M. Transformation of the chemical composition of the Middle Amur waters in the winter low water after transboundary pollution of 2005. *Geography and Natural Resources*, 2018, no. 1, pp. 52–58. In Rus.
8. *Gosudarstvenny doklad o sostoyanii i ob okhrane okruzhayushchey sredy Khabarovskogo kraya v 2014 g.* [State report on the state and environmental protection of the Khabarovsk Territory in 2014]. Ed. by V.M. Shikhalev. Khabarovsk, PRINT Publ., 2015. 219 p.

9. Gosudarstvenny doklad o sostoyanii i ob okhrane okruzhayushchey sredy Khabarovskogo kraya v 2016 g. [State report on the state and environmental protection of the Khabarovsk Territory in 2016]. Ed. by A.B. Ermolin. Izhevsk, PRIN-2 Publ., 2017. 226 p.
10. Sostoyanie morskikh ekosistem, nakhodyashchikhsya pod vliyaniem stoka reki Amur [The state of marine ecosystems under the influence of the flow of the Amur River]. Ed. by V.P. Chemolin. Vladivostok, Dalnauka Publ., 2009. 238 p.
11. Chudayeva V.A. Migratsiya khimicheskikh elementov v vodakh Dalnego Vostoka [Migration of chemical elements in the waters of the Far East]. Vladivostok, Dalnauka Publ., 2002. 392 p.
12. Pavlova G.Yu., Tishchenko P.Ya., Volkova T.I., Dickson A., Wallmann K. Intercalibration of the Bruevich method for determining the total alkalinity in seawater. *Oceanology*, 2008, vol. 48, no. 3, pp. 477–483. In Rus.
13. Mnogoletnie dannye o rezhime i resursakh poverkhnostnykh vod sushi [Long-term data on the regime and resources of surface land waters]. Ed. by T.S. Shmidt. Leningrad, Gidrometeoizdat Publ., 1986. Vol. 1, no. 21, 387 p.
14. Avtomatizirovannaya informatsionnaya sistema gosudarstvennogo monitoringa vodnykh ob'yektov [Automated information system for state monitoring of water objects]. Available at: <https://gmvo.skniivh.ru/> (accessed 12 January 2019).
15. Alekin O.A. Osnovy gidrokhimii [Basics of hydrochemistry]. Leningrad, Gidrometizdat Publ., 1970. 444 p.
16. Vakh E.A., Pavlova G.Yu., Mikhaylik T.A., Tishchenko P.Ya., Semkin P.Yu. Basic salt composition and rare earth elements as indicators of ecological state of the river of southern Primorye. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2017, vol. 328, no. 1, pp. 39–49. In Rus.
17. Meybeck M. Global occurrence of major elements in rivers. Surface and ground water, weathering and soils. *Treatise of Geochemistry*. Eds. H.D. Holland, K.K. Turekian. Amsterdam, Elsevier, 2004. Vol. 5, pp. 207–223.
18. Bersenev Yu.I. *Karst Dalnego Vostoka* [Far East Karst]. Moscow, Nauka Publ., 1989. 172 p.
19. Cai W.J., Guo, X., Chen C.T.A. A comparative overview of weathering intensity and HCO₃ flux in the world's major rivers with emphasis on the Changjiang, Huanghe, Zhujiang (Pearl) and Mississippi Rivers. *Continental Shelf Research*, 2008, vol. 28, pp. 1538–1549.
20. Gaillardet J., Dupre B., Laouvat P., Allegre C.J. Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chemical Geology*, 1999, vol. 159, pp. 3–30.
21. Tishchenko P.Ya., Mikhaylik T.A., Pavlova G.Yu., Tishchenko P.P., Koltunov A.M., Jing Zhang. Carbonate equilibrium of the waters of the Razdolnaya River. *Geochemistry*, 2017, vol. 55, no. 3, pp. 236–248. In Rus.
22. White A.F., Blum A.E. Effect of climate on chemical weathering in watersheds. *Geochimica et cosmochimica acta*, 1995, vol. 59, pp. 1729–1747.
23. Gordeyev V.V. *Geokhimiya sistemy reka–more* [Geochemistry of sea–river system]. Moscow, IP Matushkina I.I. Publ., 2012. 452 p.
24. Gaillardet J., Viers J., Dupre B. Trace elements in rivers waters. *Treasure on Geochemistry*. Amsterdam, Elsevier Pergamon, 2004. Vol. 5, pp. 225–272.
25. Elbaz-Poulichet F., Braungardt Ch., Achterberg E. Metal biogeochemistry in the Tinto-Odiel rivers (Southern Spain) and in the Dulf of Cadiz: a synthesis of the results of TOROS project. *Continental Shelf Research*, 2001, vol. 21, pp. 1961–1973.
26. Balashov Yu.A. *Geokhimiya redkozemelnykh elementov* [Geochemistry of rare earth elements]. Moscow, Nauka Publ., 1976. 267 p.
27. Gromet L.P., Dumek R.F., Haskin L.A., Korotev R.L. The «North American shale composite»: its composition, major and trace element characteristics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1984, vol. 48, pp. 2469–2482.

Received: 14 January 2019.

Information about the authors

Galina Yu. Pavlova, Cand. Sc., leading researcher, V.I. Ilichev Pacific Oceanological Institute.

Elena A. Vakh, Cand. Sc., researcher, Far Eastern Federal University; V.I. Ilichev Pacific Oceanological Institute.

Pavel Ya. Tishchenko, Dr. Sc., head of laboratory, V.I. Ilichev Pacific Oceanological Institute.

Valeriy I. Petukhov, Dr. Sc., professor, Far Eastern Federal University.

УДК 550.47:504.7:582.29(571.150)

ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ЛИШАЙНИКА *Rhizocarpon* НА КАМНЕ КАК ИНДИКАТОР ПЕРЕНОСА ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ НА ТЕРРИТОРИЮ АЛТАЯ

Робертус Юрий Владимирович¹,
ariocol@mail.gorny.ru

Рихванов Леонид Петрович²,
rikhvanov@tpu.ru

Юсупов Дмитрий Валерьевич³,
yusupovd@mail.ru

Любимов Роман Владимирович¹,
ariocol@mail.gorny.ru

Кивацкая Анна Васильевна¹,
ariocol@mail.gorny.ru

Ситникова Валентина Александровна⁴,
valya_90_well@mail.ru

Большунова Татьяна Сергеевна⁵,
BolshunovaTS@gmail.com

¹ Институт водных и экологических проблем СО РАН,
Россия, 656038, г. Барнаул, ул. Молодежная, 1.

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

³ Амурский государственный университет,
Россия, 675027, г. Благовещенск, Игнатьевское шоссе, 21.

⁴ Алтайский региональный институт экологии,
Россия, 649100, Республика Алтай, с. Майма, ул. Заводская, 54.

⁵ АО «ТомскНИПИнефть»,
Россия, 634027, г. Томск, пр. Мира, 72.

Актуальность работы обусловлена необходимостью изучения экологических последствий многолетнего трансграничного переноса загрязняющих веществ из индустриальных центров Восточного Казахстана на территорию Алтайского края и Республики Алтай.

Цель: определить элементный состав и особенности распределения химических элементов в эпилитном лишайнике *Rhizocarpon geographicum* (L.) DC. на камне как биогеохимическом индикаторе спецификации и интенсивности трансграничного переноса загрязняющих веществ на территорию Алтая.

Методы: отбор образцов лишайника *Rhizocarpon geographicum* (L.) DC. на скальных обнажениях нижнепалеозойских терригенных пород для определения содержания в них ртути методом атомной абсорбции и 28 химических элементов методом инструментального нейтронно-активационного анализа, обработка полученных данных методами прикладной статистики.

Результаты. Впервые получены данные об уровнях содержания и особенностях распределения комплекса химических элементов в лишайнике *Rhizocarpon geographicum* (L.) DC. на камне на территории Алтая. Проведено сравнение данных с региональным фоном и кларком в биосфере. Установлено наличие двух групп элементов в лишайнике – микроэлементов неорганической пыли и ассоциации химических элементов полиметаллических руд (Zn, As, Sb, Br, Hg, Au). Приведена аргументация в пользу преобладающего поступления элементов второй ассоциации в лишайник *Rhizocarpon* из атмосферных выпадений, переносимых с территории Восточного Казахстана. Выявлена обширная площадь повышенных концентраций изученных элементов в лишайнике *Rhizocarpon*, пространственно совпадающая с ранее установленной областью загрязнения снежного и растительного покрова на территории региона. Сделан вывод о пригодности элементного состава эпилитного лишайника *Rhizocarpon* на камне в качестве биогеохимического индикатора спецификации и интенсивности трансграничного переноса загрязняющих веществ на территорию Алтая.

Ключевые слова:

Горный Алтай, трансграничный перенос, лишайник *Rhizocarpon* на камне, элементный состав, биогеохимический индикатор.

Введение

В литературе накипные лишайники, обитающие на выходах горных пород (скалы, отдельные глыбы), выделяются в отдельную группу эпилитной лишайниковой флоры. Особенности этой группы лишайников являются: медленный постоянный рост, долголетие, азальное питание, безбарьерное накопление загрязняющих веществ [1–4]. Это делает их чувствительным биогеохимическим индикатором качества приземного атмосферного воздуха и позволяет по ним

картографировать зоны многолетнего поступления поллютантов в окружающую среду [5–17].

Полученные в последнее время данные по факту загрязнения снегового и растительного (листья тополя, годовые кольца лиственницы) покровов показывают, что на территорию Горного Алтая (Республика Алтай и Алтайский край) в течение длительного периода в результате трансграничных переносов выбросов загрязняющих веществ выпадает определенный спектр тяжелых металлов и токсичных элементов, ком-

понентов полиметаллических руд, перерабатываемых металлургическими предприятиями Восточного Казахстана – Усть-Каменогорским свинцово-цинковым, Зырянским свинцовым и Лениногорским полиметаллическим комбинатами [18, 19].

С учетом этого обстоятельства, авторами была изучена возможность дополнительной оценки специфики атмосферных выпадений выбросов от этих предприятий на территории Горного Алтая по элементному составу обитающих на выходах горных пород эпилитных лишайников.

Материалы и методы

Объектом изучения служили покрытые эпилитными лишайниками скальные выходы горных пород в основном кембро-ордовикского возраста (*катунская*, *кудатинская* и *сайлюгемская* свиты горноалтайской серии). Для достижения однородности химического состава литогенного субстрата выбирались главным образом обнажения терригенных пород (песчаники, алевролиты, алевролитопесчаники), на которых преобладали кальцефобные виды накипных лишайников.

Изученная территория относится к западной части Республики Алтай, непосредственно граничащей с Восточно-Казахстанской областью (ВКО). Лишайники опробованы в 10 точках на трех ориентированных на северо-запад профилях, удаленных от населенных пунктов и автодорог более чем на 0,5 км. Расстояние между профилями составило 50–60 км, а между точками – 35–50 км (рис. 1).

Всего в западной части Республики Алтай было отобрано 10 образцов доминирующего на обнажениях терригенных пород накипного литофильного лишай-

ника Ризокарпон географический (*Rhizocarpon geographicum* (L.) DC.), представленного мелкими (1–3 мм), преимущественно накипными (корковыми) агрегатами. Отдельные его экземпляры имеют по периферии венчик из рассеченных пластинок, что позволяет относить Ризокарпон также и к листоватым лишайникам. Его расселение на каменном субстрате различно. Нередко он занимает большие площади, придавая им характерную бледно-зеленовато-серую окраску (рис. 2). Как правило, с *Rhizocarpon geographicum* (L.) DC. в подчиненном количестве соседствуют до 3–5 видов других эпилитных лишайников.



Рис. 1. Схема отбора образцов лишайника *Rhizocarpon* на территории Алтая

Fig. 1. Scheme of sampling the lichen *Rhizocarpon* on the territory of Altai



Рис. 2. Скопления накипного лишайника *Rhizocarpon geographicum* (L.) DC. на обнажении песчаников близ с. Усть-Сема. Справа строение отдельного слоевища лишайника

Fig. 2. Accumulations of scale lichen *Rhizocarpon geographicum* on the outcrop of sandstones near the village Ust-Sema. On the right is the structure of a separate lichen strata

Отбор образцов проводился в сухую погоду специальным ножом-скребком. Взятый материал просматривался под микроскопом и очищался от породы. Подготовка образцов к анализам заключалась в истирании материала.

Элементный состав образцов лишайника (28 элементов) изучен в ядерно-геохимической лаборатории мето-

дом инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА) на исследовательском реакторе ИРТ-Т в Томском политехническом университете (аналитик А.Ф. Судыко). Определение содержания ртути выполнено методом атомной абсорбции (пирилита) на ртутном анализаторе «РА-915+» с приставкой «ПИРО-915+» в Международном инновационном

научно-образовательном центре «Урановая геология» в Томском политехническом университете (аналитик Е.М. Турсуналиева). Для контроля точности определения ртути и элементов ИНАА использовался стандартный образец состава листа березы ЛБ-1 (ГСО 8923-2007).

Элементный состав каменного субстрата (пород горноалтайской серии) в местах отбора лишайника был изучен АО «Горно-Алтайская экспедиция» методом ISP-MS при геологическом доизучении площадей масштаба 1:200000 на территории Горного Алтая.

По данным анализов рассчитаны статистические параметры, коэффициенты (Кс) и кларки (Кк) концентрации относительно регионального фона и биосферы соответственно, определены корреляционные связи элементов в лишайнике.

Результаты и их обсуждение

Известно, что лишайники – это группа организмов биоиндикаторов, которые обитают преимущественно только в экологически чистых местах. К числу таких мест относится территория Горного Алтая, где отсутствуют крупные промышленные предприятия, а основной отраслью экономики является сельское хозяйство с преобладающим экстенсивным животноводством. Эти обстоятельства способствуют широкому развитию разнообразных эпилитных лишайников на обнажениях и элювиально-делювиальных развалах горных пород.

Впервые оцененное содержание микроэлементов (МЭ) в лишайнике *Rhizocarpon geographicum* (L.) DC. на территории Западного Алтая характеризуется в целом низкими значениями, умеренной вариабельностью (в основном до 50 %), превышением регионального фона в 2–14 раз (в среднем в 6 раз). Среднее содержание большинства изученных МЭ в 1,5–5 раз ниже их кларка в биосфере [20], кроме кальция, бария, стронция, цинка, мышьяка, сурьмы, брома, ртути и золота, среднее содержание которых в 1,1–8,6 раза (в среднем в 3,5 раза) выше кларковых значений (табл. 1).

Для изученных МЭ в литогенном субстрате – терригенных породах горноалтайской серии – присущи в целом невысокие концентрации и слабая их вариабельность, а также низкое превышение регионального фона – от 1,2 до 4 ед., при среднем значении 2,2 ед. Характерно, что для упомянутой ассоциации МЭ (Ca, Zn, As, Sb, Br, Hg, Au) проявлены максимальные значения отношения их содержания в лишайнике и породном субстрате (2–4,7 ед.), что указывает на их дополнительное поступление в лишайник (табл. 1).

Большинство МЭ в лишайнике *Rhizocarpon geographicum* (L.) DC. имеют между собой тесные положительные связи, которые составляют более 50 % от их общего числа. Наибольшее число таких связей характерно для редкоземельных и литофильных МЭ, в том числе для порообразующих макроэлементов (кроме кальция).

На этом фоне в лишайнике выделяется вышеотмеченная ассоциация МЭ, представленная цинком, мышьяком, сурьмой, бромом, ртутью, золотом, то есть типоморфными элементами полиметаллических ме-

сторождений Рудного Алтая. Для них характерно отсутствие корреляционных связей или их небольшое число (в основном между собой). Другой чертой этой ассоциации является наличие преимущественно отрицательных связей с редкоземельными и литофильными МЭ (табл. 2), что указывает на разные «носители» этих групп микроэлементов в изученный лишайник. Для РЗЭ и литофильных МЭ это неорганическая пыль, для рудных МЭ – выбросы предприятий.

Таблица 1. Содержание элементов в лишайнике *Rhizocarpon geographicum* (L.) DC. и его литогенном субстрате на территории Алтая, мг/кг

Table 1. Contents of elements in the lichen *Rhizocarpon geographicum* (L.) DC. and its lithogenic substrate on the territory of Altai, mg/kg

Элементы Elements	Лишайник (n=10) Lichen <i>Rhizocarpon geographicum</i> (L.) DC.				Литогенный субстрат (n=25) Lithogenic substrate			среднее 1/среднее 2 ед. mean 1/mean 2, units
	фон background	среднее mean	Кс*, ед. (units)	Кк**, ед. (units)	фон background	среднее mean	Кс*, ед. (units)	
Ca , %	0,8	4,00	5,0	2,50	1	1,65	1,6	2,42
Na, %	0,1	0,37	3,7	0,19	1,5	2,47	1,6	0,15
Fe, %	0,2	1,19	5,9	0,54	2	3,90	1,9	0,30
Cr	0,3	23,7	7,9	0,47	50	111	2,2	0,21
Co	0,5	4,74	9,5	0,22	10	19,1	1,9	0,25
Zn	5	36,7	7,3	0,80	10	16,0	1,6	2,29
Ba	30	102	3,4	2,84	150	431	2,9	0,24
Sr	20	87,0	4,4	2,17	50	185	3,7	0,47
Cs	0,2	1,17	5,8	0,19	2	3,90	2,0	0,43
Sc	0,8	4,10	5,1	0,59	10	16,4	1,6	0,25
La	2	8,37	4,2	0,84	10	22,8	2,3	0,37
Lu	0,05	0,15	3,0	0,37	0,2	0,36	1,8	0,40
Ce	10	21,3	2,1	0,71	20	46,6	2,3	0,46
Hf	0,2	1,52	7,6	0,76	2	3,97	2,0	0,38
Ta	0,05	0,22	4,4	0,11	0,3	0,71	2,4	0,32
Yb	0,2	0,90	4,5	0,45	1,5	2,46	1,6	0,36
Nd	1	7,68	7,7	0,77	20	23,7	1,2	0,32
As	0,25	3,41	13,6	1,14	5	1,20	2,4	2,84
Sb	0,15	2,15	14,3	8,58	4	1,00	2,5	2,14
Br	1	4,49	4,5	0,17	0,3	1,00	3,3	4,49
Au	0,0005	0,005	10,0	7,14	0,001	0,0025	2,5	2,00
Hg	0,05	0,22	4,2	1,10	0,01	0,04	4,0	4,73
Th	0,5	2,10	4,2	0,26	4	6,93	1,7	0,30
U	0,1	0,70	7,0	0,35	1	1,93	1,9	0,36

* – среднее содержание относительно регионального фона, ** – то же кларка элементов в биосфере [20]. Жирным шрифтом выделены микроэлементы, накапливающиеся в лишайнике *Rhizocarpon*.

* – average content relative to the regional background, ** – the same clarke of elements in the biosphere [20]. The elements accumulating in the lichen are marked in bold.

Отметим, что и в других компонентах природной среды, в частности в снеготалой воде, снеговой пыли, а также в золе листьев тополя (*Populus laurifolia* Ledeb.), корреляционные связи вышеотмеченных рудных МЭ в целом заметно слабее, чем у породных МЭ, что также указывает на различные источники поступления этих двух ассоциаций на территорию Алтая [19].

Таблица 2. Характер корреляционных связей МЭ в лишайнике *Rhizocarpon geographicum*

Table 2. Nature of correlations of microelements in the lichen *Rhizocarpon geographicum* (L.) DC.

Ca	Na,Fe	Cr	Co	Zn	Ba,Sr	Cs	P3Э	Sc	As	Sb	Br	Au	Hg	Th	U
Число положительных корреляционных значимых связей между МЭ ($p \geq 0,05$) в лишайнике, %															
Number of positive correlation of significant relationships between trace elements ($p \geq 0,05$) in lichen, %															
22	70	59	52	0	59	25	70	70	11	7	0	0	4	43	59
Число отрицательных корреляционных связей между МЭ в лишайнике, %															
Number of negative correlations between trace elements in lichen, %															
15	7	15	7	35	11	26	11	11	37	59	56	81	44	11	15

Жирным шрифтом выделены микроэлементы с минимальным числом значимых корреляционных связей.

The trace elements with a minimum number of significant correlations are marked in bold.

Такая же особенность проявлена и для талой воды ледника Большой Актру, где МЭ состава полиметаллических руд имеют корреляционные положительные связи между собой и отрицательные – с породными элементами. При этом число их значимых связей на порядок меньше, чем у породных МЭ. По мнению [21], это указывает на раздельное поступление характеризуемых ассоциаций на территорию региона.

Содержание рудных МЭ в золе листьев тополя (*Populus laurifolia* Ledeb.) – одного из наиболее представительных биогеохимических индикаторов антропогенного воздействия в Западном Алтае – в 3–6 раз выше регионального фона (породных МЭ не более чем в 2 раза) [22]. Еще более контрастные значения проявлены для отношения средних концентраций рудных МЭ в золе листьев тополя в г. Усть-Каменогорске (место локации основных источников выбросов рудных МЭ) и на территории Западного Алтая (табл. 3).

Пространственно совпадающие между собой области повышенного содержания как рудных, так и породных МЭ в лишайнике *Rhizocarpon geographicum*

(L.) DC. образуют на изученной территории языкообразный зонально построенный биогеохимический мегаореол, вытянутый в северо-восточном и частично в восточном направлении, согласно преобладающим ветрам. На территории Западного Алтая его площадь составляет до 25 тыс. км², длина более 300 км при средней ширине 100–120 км. Границы этого мегаореола, как правило, слабо и умеренно контрастные.

Таблица 3. Содержание МЭ в золе листьев тополя в Восточно-Казахстанской области и в Западном Алтае, мг/кг [3]

Table 3. Content of microelements in the ash of the poplar leaves in East Kazakhstan and in West Altai, mg/kg [3]

Показатели Parameters	Микроэлементы/Trace elements							
	Породные Rock				Рудные Ore			
	Cr	Ce	Sr	Co	Zn	Cd	As	Sb
Среднее, Алтай Mean, Altai	1,8	1,02	910	3,4	60	2,8	0,5	0,3
Региональный фон Алтая Altai regional background	1,0	0,5	500	2,0	20	0,7	0,1	0,05
Среднее/фон, ед. Mean/background, units	1,8	2,0	1,8	1,7	3,0	4,0	5,0	6,0
Среднее, Усть-Каменогорск Mean, Ust-Kamenogorsk	2,9	1,87	1254	7,7	3090	39,3	2,5	2,1
Усть-Каменогорск/Алтай, ед. Ust-Kamenogorsk/Altai, units	1,6	1,8	2,5	2,3	51,5	14,0	5,0	7,0

Жирным шрифтом выделены микроэлементы, накапливающиеся в листьях тополя в ВКО и на Алтае.

The trace elements accumulating in poplar leaves in East Kazakhstan region and Altai are marked in bold.

Пространственное положение, морфология и внутреннее строение этого мегаореола в целом совпадает с ранее установленной на территории Алтая областью повышенных концентраций элементов полиметаллических руд в снеговой пыли, для которых также проявлена тенденция уменьшения содержания при удалении от восточной границы Восточно-Казахстанской области (рис. 3).

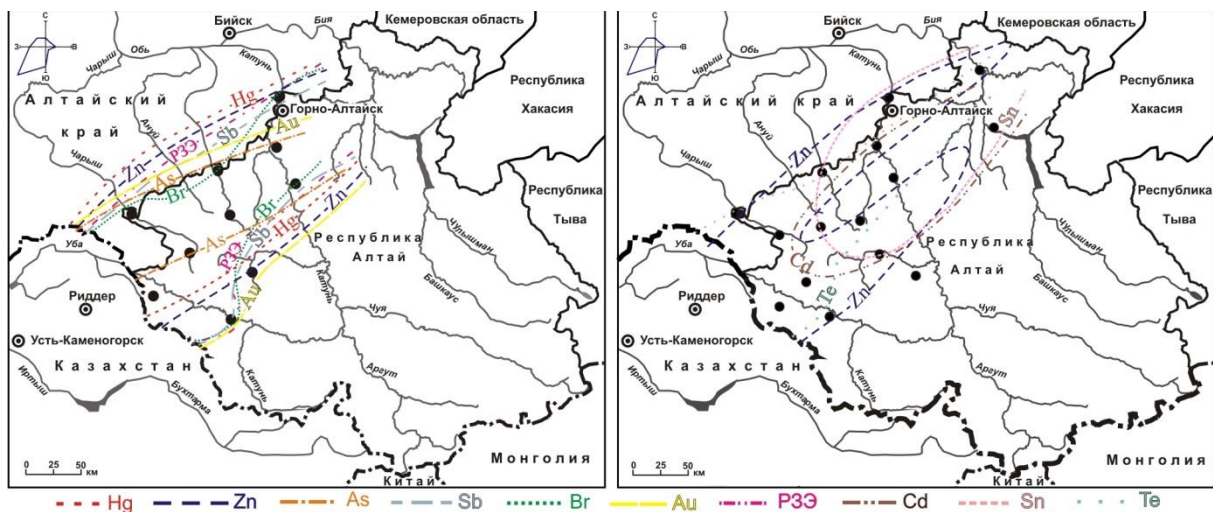


Рис. 3. Характер распределения МЭ в лишайнике *Rhizocarpon geographicum* (слева) и в снеговой пыли (справа) на территории Алтая

Fig. 3. Nature of distribution of microelements in the lichen *Rhizocarpon geographicum* (left) and in snow dust (right) in the Altai territory

Идентичная ситуация характерна для областей повышенных (пониженных) концентраций МЭ и макрокомпонентов в снеготалой воде, золе листьев тополя, годичных кольцах лиственницы сибирской [19]. Обобщенная картина загрязнения этих и других деponирующих природных сред в результате воздушного переноса химических элементов и их соединений указывает на предприятия цветной металлургии ВКО как вероятный источник их поступления на территорию Алтая (рис. 4).

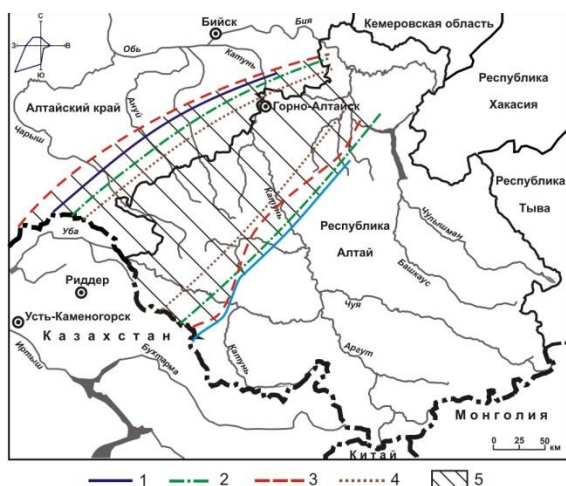


Рис. 4. Обобщенные ореолы МЭ в компонентах природной среды на территории Алтая. Обобщенные контуры загрязнения: 1 – лишайника *Rhizocarpon geographicum*, 2 – снеговой пыли, 3 – листьев тополя черного, 4 – снеготалой воды; 5 – обобщенная область загрязнения природной среды

Fig. 4. Generalized areas of microelements in the components of the natural environment. Generalized pollution contours: 1 – *Rhizocarpon geographicum* lichen, 2 – snow dust, 3 – black poplar leaves, 4 – snow melt water; 5 – generalized area of environmental pollution

Следует отметить, что проблема аэрогенного переноса на территорию Алтая тяжелых металлов, содержащихся в выбросах металлургических предприятий Восточно-Казахстанской области, изучена недостаточно. Тем не менее, имеются достоверные данные об аномально высоком присутствии типоморфных элементов полиметаллических руд в талой воде ледников региона (Белуха, Бол. Актру и др.) [21], в годичных кольцах древесных видов [23], а также в природных планшетах атмосферных выпадений – в снеговом, растительном и почвенном покровах [19, 24].

Так, ранее проведенными эпизодическими исследованиями установлено, что в снеговом покрове на сопредельной с Восточно-Казахстанской областью территории Алтая проявлена область пониженных значений pH и повышенных концентраций сульфатов, соединений азота и основных химических элементов полиметаллических руд, что указывает на кислотный характер формирующих трансграничных атмосферных выпадений (из-за присутствия окисленной серы и азота) [19].

Имеющиеся данные позволяют в общем виде провести реконструкцию геоэкологических последствий многолетнего трансграничного переноса загрязняющих веществ на территорию Алтая, в том числе установить положение генерализованного следа атмосферных выпадений, оценить их хронологию, спектр и интенсивность.

Таким образом, геохимический отклик природной среды Алтая на привнос охарактеризованной ассоциации поллютантов с территории Восточно-Казахстанской области носит всеобъемлющий характер, в разной степени проявленный во всех транслирующих и деponирующих загрязняющих средах. Для его достоверной оценки необходимо проведение полноценных исследований, включающих кроме комплекса геохимических исследований изучение состава, особенностей переноса и выпадения «высотных» и приземных аэрозолей.

Необходимо также отметить, что фактор трансграничного переноса загрязняющих веществ на территории Алтая является одной из приоритетных экологических проблем региона, что предполагает необходимость полноценной оценки его последствий.

Выводы

На основании вышеизложенных данных можно сделать следующие выводы:

1. Элементный состав эпилитного лишайника *Rhizocarpon geographicum* (L.) DC., развитого на обнажениях терригенных пород на смежной с Восточным Казахстаном территории Западного Алтая, представлен в основном ассоциацией литофильных и редкоземельных элементов неорганической пыли и типоморфной ассоциацией микроэлементов (Zn, As, Sb, Hg, Au, Br и др.), содержащихся в выбросах предприятий цветной металлургии Восточно-Казахстанской области.
2. Области повышенных концентраций ассоциаций МЭ в лишайнике *Rhizocarpon geographicum* (L.) DC. пространственно совпадают с обширным ореолом наложенного загрязнения снегового, почвенного и растительного покровов и наиболее интенсивно проявлены на приграничной с Казахстаном территории Алтая.
3. Элементный состав лишайника *Rhizocarpon geographicum* (L.) DC. и, вероятно, других эпилитных лишайников на камне является биогеохимическим индикатором специфики, интенсивности прошлой и современной антропогенной деятельности, а также может использоваться в качестве дополнительного метода при изучении и мониторинге состояния приземной атмосферы.
4. Приведенные данные и материалы ранее проведенных исследований дают основание считать, что в результате многолетнего трансграничного переноса выбросов предприятий металлургического цикла Восточно-Казахстанской области на территории Западного Алтая сформировалась область загрязнения компонентов природной среды, медико-экологические последствия которого нуждаются в дальнейшем углубленном изучении.

Список литературы

1. Кузнецова В.Ф. Эпифитные лишайники как индикаторы загрязнения атмосферного воздуха газообразными поллютантами, тяжелыми металлами и радионуклидами: автореф. дис. ... канд. наук. – Нижний Новгород, 2004. – 24 с.
2. Richardson D.H.S. Pollution monitoring with lichens. Naturalists' handbooks. – Slough: Richmond Publishing, 1992. – 19 p.
3. Сафранкова Е.А. Комплексная лишайноиндикация общего состояния атмосферы урбозкосистем: дис. ... канд. наук. – Брянск, 2014. – 204 с.
4. Richardson D.H.S. Understanding the pollution sensitivity of lichens // Botanical Journal of the Linnean Society. – 1988. – V. 96. – P. 31–43.
5. Biogeochemical characteristics of epiphytic lichen Lobaria pulmonaria of the Barguzin nature reserve (the Republic of Buryatia, Russia) / T. Bolshunova, L. Rikhvanov, A. Mezhibor, L. Zhornyak, N. Baranovskaya, E. Eremina // Journal of Environmental Engineering and Landscape Management. – 2018. – V. 26. – № 2. – С. 120–127.
6. Элементный состав лишайника на шифере как биоиндикатор загрязнения атмосферы агломерации г. Горно-Алтайска / Ю.В. Робертус, Л.П. Рихванов, В.А. Ситникова, К.С. Савенко, Т.С. Большунова // Известия ТПУ. Инжиниринг георесурсов. – 2018. – Т. 329. – № 4. – С. 70–78.
7. Bargagli R. Moss and lichen biomonitoring of atmospheric mercury: a review // Science of the Total Environment. – 2016. – V. 572. – P. 216–231.
8. Conti M.E., Cecchetti G. Biological monitoring: lichens as bioindicators of air pollution assessment – a review // Environmental Pollution. – 2001. – V. 114 (3). – P. 471–492.
9. Rossbach M., Lambrecht S. Lichens as biomonitors: global, regional and local aspects // Croatica Chemica Acta. – 2006. – V. 79 (1). – P. 119–124.
10. Monitoring air quality using lichens in Ghelyabinsk, Russia Federation / A.M. Kostryukova, T.G. Krupnova, I.V. Mashkova, E.E. Schelkanova // International Journal of GEOMATE. – 2017. – V. 12. – № 34. – P. 101–106.
11. Lichen monitoring as a potential tool in environmental forensics: case study of the Cu smelter and former mining town of Karabash, Russia / O.W. Purvis, B.J. Williamson, B. Spiro, V. Udachin, I.N. Mikhailova, A. Dolgoplova // Geological Society, London, Special Publications. – 2013. – V. 384. – P. 133–136.
12. Bozkurt Z. Determination of airborne trace elements in an urban area using lichens as biomonitors // Environmental monitoring and assessment. – 2017. – V. 189. – № 11. – P. 1–12. DOI: 10.1007/s10661-017-6275-x
13. Vasilevich M.I., Vasilevich R.S. Features of heavy metal accumulation by epiphytic lichens in background areas of the taiga zone in the European northwest of Russia // Russian Journal of Ecology. – 2018. – V. 49. – № 1. – P. 14–20.
14. Koroleva Y., Revunkov V. Air pollution monitoring in the south-east Baltic using the epiphytic lichen Hypogymnia physodes // Atmosphere. – 2017. – V. 8. – № 7. – P. 1–12.
15. Will-Wolf S., Jovan S., Amacher M.C. Lichen elements as pollution indicators: evaluation of methods for large monitoring programmes // The lichenologist. – 2017. – V. 49. – № 4. – P. 415–424.
16. Assessing atmospheric pollution in a petrochemical industrial district using a lichen-air quality index (IIAQI) / C. Boonpeng, W. Polyiam, K. Boonpragob, C. Sriviboon, D. Sangiamdee, S. Watthana // Ecological indicators. – 2018. – V. 95. – P. 589–594.
17. De Nicola F., Adamo P., Giordano S. Comparison of lichen and moss bags as monitoring devices of airborne trace elements and PAHs / Biomonitoring of air pollution using mosses and lichens: a passive and active. Approach state of the art research and perspectives. – New York: Nova Science Publishers, 2016. – P. 177–194.
18. Данилова Н.Г., Чапаева Г.В. Экологический мониторинг состояния окружающей среды Восточно-Казахстанской области в 1999 году // Наш общий дом: Матер. междунар. конф. – Барнаул, 2000. – С. 27–29.
19. Индикация компонентами природной среды трансграничного переноса загрязняющих веществ на территорию Горного Алтая / Ю.В. Робертус, В.Н. Удачин, Л.П. Рихванов, А.В. Кивацкая, Р.В. Любимов, Д.В. Юсупов // Известия ТПУ. – 2016. – Т. 327. – № 9. – С. 39–48.
20. Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов: Справочник. В 6 кн. – М.: Недра, 1996. – Кн. 1, s-элементы. – 305 с.
21. Особенности распределения химических элементов в талой воде ледника Большой Актру (Горный Алтай) / Л.П. Рихванов, Ю.В. Робертус, А.В. Таловская, Р.В. Любимов, А.Ю. Шатилов // Изв. ТПУ. – 2008. – Т. 313. – № 1. – С. 97–103.
22. Ялалдинова А.Р. Элементный состав растительности как индикатор техногенного воздействия на территории г. Усть-Каменогорска: дис...канд. геол.-минерал. наук. – Томск, 2015. – 172 с.
23. Робертус Ю.В., Рихванов Л.П., Любимов Р.В. Дендрогеохимическая индикация трансграничных переносов экотоксикантов на территорию Алтая // Известия ТПУ. – 2010. – Т. 317. – № 1. – С. 173–177.
24. Кац В.Е. Распределение таллия в компонентах окружающей среды Республики Алтай // Экология и охрана окружающей среды: Тез. докл. IV Всеросс. науч.-практ. конф. – Рязань, 1994. – С. 139–141.

Поступила 14.11.2019 г.

Информация об авторах

Робертус Ю.В., кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник, Институт водных и экологических проблем СО РАН.

Рихванов Л.П., доктор геолого-минералогических наук, профессор отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет.

Юсупов Д.В., кандидат геолого-минералогических наук, доцент кафедры геологии и природопользования, Амурский государственный университет.

Любимов Р.В., кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник, Институт водных и экологических проблем СО РАН.

Кивацкая А.В., кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник, Институт водных и экологических проблем СО РАН.

Ситникова В.А., кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник, Алтайский региональный институт экологии.

Большунова Т.С., кандидат геолого-минералогических наук, ведущий инженер АО «ТомскНИПИнефть».

UDC 550.47:504.7:582.29(571.150)

ELEMENTAL COMPOSITION OF LICHEN (*Rhizocarpon*) ON STONE AS AN INDICATOR OF POLLUTANT TRANSPORT TO THE ALTAI TERRITORY

Yuriy V. Robertus¹,
ariocol@mail.gorny.ru

Leonid P. Rikhvanov²,
rikhvanov@tpu.ru

Dmitry V. Yusupov³,
yusupovd@mail.ru

Roman V. Lyubimov¹,
ariocol@mail.gorny.ru

Anna V. Kivatskaya¹,
ariocol@mail.gorny.ru

Valentina A. Sitnikova⁴,
valya_90_well@mail.ru

Tatiana S. Bolshunova⁵,
BolshunovaTS@gmail.com

¹ Institute for Water and Environmental Problems SB RAS,
1, Molodezhnaya street, Barnaul, 656038, Russia.

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

³ Amur State University,
21, Ignatievskoe highway, Blagoveshchensk, 675027, Russia.

⁴ Altai Regional Institute of Ecology,
54, Zavodskaya street, Maima, Altai Republic, 649100, Russia.

⁵ Tomsk Oil and Gas Research and Design Institute,
72, Mira avenue, Tomsk, 634027, Russia.

Relevance of the work is caused by the need to study the environmental consequences of long-term transboundary transport of pollutants from industrial centers of East Kazakhstan to the Altai region and Altai Republic.

The main aim of the research is to study the elemental composition and features of its distribution in the epilithic lichen *Rhizocarpon geographicum* (L.) DC. on stone as a biogeochemical indicator of the specificity and intensity of transboundary transport of pollutants to the Altai territory.

The methods: selection of samples of lichen *Rhizocarpon geographicum* (L.) DC. on rock outcrops of lower Paleozoic terrigenous rocks to determine the content of mercury and 28 chemical elements by atomic absorption and instrumental neutron activation analysis, processing the data by methods of applied statistics.

The results. The authors have obtained the data on the levels of content and distribution characteristics of the complex chemical elements in the lichen *Rhizocarpon geographicum* (L.) DC. on stone on the territory of Altai. They were compared with the regional background and Clark in the biosphere. The presence of two groups of elements in the lichen – trace elements of inorganic dust and the Association of elements of polymetallic ores (Zn, As, Sb, Br, Hg, Au) was established. The argument in favor of the predominant receipt of elements of this Association in the lichen *Rhizocarpon* from atmospheric deposition transferred from the territory of East Kazakhstan was given. The authors identified the large area of elevated concentrations of the studied elements in *Rhizocarpon*, spatially coinciding with the previously established area of snow and vegetation contamination in the region. They made the conclusion on suitability of the elemental composition of epilithic lichen *Rhizocarpon* on stone as a biogeochemical indicator of the specificity and intensity of transboundary transport of pollutants to the Altai territory.

Key words:

The Altai mountains, transboundary transfer, the lichen *Rhizocarpon* on stone, elemental composition, biogeochemical indicator.

References

1. Kuznetsova V.F. *Epifitnye lishayniki kak indikatorы zagryazneniya atmosfernogo vozdukhа gazoobraznyimi pollyutantami, tyazhelyimi metallami i radionuklidami*. Avtoreferat Diss. Kand. nauk [Epiphytic lichens as indicators of air pollution with gaseous pollutants, heavy metals and radionuclides. Cand. Diss. Abstarct]. Nizhny Novgorod, 2004. 24 p.
2. Richardson D.H.S. *Pollution monitoring with lichens. Naturalists' handbooks*. Slough, Richmond Publishing, 1992. 19 p.
3. Safrankova E.A. *Kompleksnaya likhenoidikatsiya obshchego sostoyaniya atmosfery urboekosistem*. Diss. Kand. nauk [Complex lichen indications of the general condition of the atmosphere of urban ecosystems. Cand. Diss.]. Bryansk, 2014. 204 p.
4. Richardson D.H.S. Understanding the pollution sensitivity of lichens. *Botanical Journal of the Linnean Society*, 1988, vol. 96, pp. 31–43.
5. Bolshunova T., Rikhvanov L., Mezhibor A., Zhorniyak L., Baranovskaya N., Eremina E. Biogeochemical characteristics of epiphytic lichen *Lobaria pulmonaria* of the Barguzin nature reserve (the Republic of Buryatia, Russia). *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*, 2018, vol. 26, no. 2, pp. 120–127.
6. Robertus Y.V., Rikhvanov L.P., Sitnikov A.V., Savenko K.S., Bolshunova T.S. Elemental composition of the lichen on the slate as bioindicator of air pollution of the Metropolitan area the city of Gorno-Altaysk. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2018, vol. 329, no. 4, pp. 70–78. In Rus.

7. Bargagli R. Moss and lichen biomonitoring of atmospheric mercury: a review. *Science of the Total Environment*, 2016, vol. 572, pp. 216–231.
8. Conti M.E., Cecchetti G. Biological monitoring: lichens as bioindicators of air pollution assessment – a review. *Environmental Pollution*, 2001, vol. 114 (3), pp. 471–492.
9. Rossbach M., Lambrecht S. Lichens as biomonitors: global, regional and local aspects. *Croatica Chemica Acta*, 2006, vol. 79 (1), pp. 119–124.
10. Kostryukova A.M., Krupnova T.G., Mashkova I.V., Schelkanova E.E. Monitoring air quality using lichens in Ghelyabinsk, Russia Federation. *International Journal of GEOMATE*, 2017, vol. 12, no. 34, pp. 101–106.
11. Purvis O.W., Williamson B.J., Spiro B., Udachin V., Mikhailova I.N., Dolgoplova A. Lichen monitoring as a potential tool in environmental forensics: case study of the Cu smelter and former mining town of Karabash, Russia. *Geological Society, London, Special Publications*, 2013, vol. 384, pp. 133–136.
12. Bozkurt Z. Determination of airborne trace elements in an urban area using lichens as biomonitors. *Environmental monitoring and assessment*, 2017, vol. 189, no. 11, pp. 1–12. DOI: 10.1007/s10661-017-6275-x
13. Vasilevich M.I., Vasilevich R.S. Features of heavy metal accumulation by epiphytic lichens in background areas of the taiga zone in the European northwest of Russia. *Russian Journal of Ecology*, 2018, vol. 49, no. 1, pp. 14–20.
14. Koroleva Y., Revunkov V. Air pollution monitoring in the south-east Baltic using the epiphytic lichen *Hypogymnia physodes*. *Atmosphere*, 2017, vol. 8, no. 7, pp. 1–12.
15. Will-Wolf S., Jovan S., Amacher M.C. Lichen elements as pollution indicators: evaluation of methods for large monitoring programmes. *The lichenologist*, 2017, vol. 49, no. 4, pp. 415–424.
16. Boonpeng C., Polyiam W., Boonpragob K., Sriviboon C., Sangiamdee D., Wathana S. Assessing atmospheric pollution in a petrochemical industrial district using a lichen-air quality index (IIA-QI). *Ecological indicators*, 2018, vol. 95, pp. 589–594.
17. De Nicola F., Adamo P., Giordano S. Comparison of lichen and moss bags as monitoring devices of airborne trace elements and PAHs. *Biomonitoring of air pollution using mosses and lichens: a passive and active. Approach state of the art research and perspectives*. New York, Nova Science Publishers, 2016. pp. 177–194.
18. Danilova N.G., Chapaeva G.V. Ekologicheskiy monitoring sostoyaniya okruzhayushchey sredy Vostochno-Kazahstanskoy oblasti v 1999 godu [Ecological monitoring of the state of the environment of the East Kazakhstan region in 1999]. *Nash obshchiy dom. Mezhdunarodnaya konferentsiya* [Our Global Neighbourhood. The international conference]. Barnaul, Publishing house of ASU, 2000. pp. 27–29.
19. Robertus Y.V., Udachin V.N., Rikhvanov L.P., Kivexa A.V., Lyubimov R.V., Yusupov D.V. Indication of the environmental components of the transboundary transfer of polluting substances on the territory of the Altai mountains. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2016, vol. 327, no. 9, pp. 39–48. In Rus.
20. Ivanov V.V. *Ekologicheskaya geokhimiya elementov: spravochnik* [Environmental Geochemistry of elements: handbook]. Moscow, Nedra Publ., 1994. 304 p.
21. Rikhvanov L.P., Robertus Y.V., Talovskaya A.V., Lyubimov R.V., Shatilov A.Y. Features of distribution of chemical elements in melt water of the glacier Bolshoy Aktru (Altai Mountainous). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2008, vol. 313, no. 1, pp. 97–103. In Rus.
22. Yalaltdinova A.R. *Elementny sostav rastitelnosti kak indikator tekhnogennoy vozdeystviya na territorii g. Ust-Kamenogorsk*. Avtoreferat Dis. Kand. nauk [Elemental composition of vegetation as an indicator of anthropogenic impact on the territory of Ust-Kamenogorsk. Cand. Diss. Abstract]. Tomsk, 2015. 172 p.
23. Robertus Y.V., Rikhvanov L.P., Lyubimov R.V. Dendrochemistry indication of cross-border transfers of toxicants to the Altai territory. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2010, vol. 317, no. 1, pp. 173–177. In Rus.
24. Katz V.E. Rasprezheniye talliya v komponentakh okruzhayushchey sredy Respubliki Altay [Thallium distribution in the environmental components of the Republic of Altai]. *Ekologiya i okhrana okruzhayushchey sredy. IV Vserossiyskaya nauchno-prakticheskaya konferentsiya* [Ecology and environmental protection. IV scientific-practical conference]. Ryazan, Publishing house of RSU, 1994. pp. 139–141.

Received: 14 November 2019.

Information about the authors

Yuriy V. Robertus, Cand. Sc., leading researcher, Institute for Water and Environmental Problems, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences.

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

Dmitry V. Yusupov, Cand. Sc., associate professor, Amur State University.

Roman V. Lyubimov, Cand. Sc., researcher, Institute for Water and Environmental Problems, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences.

Anna V. Kivatskaya, Cand. Sc., senior researcher, Institute for Water and Environmental Problems, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences.

Valentina A. Sitnikova, Cand. Sc., senior researcher, Altai Regional Institute of Ecology.

Tatiana S. Bolshunova, Cand. Sc., engineer, Tomsk Oil and Gas Research and Design Institute.

УДК 553.98; 550.4

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ НЕФТЕЙ АРЫСКУМСКОГО ПРОГИБА (ЮЖНЫЙ КАЗАХСТАН)

Гольшев Станислав Иванович¹,
golishev@tf-sniiggims.ru

Падалко Наталья Львовна¹,
padalko@tf-sniiggims.ru

Мадишева Рима Копбосынкызы²,
rimma_kz@mail.ru

Оздоев Султан Мажитович³,
ozdoyevsultan@mail.ru

Портнов Василий Сергеевич²,
vs_portnov@mail.ru

Исаев Валерий Иванович⁴,
isaevvi@tpu.ru

¹ Томский филиал Акционерного общества «Сибирский Научно-Исследовательский Институт Геологии, Геофизики и Минерального Сырья», Россия, 634021, г. Томск, пр. Фрунзе, 232.

² Карагандинский Государственный технический университет, Казахстан, 100027, г. Караганды, пр. Н. Назарбаева, 56.

³ Институт геологических наук имени К.И. Сатпаева, Казахстан, 050010, г. Алматы, ул. Кабанбай батыра, 69/94.

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

Одним из обсуждаемых направлений в современной геологии является нефтегазоносный потенциал более глубоких горизонтов, в том числе фундамента осадочных бассейнов. Генезис залежей нефти является предметом острых дискуссий.

Современные геохимические методы исследования вещества в совокупности с приборными возможностями, к которым можно отнести изотопный масс-спектрометр, позволяют различать нефти, генерированные разными нефтематеринскими отложениями.

Важнейшим показателем, идентифицирующим генезис углеводородов по отношению к зонам нефтегазообразования в конкретном разрезе, является изотопный состав углерода. Каждая зона, в свою очередь, характеризуется индивидуальными геохимическими и термодинамическими параметрами, включающими тип и степень преобразованности рассеянного органического вещества, современные геотемпературы и палеотемпературные условия, фазовый состав углеводородов.

Месторождения Арыскупского прогиба Южно-Торгайского нефтегазоносного бассейна (Южный Казахстан) связаны с различными литолого-стратиграфическими комплексами юрско-меловых отложений, девонско-нижнекаменноугольными образованиями квазиплатформенного комплекса и дезинтегрированными выступами фундамента.

В последние годы перспективы Южно-Торгайского прогиба расширяются и связываются с доюрскими отложениями. В этой связи возникает вопрос о природе углеводородных масс и формировании их скоплений в мезозойских и домезозойских образованиях Арыскупского прогиба.

Цель исследования: проведение сравнительного анализа изотопного состава углерода нефтей Арыскупского прогиба из мезозойских, палеозойские отложений, а также из зоны контакта палеозоя с мезозойским осадочным чехлом для решения генетических задач и выяснения особенностей формирования нефтяных месторождений Арыскупского прогиба.

Результаты позволили установить закономерность изменения величины $\delta^{13}\text{C}$ в зависимости от возраста, глубины, территориальной приуроченности месторождений в пределах Арыскупского прогиба и на основании изотопных данных высказать предположение о генезисе мезозойских и домезозойских нефтей.

Ключевые слова:

Изотоп углерода, генезис, нефть, Арыскупский прогиб, изотопный анализ.

Введение

Важнейшим показателем, идентифицирующим генезис углеводородов по отношению к зонам нефтегазообразования в конкретном разрезе, является изотопный состав углерода. Каждая зона, в свою очередь, характеризуется индивидуальными геохимическими и термо-

динамическими параметрами, включающими тип и степень преобразованности рассеянного органического вещества, современные геотемпературы и палеотемпературные условия, фазовый состав углеводородов [1–4].

Поскольку два возможных источника углерода нефтей – органическое вещество морского и конти-

нентального происхождения – заметно отличаются по изотопному составу, это должно было отразиться на изотопном составе нефтей, принадлежащих различным фациям [5, 6].

Распределение изотопов углерода в углеводородах в зависимости от их структуры и молекулярного веса отражает наиболее тонкие стороны процесса образования и превращения нефтей. Сходство или различие нефтей в деталях распределения изотопов углерода в соответствующих углеводородных компонентах может служить признаком их генетической однотипности или генетического различия [7–11]. Ниже сошлемся на два примера современного изотопного анализа нефтей.

В Таримском нефтегазоносном бассейне Китая были исследованы пробы на содержание и происхождение изотопного состава углерода палеозойской нефти кембрийско-ордовикских пород. В результате чего выделены два набора исходных пород с различным составом изотопов углерода: порода из нижнего кембрия с более легким составом изотопов углерода и порода среднего и верхнего кембрия с более тяжелым составом изотопов углерода. Получено значение $\delta^{13}\text{C}$ палеозойской нефти, отобранной из вышеуказанных вмещающих пород. Анализируя результаты исследования было установлено, что кембрийские отложения могут быть основным источником генерации углеводородов в Таримском осадочном бассейне [12].

Для выявления генетических типов и источника природного газа в различных антиклиналях сравнивались и систематически сортировались характери-

стики газового состава и изотопного состава углерода и водорода в бассейне Джунгар [13].

Для решения генетических задач и выяснения особенностей формирования нефтяных месторождений Арыскупского прогиба (Южный Казахстан) нами впервые был измерен изотопный состав углерода 14 проб нефтей, любезно предоставленных геологами данных месторождений. Для проведения сравнительного анализа были отобраны пробы нефтей из мезозойских, палеозойских отложений, а также из зоны контакта палеозоя с мезозойским осадочным чехлом.

Краткая нефтегеологическая характеристика территории исследований

Южно-Торгайский осадочный бассейн, согласно «Карте перспектив нефтегазоносности Казахстана» (2002 г.), относится к Восточному нефтегазогеологическому региону [14] и входит в состав Туранской эпигерцинской плиты, где отложения древнее палеозоя образуют фундамент, на котором залегают слои осадочных горных пород, представленных гнейсами, кварц-биотит-плагиоклазового состава, близкие протерозойской секции разреза Улытау [15]. По толщине осадочного чехла, особенностям тектонических и литолого-стратиграфических характеристик Южно-Торгайский осадочный бассейн относится к внутриконтинентальному.

Метаморфический фундамент Южно-Торгайского бассейна состоит из трех блоков: Жиланшикский, Мынбулакский и на юге Арыскупский (рис. 1). Впадина состоит из глубоких, линейно-вытянутых грабен-синклиналей, разделенных резкими выступами домезозойского основания.

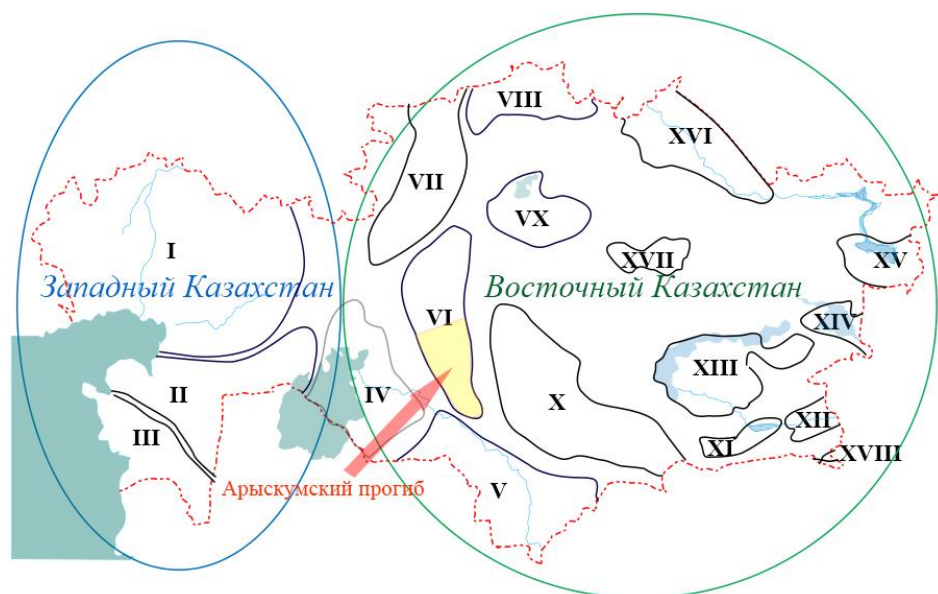


Рис. 1. Схема положения осадочных бассейнов Казахстана: Прикаспийский (I); Устюртско-Бозашинский (II); Мангистауский (III); Аральский (IV); Сырдарьинский (V); Южно-Торгайский (VI); Северо-Торгайский (VII); Северо-Казахстанский (VIII); Тенизский (IX); Шу-Сарысу (X); Западно-Илийский (XI); Восточно-Илийский (XII); Балхашский (XIII); Алакольский (XIV); Зайсанский (XV), Приртышский (XVI); Карагандинский (XVII); Текеско-Каркаринский (XVIII)

Fig. 1. Scheme of location of sedimentary basins of Kazakhstan: Caspian (I); Ustyurt-Bozashinsky (II); Mangistau (III); Aral (IV); Syrdarya (V); South Torgai (VI); Severo-Torgai (VII); North Kazakhstan (VIII); Tenizsky (IX); Shu-Sarysu (X); West Ili (XI); East Ili (XII); Balkhash (XIII); Alakolsky (XIV); Zaysan (XV), Irtysh (XVI); Karaganda (XVII); Tekesko-Karkarinsky (XVIII)

Все месторождения промышленной значимости приурочены к Арыкумскому прогибу, где в 1984 г. был получен первый фонтан нефти на площади Кумколь из отложений нижнего неокома [16]. Прогиб ограничен на западе Главным Каратауским разломом, а на востоке – Западно-Улытауским, имеет северо-западное простирание и характеризуется сложным тектоническим строением. В пределах прогиба выделяются: Арыкумская, Акшабулакская (Бесоба-Теренсайская), Сарыланская, Бозингенская, Даутская и Жинишкекумская грабен-синклинали, образуя систему мезозойских рифтов. Грабены отделяются друг от друга Аксайской, Ащисайской и Табакбулакской горст-антиклиналями.

На тектонической карте Арыкумского прогиба (рис. 2) отмечены месторождения, откуда были отобраны исследованные пробы нефтей.

В строении Южно-Торгайского бассейна принимает участие весь комплекс мезо-кайнозойских отложений, залегающий на докембрийском основании. Г.Ж. Жолтаевым и Т.Х. Парагульговым [17] выделены два структурных этажа – нижний, так называемый промежуточный структурный комплекс, представлен породами верхнего-среднего палеозоя, обладает определенными перспективами нефтегазоносности и верхний платформенный чехол – сложен породами мезозойского и кайнозойского возраста (рис. 3).

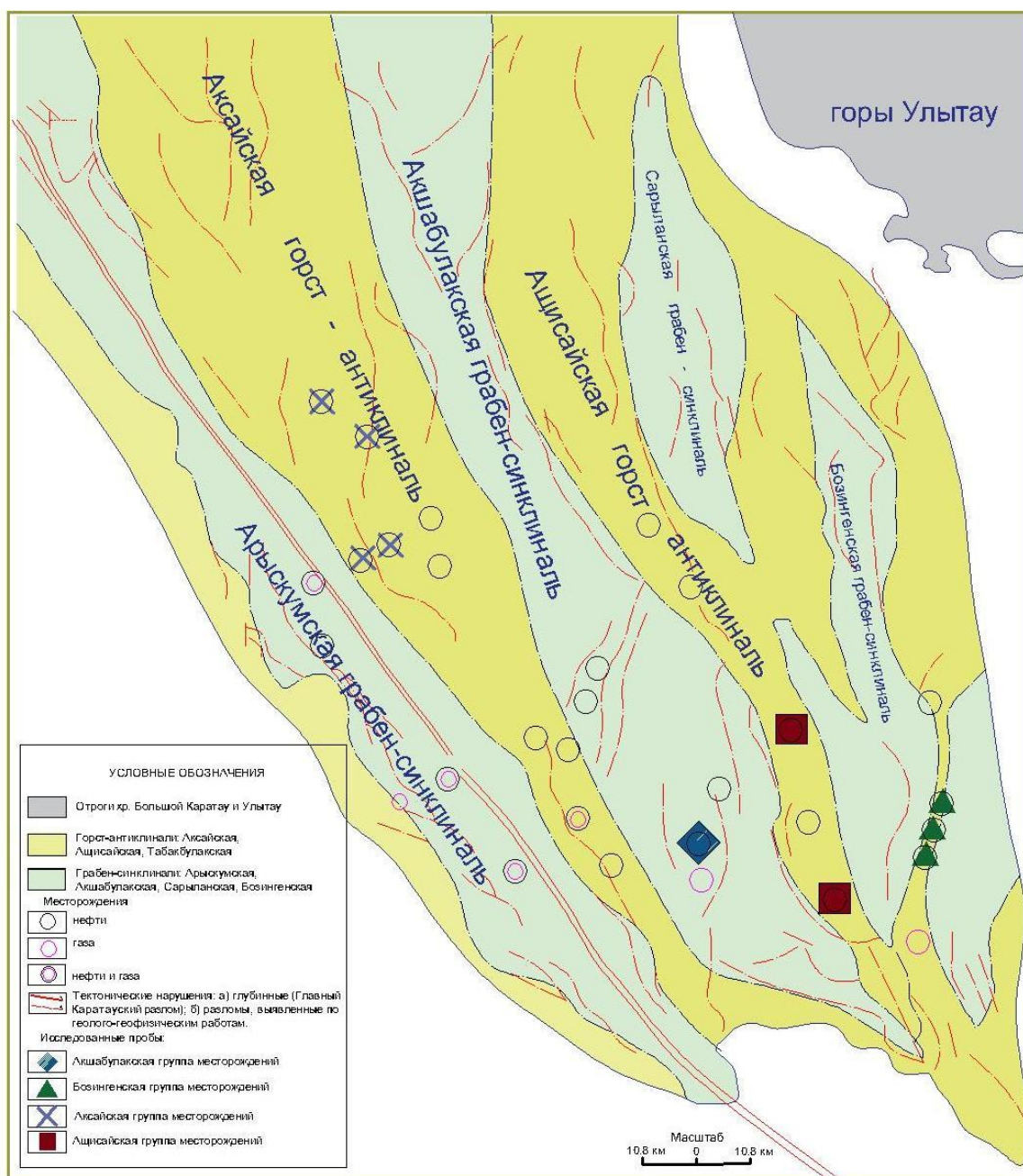


Рис. 2. Схема положения месторождений углеводородов и отбора исследуемых проб нефти на тектонической карте Арыкумского прогиба (по Э.С. Воцалевскому, [18])

Fig. 2. Diagram of location of hydrocarbon deposits and selection of the studied oil samples on the tectonic map of the Aryskum depression (by E.S. Votsalevskiy, [18])

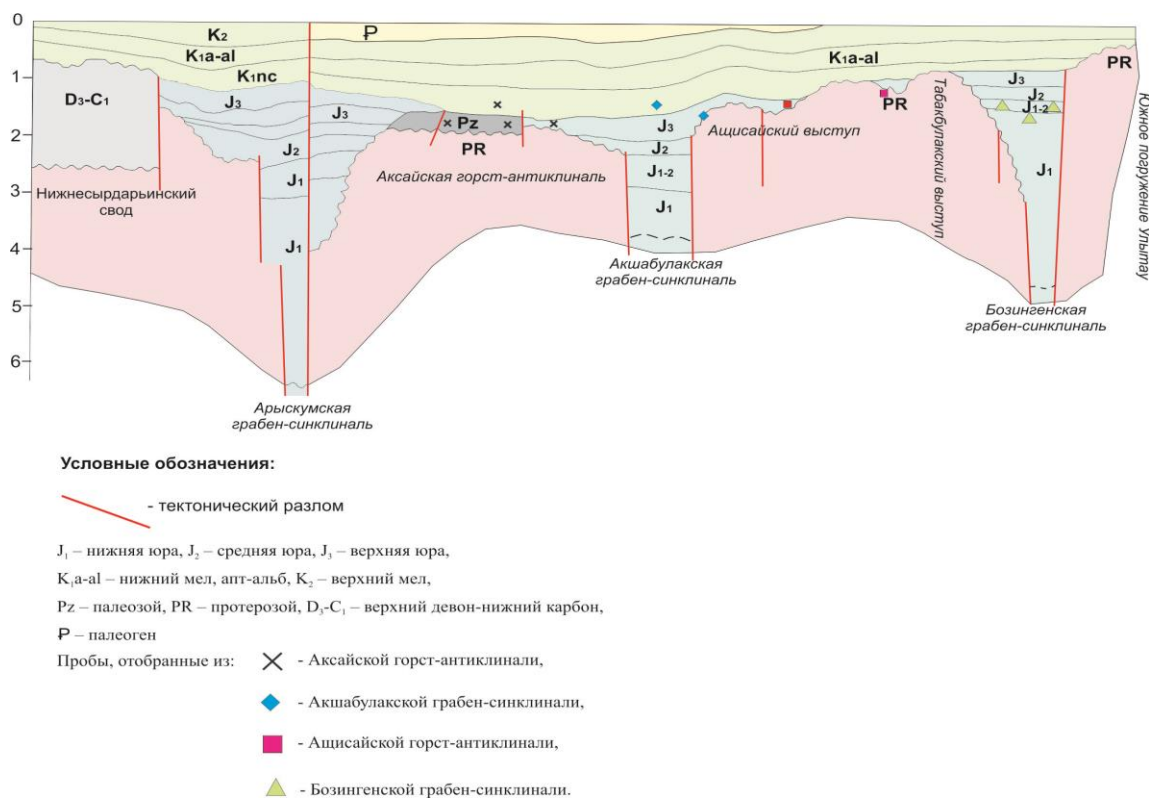


Рис. 3. Стратиграфическое положение исследованных проб нефти на сводном ортогональном геологическом разрезе Арыскупского прогиба

Fig. 3. Stratigraphic position of the studied oil samples in the combined orthogonal geological section of the Arysium depression

Фундамент бассейна сложен разнообразными глуконитометаморфизованными докембрийскими породами [18].

Месторождения Арыскупского прогиба связаны с различными литолого-стратиграфическими комплексами юрско-меловых отложений, девонско-нижнекаменноугольными образованиями квазиplatformенного комплекса (КПК) и дезинтегрированными выступами фундамента.

Г.Ж. Жолтаев и Т.Х. Парагульгов стратифицировали нефтегазоносные комплексы на региональные юрский (сингенетический), неокемский (эпигенетический) и зональный коры выветривания пород докембрийского возраста [14].

Юрско-меловые отложения, представляя основную часть осадочного разреза Южного Торгая, по результатам геохимических исследований характеризуются достаточно высокими содержаниями рассеянного органического вещества (РОВ) различного типа, от гумусового до сапропелевого, концентрация которого превышает кларковские значения [18, 19].

Продуктивные горизонты меловых и юрских отложений сложены песчаниками и алевролитами [18].

Нефтегазоносность отложений палеозоя связывают с эрозионными поверхностями с развитыми трещинами, способными аккумулировать УВ, мигрировавшие с мезозойских отложений [20].

Литокомплексы, формирующие юрский и мел-палеогеновый структурные этажи осадочного чехла Южно-Торгайского нефтегазоносного бассейна (НГБ),

существенно отличаются друг от друга. Особенностью юрских литокомплексов является формирование их в исключительно внутриконтинентальных условиях, характеризующихся активным тафрогенным тектоническим режимом, обусловившим, в свою очередь, формирование узких линейно-вытянутых грабенов, расширяющихся вверх по разрезу по каждому выполняющему их ритмокомплексу отложений, и разделенных относительно плоскими, устойчивыми выступами фундамента, не испытавшими активного воздымания.

Мел-палеогеновый структурный этаж Южно-Торгайского НГБ формировался в период длительных прерывисто-пульсационных прогибаний Туранской плиты, сопровождавшихся морскими трансгрессиями.

К началу мелового периода относится формирование постепенно расширяющейся Арыскупской синеклизы, в контуры которой в верхнемеловую и палеогеновую эпохи были вовлечены обрамляющие ее территории в связи со сменой внутриконтинентального режима осадконакопления морским [21].

Большинство нефтей Арыскупского прогиба парафинистые (содержание парафина до 15 % и более), мало-сернистые. Анализ физико-химических свойств нефтей исследованных месторождений приведен в табл. 1.

Методика и результаты изотопного анализа

Изотопные анализы выполнялись в аккредитованной лаборатории изотопных методов (аттестат № RA.RU.517930 от 15 июля 2015 г.) ТФ АО «СНИ-ИГТИМС» на масс-спектрометре DELTA V ADVAN-

ТА, с учетом химподготовки проб погрешность составляет $\pm 0,5$ ‰.

Таблица 1. Физико-химические свойства нефтей Арыскупского прогиба

Table 1. Physicochemical properties of the Arysium depression oil

Группа Group	Возраст Age	Содержание, % Content, %				Плотность, г/см ³ Density, g/cm ³
		Сера Sulfur	Асфальтены Asphaltenes	Смолы Resins	Парафины Paraffins	
Аксайская Aksay	K _{1nc}	0,32	0,07	5,7	12,9	0,81
	PZ	0,28	0,05	3,6	17,3	0,78
	J ₃	0,26	0,18	8,3	10,2	0,835
Бозингенская Bosingen	J ₁₋₂	0,08	0,2	4,2	10,1	0,82
	J ₁₋₂	0,06	–	6,8	9,3	0,86
Ащисайская Ashisay	J-0	0,18	0,29	25,7	16,6	0,82
Акшабулакская Akshabulak	PR	–	–	–	–	–
	K _{1nc}	0,23	–	8,44	14,38	0,82

Результаты по углероду приведены к международному стандарту. Стандарт VPDB – это карбонат кальция белемнита позднемелового возраста (формация Пи-Ди, Южная Каролина).

Величина $\delta^{13}\text{C}$ показывает разницу между изотопным составом образца и стандарта:

$$\delta^{13}\text{C} = \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{обр}} - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{ст}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{ст}}} \cdot 1000, \text{‰}.$$

На рис. 2 представлено расположение изученных районов и точки отбора проб.

Месторождения, откуда были отобраны пробы, по территориальной приуроченности можно разделить на 4 группы:

Бозингенская группа месторождений Сарыбулак, Кайнар, Сорколь расположена в южной части Бозингенской грабен-синклинали, продуктивными в данных месторождениях являются средне-нижнеюрские отложения карагансайской и дощанской свит (3 пробы).

Ащисайская группа месторождений Ащисай и Арыское расположена на Ащисайской горст-антиклинали. Две пробы были отобраны из протерозоя PR и юрского горизонта J-0.

Аксайская группа месторождений Аксайской горст-антиклинали включает в себя месторождения Кенлык, Карабулак, Юго-Западный Карабулак, откуда были отобраны 7 проб из осадочного чехла (арыскупский горизонт нижнего мела) и из доюрских образований (PZ).

Акшабулакская группа – отобраны 2 пробы из отложений нижнего мела (арыскупский горизонт) и доюрского комплекса (PZ) на месторождении Акшабулак, которое расположено на Акшабулакской грабен-синклинали.

В табл. 2 приведены результаты изотопного состава углерода нефтей перечисленных месторождений.

Таблица 2. Изотопный состав углерода нефтей

Table 2. Isotopic composition of oil carbon

Группа Group	Интервал отбора Sampling interval	Возраст Age	Литология коллектора Collector lithology	Пластовая температура Reservoir temperature °C	$\delta^{13}\text{C}$, ‰
Акшабулакская Akshabulak	1900,0–1913,0	PR	Песчаники, пески, алевролиты Sandstones, sands, siltstones	74,6	–29,4
	1623,0–1633,0	K _{1nc}	Чередование песчаников и конгломератов Alternation of sandstones and conglomerates	68	–30,7
Ащисайская Ashisay	1416,0–1432,0	PR	Песчаники, алевролиты, аргиллиты Sandstones, siltstones, claystones	54,6	–29,1
	1291,4–1295,0 1300,0–1306,0 1310,8–1313,4	J-0	Пестроцветные глины и алевролиты с прослоями слабоцементированного песка Mottled clays and siltstones with layers of poorly cemented sand	52,3	–30,3
	Бозингенская Bosingen	1703,3–1713,7	J ₁₋₂	Песчаники, алевролиты, аргиллиты Sandstones, siltstones, claystones	73,7
1649,0–1662,0		J ₁₋₂	Песчаники с прослоями аргиллитов, гравелитов и сланцев Sandstones with layers of claystones, gritstones and slate stones	73,2	–28,9
905,0–911,0		J ₁₋₂	Песчаники, алевролиты, аргиллиты Sandstones, siltstones, claystones	44,1	–28,0
Аксайская Aksay	1468,0–1474,0	K _{1nc}	Аргиллиты, алевролиты, песчаники Claystones, siltstones, sandstones	62,1	–28,7
	1884,0–1885,5 1889,5–1892,5	J ₃	Песчаники, алевролиты Sandstones, siltstones	75,2	–29,7
	1415,0–1417,0 1418,5–1420,5	K _{1nc}	Известняки серые, темно-серые с прожилками кальцита Limestones grey, dark-grey streaked with calcite	57,4	–28,7
	1291,8–1303,0 1304,0–1313,7	PZ		55,9	–28,1
	1320,0–1331,5	PZ		57,4	–27,6
	1439,5–1449,5	PZ	Известняки, песчаники с кальцитом и глинистым материалом Limestones, sandstones with calcite and clay matter	62,0	–28,2
	1582,0–1284,0	PZ	Известняки серые, темно-серые с прожилками кальцита Limestones grey, dark-grey streaked with calcite	57,4	–28,3

Изотопный состав углерода нефтей

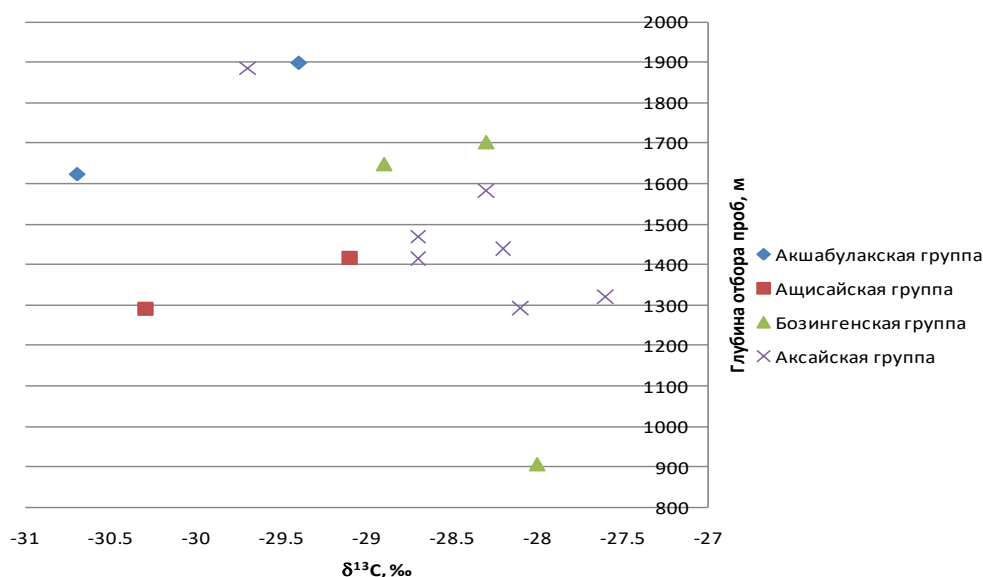


Рис. 4. График распределения изотопа углерода нефтей Арыскупского прогиба

Fig. 4. Graph of carbon isotope distribution in oils from the Arysium depression

Анализ результатов

Как видно из таблицы, вариация изотопного состава углерода $\delta^{13}\text{C}$ колеблется в пределах от $-27,6$ до $-30,7$ ‰.

На основании полученных результатов построен график распределения изотопного состава углерода от глубины отбора проб (рис. 4).

Нефти Акшабулакской и Ащисайской групп являются наиболее изотопно легкими, с интервалом значений $\delta^{13}\text{C}$ $-29,4$ и $-29,1$ ‰ (отложения протерозоя) и $\delta^{13}\text{C}$ $-30,7$ и $-30,3$ ‰ (отложения мела и верхней юры). По изотопным данным нефти мелового и юрского возраста могут быть генетически связаны с органическим веществом (ОВ) сапропелевого типа (кероген (I, II типа)) собственно одновозрастных отложений Акшабулакской синклинали. Нефти, залегающие в отложениях протерозоя, представляют свою генетическую группу.

Бозингенская группа нефтей имеет узкий диапазон вариаций изотопного состава углерода $\delta^{13}\text{C}$: $-28,0$... $-28,9$ ‰, возможно, они образованы из ОВ смешанного типа (гумусово-сапропелевого) юрских отложений Бозингенской грабен-синклинали.

Вариации изотопного состава нефтей в пределах выделенных генетических групп могут быть вызваны различиями компонентного состава, образованного в процессах формирования нефтяных залежей. Дополнительное уточнение генезиса может быть проведено при сопоставлении компонентного и изотопного состава нефтей.

Нефти Аксайской группы по изотопным данным тоже можно разделить на две подгруппы. Первая подгруппа нефтей с изотопно легким составом углерода $\delta^{13}\text{C}$ $-28,7$... $-29,7$ ‰ залегает в более молодых породах мела и верхней юры. Вторая подгруппа представляет более изотопно тяжелые нефти $\delta^{13}\text{C}$ $-27,6$... $-28,3$ ‰,

они расположены в коре выветривания фундамента палеозойского возраста. Изотопно легкие нефти (первая подгруппа) могут быть образованы из одного источника. Вторая подгруппа, залегающая в палеозойском фундаменте, имеет другой источник. Формирование этих залежей, возможно, происходило за счет подтока углеводородов из Арыскупской грабен-синклинали.

Зависимость изотопного состава от глубины залегания имеет различную направленность для разных групп нефтей.

Так, для Акшабулакской и Ащисайской групп наблюдается изотопное утяжеление с глубиной расположения залежи.

А для нефтей Аксайской группы прослеживается обратная зависимость: изотопное облегчение с возрастанием глубины расположения залежи.

В целом нефти центральной части Арыскупского прогиба (Акшабулакская, Ащисайская группы нефтей) изотопно легкие ($\delta^{13}\text{C}$: $-29,4$... $-30,7$ ‰), что может являться результатом их термической преобразованности. Такой узкий диапазон вариаций свидетельствует о генетической связи данных групп.

Стоит отметить, что относительно тяжелый изотопный состав углерода нефтей может быть обусловлен генерацией углеводородов в условиях поздней стадии главной фазы нефтеобразования.

Выводы

1. Нефти Акшабулакской и Ащисайской групп можно разделить на 2 подгруппы:
 - изотопно легких нефтей, залегающая в отложениях мелового и юрского возраста, может быть генетически связана с ОВ сапропелевого типа (кероген I, II типа) собственно одновозрастных отложений Акшабулакской грабен-синклинали;

- нефти, залегающие в отложениях протерозоя, представляют свою генетическую группу, для уточнения генезиса которой необходимо сопоставление компонентного и изотопного составов.
2. Нефти Аксайской группы можно разделить на две подгруппы:
 - изотопно легких нефтей, залегающая в отложениях мелового и юрского возраста, может быть образована ОБ смешанного (сапропелово-гумусового) типа преимущественно морских меловых и верхнеюрских отложений;
 - нефти, залегающие в палеозойском фундаменте, возможно, формировались за счет подтока углеводородов из Арыкумской грабен-синклинали.
 3. Бозингенская группа нефтей, имеющая узкий диапазон вариаций изотопного состава углерода, возможно, образована из ОБ смешанного типа (гуму-

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нефть в гранитах фундамента (на примере месторождения Белый Тигр, Вьетнам) / Е.Г. Арешев, В.Е. Гавура, Т.М. Немченко, А.С. Немченко-Ровенская, Б.А. Руденко // Геология, геофизика, разработка нефтяных и газовых месторождений. – 2006. – № 12. – С. 4–13.
2. Differential fluid migration behaviour and tectonic movement in Lower Silurian and Lower Cambrian shale gas systems in China using isotope geochemistry / Wen Zhou, Qian Caoc Christopher, Xiaod Qiumei, Zhou Haotian, Zhanga Yeyu Zhangc // Marine and Petroleum Geology. – 2018. – V. 89. – P. 1. – P. 47–57.
3. Characteristics of stable carbon isotopic composition of shale gas / Zhenya Qu, Jianan Sun, Jianting Shi, Zhaowen Zhan, Yanrong Zou, Ping'an Peng // Journal of Natural Gas Geoscience. – 2016. – V. 1. – Iss. 2. – P. 147–155.
4. Origin of near-surface hydrocarbon gases bound in northern Barents Sea sediments / Ph. Weniger, M. Blumenberg, K. Berglar, A. Ehrhardt, P. Klitzke, M. Krüger, R. Lutz // Marine and Petroleum Geology. – 2019. – V. 102. – P. 455–476.
5. Галимов Э.М. Геохимия стабильных изотопов. – М.: Недра, 1968. – 226 с.
6. Stable isotope reversal and evolution of gas during the hydrous pyrolysis of continental kerogen in source rocks under supercritical conditions / Yuandong Wu, Zhongning Zhang, Lina Sun, Yuanju Li, Mingzheng Zhang, Liming Ji // International Journal of Coal Geology. – 2019. – V. 205. – P. 105–114.
7. Галимов Э.М. Изотопы углерода в нефтегазовой геологии. – М.: Недра, 1973. – 384 с.
8. Условия осадконакопления и вторичные изменения пород меловых отложений разрезов скважин в связи с оценкой нефтегазоносности юго-востока ЗСП по данным изотопных исследований / С.И. Голышев, Н.Л. Падалко, Л.В. Смирнов, М.И. Праздничных, Е.В. Черников, П.Ф. Яворов // Химия нефти и газа: Девятая международная конференция. – Томск: Институт Оптики Атмосферы сибирского отделения Российской академии наук, 2015. – С. 128–132.
9. Хант Дж. Геохимия и геология нефти и газа. – М.: Мир, 1982. – 706 с.
10. Paradox in bulk and molecular geochemical data and implications for hydrocarbon migration in the inter-salt lacustrine shale oil reservoir, Qianjiang Formation, Jiangnan Basin, central China / Xiaoxiao Maab, Maowen Lib, Xiongqi Panga, XueyingWeia, MenhuiQianb, Guoliang Taob, Peng Liub, Qigui Jiangb, Zhiming Lib, Yi Zhaoa, Shiqiang Wuc // International Journal of Coal Geology. – 2019. – V. 209. – P. 72–88.
11. Origin and migration of oil and natural gas in the western part of the Ukrainian Outer Carpathians: geochemical and geological approach / M. Kotarba, D. Więclaw, E. Bilkiewicz, N. Radkovets, Y. Koltun, N. Kmiecik, T. Romanowski, A. Kowalski // Marine and Petroleum Geology. – 2019. – V. 103. – P. 596–619.

- сово-сапропелевого) юрских отложений Бозингенской грабен-синклинали.
- Также результаты анализа показали ярко выраженную зависимость изотопного состава нефтей от глубины отбора, а именно, для Акшабулакской и Ащисайской групп наблюдается изотопное утяжеление с глубиной расположения залежи, а для нефтей Аксайской группы прослеживается обратная зависимость: изотопное облегчение с возрастанием глубины расположения залежи.
4. Согласно геологическому разрезу прогиба Акшабулакский грабен и Ащисайский горст осложнены секущими разломами, которые могли служить миграционными каналами для углеводородов. Основываясь на данном факте можно предположить, что изотопно близкие значения углерода нефтей Ащисайской горст-антиклинали свидетельствуют об их генетической связи с нефтями Акшабулакского грабена и имеют один источник генерации из одного органического вещества.

12. Carbon isotopic compositions and origin of Paleozoic crude oil in the platform region of Tarim Basin, NW China / Zhu Xinjian, Chen Jianfa, Wu Jianjun, Wang Yifan, Zhang Baoshou, Zhang Ke, He Liwen // Petrol. Explor. Develop. – 2017. – V. 44. – Iss. 6. – P. 1053–1060.
13. Genetic type and source of natural gas in the southern margin of Junggar Basin, NW China / Chen Jianping, Wang Xulong, Ni Yunyan, Xiang Baoli, Liao Fengrong, Liao Jiande, Zhao Changyi // Petrol. Explor. Develop. – 2019. – V. 46. – Iss. 3. – P. 482–495.
14. Аральский бассейн – особенности строения и перспективы нефтегазоносности / У.А. Акчулаков, А.Б. Бигараев, М.А. Куанышев, С.М. Оздоев // Известия Национальной академии наук Республики Казахстан, серия геологии и технических наук. – 2013. – № 5. – С. 48–56.
15. Фишман И.Л. Геодинамические модели Арало-Каспийского региона. – Алматы: Академия минеральных ресурсов Республики Казахстан, 2016. – 156 с.
16. Торгайско-Сырдарьинский регион – эволюция глубинного строения и проблемы минерагении / Т.Х. Парагульгов, Х.Х. Парагульгов, Е.М. Фазылов, Л.В. Шабалина // Региональная геология, Известия Национальной академии наук Республики Казахстан. – 2013. – № 2. – P. 8–18.
17. Геология нефти и газа / Г.Ж. Жолтаев, П.Т. Гайковой, Б.М. Абишев, Г. Ермекбаева. – Алматы: Казахский Национальный Технический Университет, 2010. – 193 с.
18. Глубинное строение и минеральные ресурсы Казахстана. Нефть и газ. Т. III / С.Ж. Даукеев, Б.С. Ужженов, А.А. Абдуллин, Х.А. Беспаяев, Э.С. Воцалевский, В.Н. Любецкий, А.К. Мазуров, Л.А. Мирошниченко. – Алматы: Республиканское Государственное Предприятие «Информационно-аналитический центр геологии и минеральных ресурсов Республики Казахстан», 2002. – 248 с.
19. Ozdov S.M. Prospects oil-and-gas-bearing sedimentary basins of Kazakhstan // News of the national academy of sciences of the Republic of Kazakhstan, series of geology and technical sciences. – 2012. – V. 1. – № 435. – P. 61–76.
20. Нуkenов М.К., Болат Е. Строение и перспективы нефтегазоносности Нижнесырдарьинского свода в зоне сочленения с Южно-Торгайским бассейном // Известия Национальной академии наук Республики Казахстан, Серия геологии и технических наук. – 2015. – № 4. – С. 43–52.
21. Бисеналиев Д.Л., Темирхасов А.М. Строение и перспективы меловых отложений западной части Южно-Торгайского бассейна по новым сейсморазведочным данным // Известия Национальной академии наук Республики Казахстан, Серия геологии и технических наук. – 2015. – № 4. – С. 33–42.

Поступила 14.11.2019 г.

Информация об авторах

Гольшев С.И., кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, Томский филиал Акционерного общества «Сибирский Научно-Исследовательский Институт Геологии, Геофизики и Минерального Сырья».

Падалко Н.Л., кандидат химических наук, заведующий лабораторией Томского филиала Акционерного общества «Сибирский Научно-Исследовательский Институт Геологии, Геофизики и Минерального Сырья».

Мадишева Р.К., докторант PhD кафедры геологии и разведки месторождений полезных ископаемых Карагандинского Государственного Технического Университета.

Оздоев С.М., доктор геолого-минералогических наук, профессор, академик Национальной академии наук Республики Казахстан, руководитель лаборатории нефти и газа Института геологических наук имени К.И. Сатпаева.

Портнов В.С., доктор технических наук, профессор кафедры геологии и разведки месторождений полезных ископаемых Карагандинского Государственного Технического Университета.

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

UDC 553.98; 550.4

ISOTOPIC COMPOSITION OF THE ARYSKUM DEPRESSION OIL (SOUTH KAZAKHSTAN)

Stanislav I. Golyshev¹,
golyshev@tf-sniiggims.ru

Nataliya L. Padalko¹,
padalko@tf-sniiggims.ru

Rima K. Madisheva²,
rimma_kz@mail.ru

Sultan M. Ozdoev³,
ozdoyevsultan@mail.ru

Vasiliy S. Portnov²,
vs_portnov@mail.ru

Valery I. Isaev⁴,
isaevvi@tpu.ru

¹ Tomsk branch of a joint stock company «Siberian Research Institute of Geology, Geophysics and Mineral Raw Materials», 232, Frunze avenue, 634021, Tomsk, Russia.

² Karaganda State Technical University, 56, N. Nazarbayev avenue, 100027, Karaganda, Kazakhstan.

³ Institute of Geological Sciences n.a. K.I. Satpayev, 69/94, Kabanbai batyr street, Almaty, 050010, Kazakhstan.

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

One of the areas discussed in modern geology is the oil and gas potential of deep horizons, including the basement of sedimentary basins. The genesis of oil deposits is the subject of heated debate.

Modern geochemical methods for studying a substance, together with the instrument capabilities, which include an isotopic mass-spectrometer, make it possible to distinguish between oils generated by different oil source deposits.

The most important indicator identifying the genesis of hydrocarbons with respect to oil and gas formation zones in a specific section is the isotopic composition of carbon. Each zone, in its turn, is characterized by individual geochemical and thermodynamic parameters, including the type and degree of conversion of dispersed organic matter, modern geothermal temperatures and paleotemperature conditions, and the phase composition of hydrocarbons.

Deposits of the Arysium depression of the South Torgai oil and gas basin (South Kazakhstan) are associated with various lithological-stratigraphic complexes of the Jurassic-Cretaceous deposits, the Devonian-Lower Carboniferous formations of the quasi-platform complex and disintegrated basement ledges.

In recent years, the prospects of the South Torgai basin have expanded and are associated with pre-Jurassic deposits. In this regard, there is the issue of the nature of hydrocarbon masses and formation of their clusters in the Mesozoic and Pre-Mesozoic formations of the Arysium depression.

The aim of the research is the comparative analysis of the carbon isotopic composition of oils from the Arysium depression from the Mesozoic, Paleozoic sediments, as well as the ones from the zone of contact of the Paleozoic with the Mesozoic sedimentary cover to solve genetic problems and elucidate the features of the formation of oil fields in the Arysium depression.

The results made it possible to establish the regularity of the change in the $\delta^{13}\text{C}$ value depending on the age, depth, and territorial confinement of the deposits within the Arysium depression and, based on isotopic data, make an assumption about the genesis of Mesozoic and Pre-Mesozoic oils.

Key words:

Carbon isotope, genesis, oil, Arysium deflection, isotope analysis.

REFERENCES

1. Areshv E.G., Gavura V.E., Nemchenko T.M., Nemchenko-Rovenskiy A.S., Rudenko B.A. Neft v granitakh fundamenta (na primere mestorozhdeniya Bely Tigr, Vietnam) [Oil in the granites of the foundation (on the example of the White Tiger deposit, Vietnam)]. *Geology, geophysics, development of oil and gas fields*, 2006, no. 12, pp. 4–13.
2. Wen Zhoua, Qian Caoc Christopher, Xiaod Qiumei, Zhoub Haotian, Zhanga Yeyu Zhangc. Differential fluid migration behaviour and tectonic movement in Lower Silurian and Lower Cambrian shale gas systems in China using isotope geochemistry. *Marine and Petroleum Geology*, 2018, vol. 89, P. 1, pp. 47–57.
3. Zhenya Qu, Jianan Sun, Jianting Shi, Zhaowen Zhan, Yanrong Zou, Ping'an Peng. Characteristics of stable carbon isotopic composition of shale gas. *Journal of Natural Gas Geoscience*, 2016, vol. 1, Iss. 2, pp. 147–155.
4. Weniger Ph., Blumenberg M., Berglar K., Ehrhardt A., Klitzke P., Krüger M., Lutz R. Origin of near-surface hydrocarbon gases bound in northern Barents Sea sediments. *Marine and Petroleum Geology*, 2019, vol 102, pp. 455–476.

5. Galimov E.M. *Geokhimiya stabilnykh izotopov* [Geochemistry of stable isotopes]. Moscow, Nedra Publ., 1968. 226 p.
6. Yuandong Wu, Zhongning Zhang, Lina Sun, Yuanju Li, Mingzheng Zhang, Liming Ji. Stable isotope reversal and evolution of gas during the hydrous pyrolysis of continental kerogen in source rocks under supercritical conditions. *International Journal of Coal Geology*, 2019, vol. 205, pp. 105–114.
7. Galimov E.M. *Izotopy ugleroda v neftegazovoy geologii* [Carbon isotopes in oil and gas geology]. Moscow, Nedra Publ., 1973. 384 p.
8. Golyshev S.I., Padalko N.L., Smirnov L.V., Festive M.I., Chernikov E.V., Yavorov P.F. Usloviya osadkonakopleniya i vtorichnye izmeneniya porod melovykh orlozhnykh rezervov skvazhin v svyazi s otsenkoy neftegazonosnosti yugo-vostoka ZSP po dannym izotopnykh issledovaniy [Sedimentation conditions and secondary changes in the Cretaceous rocks of well sections in relation to assessment of the oil and gas potential of the southeast of the ZSP according to isotope studies]. *Devyataya mezhdunarodnaya konferentsiya. Khimiya nefii i gaza* [Ninth International Conference. Chemistry of oil and gas]. Tomsk, Institute of optics of the atmosphere of the Siberian branch of the Russian Academy of Sciences, 2015. pp. 128–132.
9. Hunt J. *Geokhimiya i geologiya nefri i gaza* [Geochemistry and geology of oil and gas]. Moscow, Mir Publ., 1982. 706 p.
10. Xiaoxiao Maab, Maowen Lib, Xiongqi Panga, Xueying Weia, Menhui Qianb, Guoliang Taob, Peng Liub, Qigui Jiangb, Zhiming Lib, Yi Zhaoa, Shiqiang Wuc. Paradox in bulk and molecular geochemical data and implications for hydrocarbon migration in the inter-salt lacustrine shale oil reservoir, Qianjiang Formation, Jiangnan Basin, central China. *International Journal of Coal Geology*, 2019, vol. 209, pp. 72–88.
11. Kotarba M., Więclaw D., Bilkiewicz E., Radkovets N., Koltun Y., Kmiecik N., Romanowski T., Kowalski A. Origin and migration of oil and natural gas in the western part of the Ukrainian Outer Carpathians: Geochemical and geological approach. *Marine and Petroleum Geology*, 2019, vol. 103, pp. 596–619.
12. Zhu Xinjian, Chen Jianfa, Wu Jianjun, Wang Yifan, Zhang Baoshou, Zhang Ke, He Liwen. Carbon isotopic compositions and origin of Paleozoic crude oil in the platform region of Tarim Basin, NW China. *Petrol. Explor. Develop.*, 2017, vol. 44 (6), pp. 1053–1060.
13. Chen Jianping, Wang Xulong, Ni Yunyan, Xiang Baoli, Liao Fengrong, Liao Jiande, Zhao Changyi. Genetic type and source of natural gas in the southern margin of Junggar Basin, NW China. *Petrol. Explor. Develop.*, 2019, vol. 46 (3), pp. 482–495.
14. Akchulakov U.A., Bigaraev A.B., Kuanyshev M.A., Ozdoev S.M. Aralsky basseyn – osobennosti stroeniya i perspektivy razvitiya [Aral basin – structural features and oil and gas prospects]. *Bulletin of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Ser. Geol.*, 2013, no. 5, pp. 48–56.
15. Fishman I.L. *Geodinamicheskie modeli Aralo-Kaspiyskogo regiona* [Geodynamic models of the Aral-Caspian region]. Almaty, Academy of Mineral Resources of the Republic of Kazakhstan Publ., 2016. 156 p.
16. Paragulgov T.H., Paragulgov H.H., Fazylov E.M., Shabalin L.V. Torgaysko-Syrdarynskiy region – evolyutsiya glubinnogo stroeniya i problem mineragenii [Torgaysko-Syrdarya region – evolution of the deep structure and problems of mineralogy]. *Regional Geology, News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan*, 2013, no. 2, pp. 8–18.
17. Zholtaev G.Zh., Gaykova P.T., Abishev B.M., Ermekbaeva G. *Geologiya nefri i gaza* [Geology of oil and gas]. Almaty, Kazakh National Technical University Publ., 2010. 193 p.
18. Daukeev S.Zh., Uzhkenov B.S., Abdulin A.A., Bespaev H.A., Votsalevsky E.S., Lyubetskiy V.N., Mazurov A.K., *Miroshnichenko L.A. Glubinnoe stroenie i mineralnye resursy Kazakhstana. Nefi i gaza. T. III* [Deep structure and mineral resources of Kazakhstan. Oil and gas. Vol. III]. Almaty, Republican State Enterprise «Information and Analytical Center of Geology and Mineral Resources of the Republic of Kazakhstan» Publ., 2002. 248 p.
19. Ozdoev S.M. Prospects oil-and-gas-bearing sedimentary basins of Kazakhstan. *News of the national academy of sciences of the Republic of Kazakhstan series of geology and technical sciences*, 2012, vol. 1, no. 435, pp. 61–76.
20. Nukenov M.K., Bolat E. Stroenie i perspektivy neftegazonosnosti Nizhnesyrdarynskogo svoda v zone sochleneniya s Yuzhno-Torgayskim basseynom [The structure and prospects of oil and gas potential of the Lower Syrdarya arch in the zone of articulation with the South Torgai basin]. *News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, series of geology and technical sciences*, 2015, no. 4, pp. 43–52.
21. Bisengaliev D.L., Temirkhasov A.M. Stroenie i perspektivy melovykh orlozhnykh zapadnoy chasti Yuzhno-Torgayskogo basseyna po novym seysmorazvedochnym dannym [The structure and prospects of Cretaceous deposits of the western part of the South Torgai basin according to new seismic data]. *News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan RK, series of Geology and Technical Sciences*, 2015, no. 4, pp. 33–42.

Received: 14 November 2019.

Information about the authors

Stanislav I. Golyshev, Cand. Sc., leading researcher, Tomsk branch of a joint stock company «Siberian Research Institute of Geology, Geophysics and Mineral Raw Materials».

Nataliya L. Padalko, Cand. Sc., head of the Laboratory, Tomsk branch of a joint stock company «Siberian Research Institute of Geology, Geophysics and Mineral Raw Materials».

Rima K. Madisheva, doctoral candidate, Karaganda State Technical University.

Sultan M. Ozdoev, Dr. Sc., professor, Academician of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, head of the Oil and Gas Laboratory, Institute of Geological Sciences n.a. K.I. Satpayev.

Vasily S. Portnov, Dr. Sc., professor, Karaganda State Technical University.

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

УДК 504.05: 911.502:631.4

ОЦЕНКА ТРАНСФОРМАЦИИ ПРИРОДНО-ТЕРРИТОРИАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПРИ ГОРНОПРОМЫШЛЕННОМ ТЕХНОГЕНЕЗЕ

Шабанов Михаил Викторович¹,
geohim.spb@gmail.com

Маричев Максим Сергеевич¹,
m.s.marichev@yandex.ru

¹ Санкт-Петербургский государственный аграрный университет,
Россия, 196607, Санкт-Петербург, г. Пушкин, Петербургское шоссе, 2.

Актуальность. Структуризация и формирование природно-территориальных комплексов происходит на протяжении длительного времени. За весь период преобразования и установления стабильно устойчивых территорий ландшафты претерпевают значительные изменения. Одним из факторов аналогичной трансформации является техногенная деятельность горнопромышленной отрасли, в связи с чем проводится оценка преобразованности, изучение процессов и схем преобразованности ландшафтов под действием техногенеза как одного из главных критериев, учитывающих месторасположение и расширение данных отраслей промышленности, что и обуславливает актуальность данной работы.

Цель: произвести оценку экологической напряженности и видоизмененности ландшафтов, подверженных интенсивной техногенной нагрузке, в районе деятельности медеплавильного комбината.

Объекты: компоненты ландшафтного комплекса и почвенный покров в районе интенсивной техногенной нагрузки, расположенные в окрестностях города Красноуральск, Свердловской области.

Методы: оценка экологической напряженности территории; расчет коэффициента экологической защищенности ландшафтов по методике Б.И. Кочурова; расчет коэффициента радиальной дифференциации мышьяка в почвенном покрове в зоне интенсивной техногенной нагрузки.

Результаты. Произведен анализ отдельных компонентов ландшафтных комплексов. Выявлены характеристики процессов видоизменения территорий, подверженных техногенной нагрузке. После расчетов коэффициента экологической стабильности по методике Б.И. Кочурова выявлено, что исследуемые ландшафты имеют острую экологическую ситуацию и обладают малой стабильностью. В качестве подтверждения техногенной нагрузки измерялась концентрация мышьяка в почвах исследуемых территорий, в результате чего зафиксированы превышения предельно допустимой концентрации в видоизмененных ландшафтах. В ходе подсчета коэффициента радиальной миграции мышьяка в почве объясняются процессы техногенной нагрузки.

Ключевые слова:

Природно-территориальные комплексы, горнопромышленный техногенез, видоизменение ландшафтов, радиальная дифференциация мышьяка.

Введение

Естественные ландшафты формировались на протяжении длительного времени, образуя самостоятельно развитые системы. В свою очередь, чем более обширным и компонентным является ландшафтный комплекс, тем большей стабильностью он обладает. К наиболее устойчивым относятся ландшафтные местности, сложенные из групп урочищ, таких как лесные ландшафты. В данных структурах происходит саморегуляция сопряженных друг с другом областей за счет постоянного обмена и пополнения компонентов. Как и любая система, ландшафтные комплексы стремятся к своему динамическому равновесию, балансу, который порой нарушается с воздействием техногенной деятельности человека. Первый удар на себя принимают низшие ландшафтные единицы – фации, являющиеся наименее устойчивыми и имеющие высокую степень взаимосвязи компонентов. Наличие обильных техногенных потоков нарушает целостность системы, видоизменяя ее облик. Тип изменения может быть настолько велик, что затрагивает литологическую структуру.

Одним из мощных источников изменения ландшафтов является горнообогатительное производство,

способствующее нарушению естественных природных компонентов систем и образованию карьерно-отвалных комплексов. В результате переработки или вскрытия пород образуются массивные отвалы шлама и шлака, складываемые на близлежащих территориях. Под действием экзогенных процессов происходит преобразование сопряженных с ними ландшафтов. Усилению трансформации природно-территориальных комплексов способствуют газопылевые выбросы комбината, несущие токсичные элементы, которые, в свою очередь, приводят к гибели растительности и еще большим изменениям в облике с развитием эрозионных процессов. При этом почвенный покров вблизи комбината переходит в разряд техногенных поверхностных образований, а в каких-то случаях в хемоземы. Подобные исследования данной проблемы отражены в работах российских и зарубежных исследователей [1–8].

Целью данной работы является оценка трансформации природно-территориальных комплексов в зоне горнопромышленного техногенеза на примере Красноуральского промузла.

Для осуществления поставленной цели решались следующие задачи:

- 1) произвести оценку экологической напряженности и коэффициента естественной защищенности ландшафтов в окрестностях комбината по методике Б.И. Кочурова;
- 2) проследить пространственные изменения радиальной миграции мышьяка в почвах, как одного из индикаторов преобразованности ландшафтных структур.

Материалы и методики исследования

Территория исследуемого района расположена в импактной зоне в окрестностях Красноуральского медеплавильного комбината, имеет общую площадь порядка 101 км². При изучении ландшафтной структуры определялись общепринятые параметры следующих компонентов: степень угнетения и изменения растительности; почвенный покров – его типоморфные особенности; элементные участки рельефа; концентрация и радиальная дифференциация мышьяка в почвенном покрове [9].

Оценка устойчивости проводится исходя из критериев значимости экологических функций определенных территорий, их устойчивости к видоизменению. Среди основных индикаторов чувствительности ландшафтных зон наиболее репрезентативным считается коэффициент естественной защищенности территории, рассчитываемый по методике Б.И. Кочурова [10], в которой земли, имеющие очень низкую антропогенную нагрузку (природоохранные и неиспользуемые), относящиеся к экологическому фонду, выделены в качестве обладающих высшей способностью к средостабилизации.

Для более точного определения изменения ландшафтной структуры необходим не только анализ морфологических преобразованностей, но и наличие техногенных компонентов, отраженных в химиче-

ском составе исследуемых территорий. Мышьяк является одним из основных элементов, вовлекаемых в геохимический круговорот лишь путем техногенного цикла массопереноса. Поступление данного элемента в районе Красноуральского промузла происходит в результате возгонки продуктов переработки медьсодержащего сырья, в котором мышьяк содержится в виде изоморфных соединений с серой. В отличие от других элементов, концентрация данного поллютанта в породах исследуемой территории находится ниже значений ПДК или вовсе не обнаружена [11]. Таким образом, его наличие и степень распространения в почвах указывают на интенсивность техногенного воздействия комбината на трансформацию ландшафтов.

Определение мышьяка проводилось методом инверсионной вольтамперометрии в лаборатории кафедры почвоведения и агрохимии СПбГАУ с помощью вольтамперометрического анализатора TA-Lab по методике МУ 31-11/05, внесенной в Федеральный реестр методик измерений под номером: ФР.1.31.2005.02119.

Результаты исследования и обсуждения

Оценка устойчивости территории проводилась в импактной зоне не более 5 км от комбината. Общая площадь данной территории составляет 101,57 км², из которых ландшафты, имеющие высшую степень техногенной нагрузки (по Б.И. Кочурову) (земли промышленных территорий, селитебные районы, нарушенные земли, карьеры, отвалы и т. д.), имеют площадь 36,41 км². К высокой степени антропогенной нагрузки (вырубки, пахотные земли, сенокосы, пастбища, не используемые рационально) относится 2,33 км² данной территории. К низкой и очень низкой (природоохранные и неиспользуемые земли) – 1,03 и 61,8 км² исследуемых площадей соответственно (рис. 1).

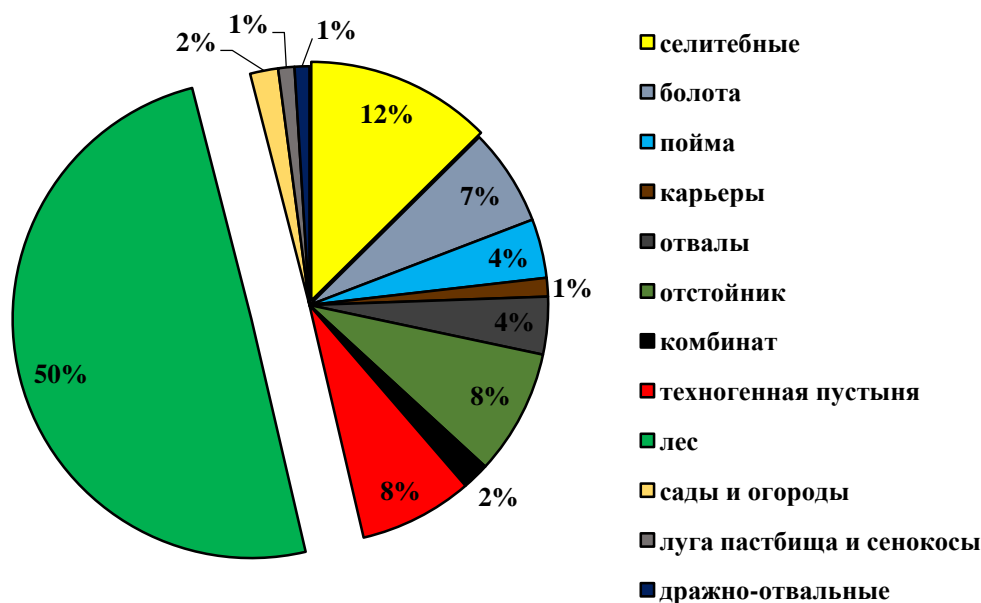


Рис. 1. Соотношение площадей ландшафтов, %

Fig. 1. Ratio of landscape areas, %

На исследуемой территории большая доля приурочена к лесным ландшафтам, представленным как березово-еловыми фациями, распространенными преимущественно на юго-западе, – около 21 % (рис. 2, п. 1), так и сосново-еловыми, расположенными в северных и восточных областях, занимающих порядка 30 % от исследуемой территории (рис. 2, п. 2).

Нижний ярус наземного покрова представлен сфагновыми, гипновыми мхами, лишайниками с невысокой долей злаковой растительности. Почвенный покров образован дерново-подзолистыми почвами с разной степенью оподзоленности [12] на делювиальных бурых супесях и суглинках с выветрелым щебнем местных пород – Р,dlllsg [13]. Рельеф преимущественно увалисто-равнинный с незначительными перепадами высот, не превышающими 40 м. Типоморфные особенности данных ландшафтов связаны с естественными природными процессами и образуют местности с высокой средостабилизацией. В районах, находящихся в непосредственной близости или по направлению преобладающих ветров относительно комбината, происходят изменения в морфологии описываемых угодий, что обусловлено влиянием токсичных газопылевых выбросов медеплавильного комби-

ната. Высокая нагрузка аэрозольных выбросов медеплавильного производства на прилегающие ландшафты отмечается преимущественно по направлению преобладающих ветров относительно источника эмиссии [14].

На исследуемых территориях преобразования отражаются в появлении изреженного, сильно угнетенного древостоя с практически полным отсутствием травянистого покрова. Почвы обладают повышенным гидроморфизмом и слабой оструктуренностью. Описываемым трансформациям подвержены порядка 27 % лесных угодий (рис. 2, п. 14).

Аналогичному изменению в ландшафтной морфоструктуре подвергаются урочища лугов, пастбищ и сенокосов, суммарно занимающих не более 1,5 % территории. Местоположение в основном приурочено к окраинам селитебных районов, которые располагаются как на террасированных, так и на плакорных участках. Фитоценотический состав представлен лугово-злаковым разнотравьем. Почвенный покров сложен дерново-слабоподзолистыми почвами и хемоземами по дерново-слабоподзолистым почвам, подстилаемым суглинками с дресвой и щебнем элюводелювия – Ре,dlll–H [13].

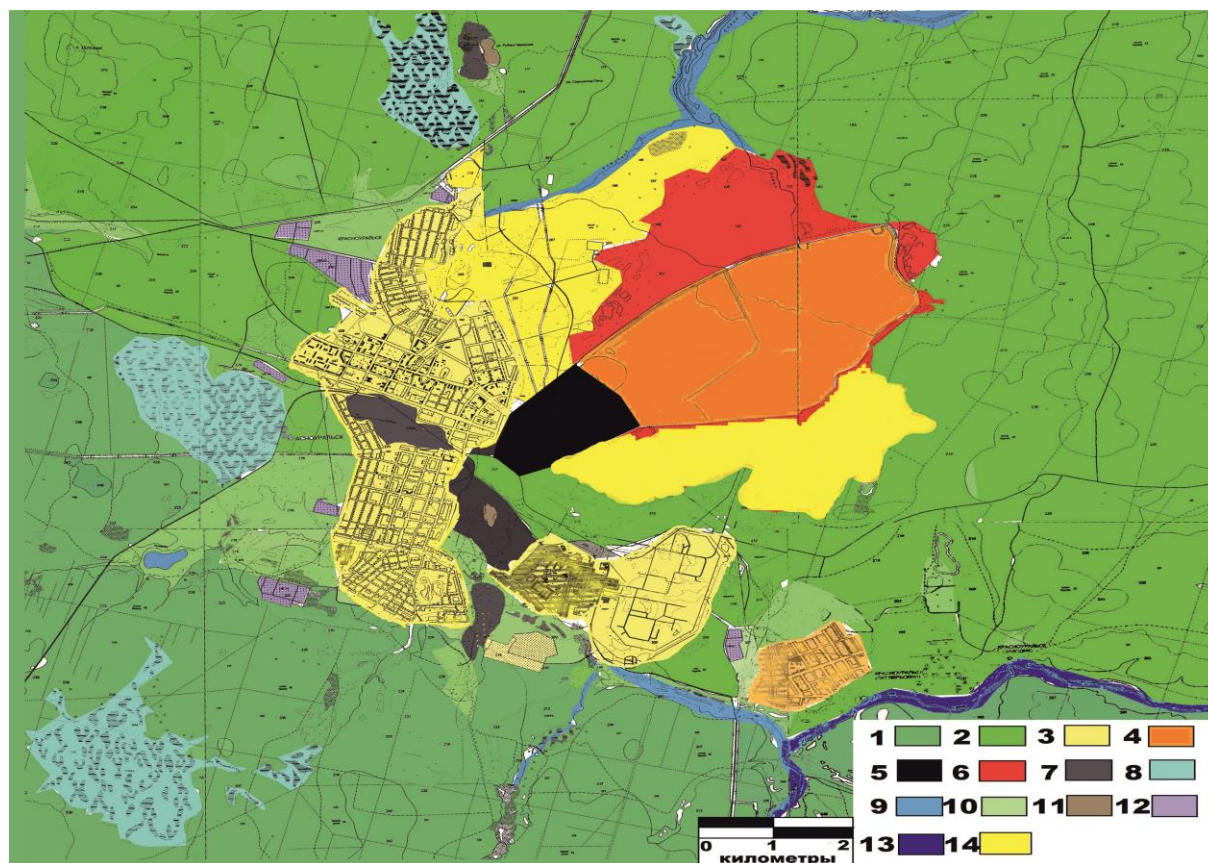


Рис. 2. 1 – березово-еловый лес; 2 – сосново-еловый лес; 3 – селитебные ландшафты; 4 – хвостохранилище; 5 – территория комбината; 6 – ландшафты техногенной пустыни; 7 – ландшафты техногенных отвалов; 8 – болотные ландшафты; 9 – пойменные ландшафты; 10 – пастбища и сенокосы; 11 – карьеры; 12 – сады и огороды; 13 – дражно-отвалы ландшафты; 14 – деградированные лесные ландшафты

Fig. 2. 1 – birch and spruce forest; 2 – pine and spruce forest; 3 – residential landscapes; 4 – tailing; 5 – territory of the plant; 6 – landscapes of of technogenic desert; 7 – landscapes of technogenic dumps; 8 – swamp landscapes; 9 – floodplain landscapes; 10 – pastures and hayfields; 11 – careers; 12 – gardens and kitchen gardens; 13 – dredge-dumping landscapes; 14 – degraded forest landscapes

Болотные урочища занимают порядка 9 % территории, распространены в основном в лесных ландшафтных зонах на западе и севере исследуемой территории. Образуются в депрессионных элементах рельефа и долинах рек за счет обильного питания атмосферными осадками и дополнительного стока со смежных плакорных и супераквальных областей. Представлены торфяно-олиготрофными почвами (рис. 2, п. 8). Растительный покров сформирован сосново-березовым древостоем с гипново-сфагновым наземным покровом. За счет своей отдаленности от источников техногенеза данные фации образуют естественно-природные формации без изменений по морфологическим признакам.

На долю пойменных ландшафтов приходится порядка 4 % территории (рис. 2, п. 9). Данные урочища образованы долинами рек Айва, Салда, Кушайка, морфоструктура которых сформирована пологими террасированными склонами. Пойма реки Салда слагается как аллювиальными почвами и наносами на гравийно-галечниковом аллювии – Pall [13], так и дражно-отвальными массами породы, после золотодобычи, составляющими около 1 % исследуемых площадей (рис. 2, п. 13). В результате промышленной деятельности и горнодобывающего производства пойменные ландшафты данной территории видоизменились в натурфабрикаты гетерогенного состава. В долине реки Айва, из-за обильных техногенных потоков, поступающих в гидрохимическую сеть из Салдинского отстойника, структура и текстура аллювиальных отложений трансформировалась в техноземы, лишённые фитомассы.

Селитебные ландшафты распространены на 13 % от всей исследуемой территории (рис. 2, п. 3). К данной структуре относятся зоны сельских и городских агломераций. Особенности почвенного покрова определяются месторасположением и принадлежностью отдельных фаций к искусственно созданным и регулируемым деятельностью человека, занимающих определенную нишу в комплексе. Коренными почвами данных ландшафтов являются дерново-слабоподзолистые на суглинках и глинах с выветрелым щебнем и глыбоватыми настилами делювия – Pdlllsv [13]. Растительность представлена как естественно сформированными урбонейтральными видами (подорожниковые) и урбанофилами (кипрейные и астровые), так и искусственно образованными насаждениями (дуб, клен, тополь с разнотравно-злаковым наземным покровом), совокупность которых формирует парковые зоны и межзастройные озелененные районы. Характерной чертой селитебных ландшафтов является их постоянное регулирование и изменение морфоструктуры.

Территория комбината относится к техногенно-промышленным ландшафтам, на ее долю приходится порядка 3 % от суммы площадей (рис. 2, п. 5). Участки данного района представлены инженерными сооружениями различного типа, как производственного и вспомогательного (здания, цеха, дороги), так и искусственного и рекреационного назначения (газоны,

посадки деревьев). Значимую часть зоны обуславливают элементы, связанные с инфраструктурной деятельностью предприятия, они вносят весомый вклад в трансформацию прилегающих фаций ландшафтной провинции, причем степень изменчивости будет зависеть от площади и конфигурации аномальных ареалов и мощности поступления поллютантов.

Территория Сорьинского хвостохранилища занимает 8 % исследуемой зоны (рис. 2, п. 4). Данное сооружение сконструировано для складирования и дальнейшего сбора сточных поверхностных вод с хвостов обогащения отработанной породы [15] (пиритизированных литостратов) [16, 17] и гранулированного шлака. Особое влияние на трансформацию сопряженных систем оказывают сточные воды, периодически сбрасываемые в реку Айва, в результате обильных потоков токсичных элементов происходит преобразование речной долины. В результате золотодобывающей деятельности с окрестных комплексов ландшафтных структур поступают массы токсичных илистых и коллоидных частиц. После осаждения компонентов и дальнейшего их накопления на поверхности под действием осадков происходит смыв и частичное их разрушение в почвенном слое, что ведет к преобразованию химического состава почв.

Весомый вклад в трансформацию ландшафтов приносят техногенные пустыни, образованные преимущественно видоизмененным покровом окрестных территорий в результате интенсивной техногенной деятельности комбината. Под действием постоянной нагрузки газовой выбросов происходит угнетение и исчезновение фитомассы, преобразование почвенного покрова в хемоземы, с формированием техноприродных формаций, отличительной особенностью которых является избыточное перенасыщение влагой, – наличие процессов заболачивания, разрушение структуры почвенного покрова. На долю данных ландшафтных фаций приходится 8 % территории (рис. 2, п. 6).

Отвалы промышленно-техногенных образований занимают около 3 % исследуемой территории (рис. 2, п. 7). Сформированы они в большей степени из техногенно-поверхностных образований шламо- и хвостохранилищ и относятся к токсифабрикатам [18]. Распространены как в непосредственной близости от комбината, так и в районах рудной деятельности (рудники Чернушка и Новолевинский). Описываемые территории относятся к трансаллювиальным ландшафтам. За счет выветривания и массопереноса илистых частиц, дефляции и эрозионных процессов происходит изменение морфологических особенностей подчиненных ландшафтов, что также отражается в исследованиях немецких ученых [19].

По результатам анализа ландшафтной структуры исследуемой территории районы № 4, 5, 6, 7, 11, 13, 14 (рис. 2) относятся к зоне с острой экологической ситуацией (1). Это свидетельствует о высокой антропогенной преобразованности местности. Полученные в ходе расчетов низкие значения коэффициента естественной защищенности $K_{эз}=0,44$ говорят о малой стабильности ландшафтов (2).

$$H_i = \frac{10 \cdot 49,8 + 5 \cdot 3,65 + 1,62 + 44,45}{100} = 5,66$$

– острая экологическая ситуация; (1)

$$K_{\text{эз}} = \frac{26,10 + 0,8 \cdot 1,03 + 0,6 \cdot 1,0 + 0,4 \cdot 2,32}{63,86} = 0,44$$

– малостабильный ландшафт. (2)

Процессы трансформации техногенных областей отражаются в коренном изменении морфоструктурных особенностей, преобразовании условий средообитания и, соответственно, трансформации компонентов растительности и почв [20, 21]. Существует высокая опасность загрязнения окрестностей высокотоксичными элементами [22], среди которых мышьяк является одним из наиболее распространенных в медеплавильном производстве [23, 24]. В породах он находится в виде изоморфных примесей. В процессе пирометаллургической переработки сырья происходит возгонка элемента. В дальнейшем с восходящими потоками аэропромвыбросов и зольными частицами он поступает в атмосферу, где переносится воздушными массами на значительные расстояния.

Исходя из сводки метеоданных за 1960–2016 гг. следует, что наиболее часто повторяющиеся ветра долины имеют западное, северо-западное и северное направления. Благодаря их частой периодичности происходит концентрирование веществ, переносимых аэрозольными частицами в районах преобладания циркуляционных потоков [25].

В ходе исследований и анализа почвенного покрова на содержание мышьяка в районе Красноуральского промузла составлен цифровой материал его распределения на различном расстоянии от источника эмиссии.

При сопоставлении компонентного состава ландшафтных структур исследуемой зоны и уровня распределения концентраций мышьяка наблюдается закономерность в морфологическом изменении территории с увеличением содержания элемента в почвенном покрове.

В районах наименьшей стабилизации ландшафтов, относящихся к группе техногенно-образованных (Сорьинское хвостохранилище, район техногенной пу-

стыни, шлако- и шламоотвалы, карьеры и селитебная зона), уровень концентрации мышьяка превышает фоновые значения и ПДК в среднем в 150 раз (рис. 3). В свою очередь в лесных и болотных урочищах, изолированных от прямого воздействия с трансформированными областями, уровень мышьяка не превышает ПДК или же находится в пределах фоновых значений (в среднем 7 мг/кг), за которые принимались отдаленные участки в противоположном направлении преобладающих воздушных масс (точки отбора № 6, 7).

Для более детального рассмотрения процессов техногенной трансформации ландшафтных структур произведена оценка степени радиальной дифференциации мышьяка в почвенном профиле. Полученные значения: >1 – свидетельствуют о закреплении элемента генетическом горизонте и наличии барьеров, <1 – о его подвижности. (Слабоконтрастные барьеры R=1,3–1,5; контрастные R=1,5–3,0; сильноконтрастные R>3) (рис. 5). Исследование процессов влияния техногенных факторов на трансформацию и изменение ландшафтов применяется на практике в районах деятельности горноперерабатывающей отрасли. [26].

В меридиональном направлении в южной и северной трансектах, приуроченных к березово-еловому и сосново-еловому ландшафтам (точка № 10, 17) (рис. 4, а), наблюдается закрепление соединений мышьяка в верхних гумусово-эллювиальных горизонтах, с дальнейшей его миграцией к иллювиальным. Данная особенность свидетельствует о наличии сильноконтрастных барьеров в верхней части профиля и отсутствии протекания техногенных геохимических процессов, способствующих закреплению мышьяка к низлежащим горизонтам. Ландшафты данных областей (рис. 2, п. 1, 2) имеют относительно неизменный облик, подтверждающий наличие слабой техногенной активности в исследуемых районах. С приближением к источнику эмиссии (точки № 3, 23, 24, 26) (рис. 4, а) происходит увеличение концентрации мышьяка по всему профилю, что отражается в коэффициенте радиальной дифференциации и свидетельствует об изменении в геохимической структуре основных составляющих компонентов, замещенных соединениями мышьяка.

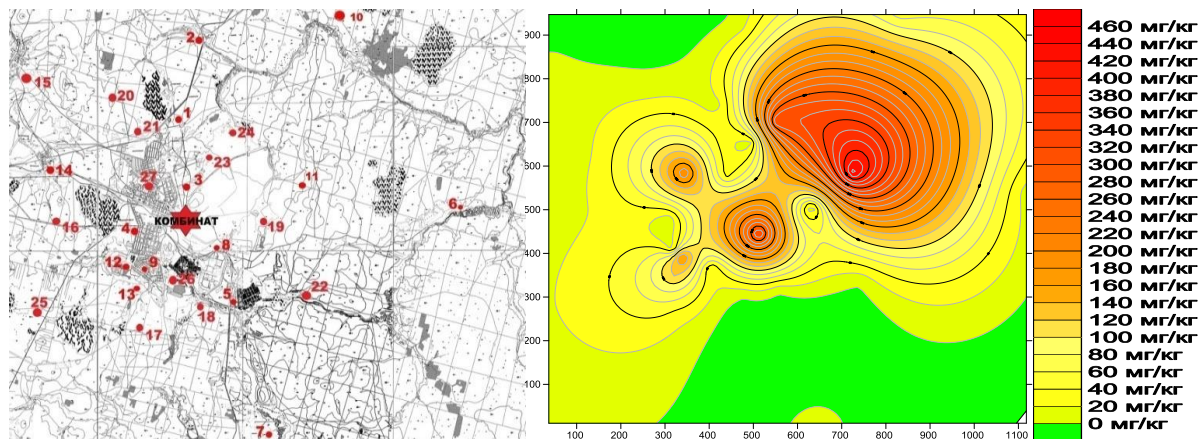


Рис. 3. Точки отбора проб и распределение мышьяка, мг/кг, в районе исследования. Масштаб 1:140000

Fig. 3. Sampling points and distribution of arsenic, mg/kg, in the study area. Scale 1:140000

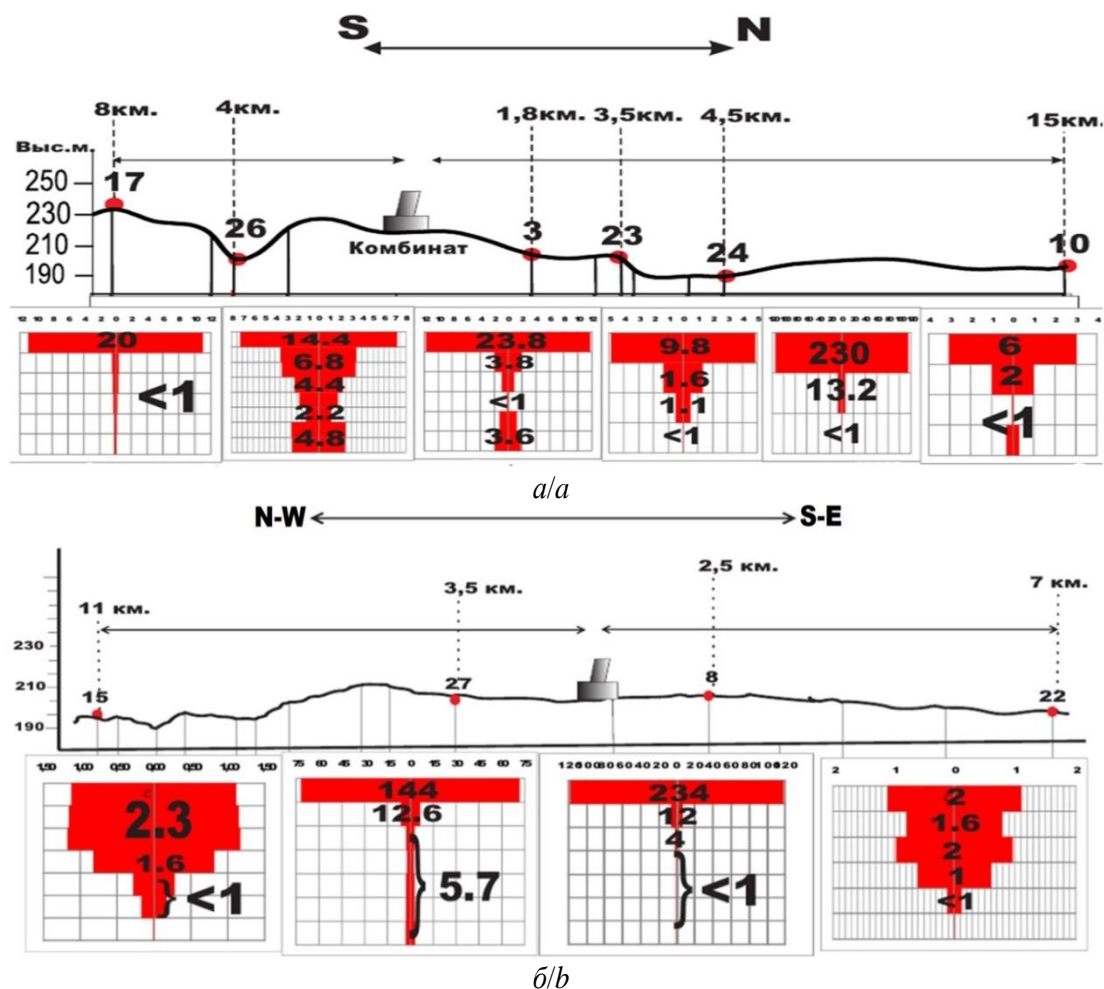


Рис. 4. Коэффициент радиальной дифференциации мышьяка: а) в меридиональном направлении; б) в широтном направлении

Fig. 4. Coefficient of radial differentiation of arsenic in: a) meridional direction; b) latitudinal direction

Происходит активный массоперенос токсичных технофильных элементов в почвенном профиле. Миграционные процессы протекают в результате трансформации ландшафтов, сложенных группой техногенных комплексов (ландшафты техногенных отвалов, деградированные лесные ландшафты и районы техногенной пустыни).

В широтном направлении, северо-западнее факела (точки № 15, 27) (рис. 4, б), ландшафты сложены преимущественно селитебными территориями, с обилием сопряженных лугово-полевых фаций (точка № 15) и парковых зон (точка № 27). В данном районе уровень распределения мышьяка, согласно коэффициенту радиальной дифференциации, распространен по всей толще почвенного профиля.

Несмотря на значительную отдаленность от источника эмиссии газопылевых выбросов, территории расположены по направлению преобладающих ветров, способствующих обильному массопереносу на большие расстояния. Данные селитебные районы подвержены как обильным аэротехногенным потокам комбината, так и значительным техногенным факторам индустриальной деятельности внутри поселений. Стабильность таких комплексов сводится к миниму-

му и говорит о высокой их технофильности, что подтверждается высоким содержанием мышьяка и высокой долей его закрепления.

Юго-восточная трансекта подвержена меньшему влиянию аэропромвыбросов, данные ландшафты образованы деградированными лесными фациями (точка № 8) и пастбищно-сенокосными урочищами, сопряженными с селитебными сельскими районами. Сильное видоизменение деградированных районов обуславливается тесной связью с фациями техногенной пустыни, хвостохранилищем и территорией комбината. В большей степени трансформация происходит благодаря дефляции и в результате потоков газопылевых выбросов в атмосферу. Для уменьшения факторов массопереноса частиц с отвалов и хвостохранилищ необходим их учет по модели Эйлера, описанной американскими учеными [27]. Из-за обильных площадей, лишенных растительности, происходит обильный массоперенос токсичных частиц с токсифабрикатов и литостратов на значительные расстояния. В результате прилегающие территории подвергаются видоизменению, что отмечается также в исследованиях испанских ученых на примере рудника Рио-Тинто в Испании [28].

Выводы

1. Исходя из значений оценки экологической напряженности и коэффициента естественной защищенности ландшафтов, территории импактной зоны в районе Красноуральского медеплавильного комбината следует относить к мало стабильным, с острой экологической ситуацией, несмотря на высокую долю ландшафтов, относящихся к низшему классу антропогенной преобразованности, порядка 50 % – лесные угодья. Из общей площади порядка 36 % земель имеют высшую степень нагрузки: техногенные пустыни, карьеры, отвалы, селитебные и промышленные районы. Значительный вклад в трансформацию ландшафтов вносит деятельность медеплавильного комбината ОАО «Святогор».

2. В результате анализа ландшафтов на изменение морфоструктуры исследуемой территории импактной зоны выявлены основные особенности видоизменения районов. Стабильные местности, относящиеся к лесным угодьям с болотными фациями в сопряжении с районами селитебных территорий и нарушенных земель, подвергаются активной трансформации. Основным фактором, способствующим нарушению средостабилизации, являются аэропромвыбросы комбината, распространяющиеся на значительные расстояния от источника эмиссии. Под действием токсичных элементов в зонах трансгрессиально-эллювиальных комплексов происходит подчинение ландшафтов, имеющих более низкую степень антропогенной

нагрузки в сравнении с районами с высокой техногенной активностью. В результате диффузии, водной и ветровой эрозии, транспортировки стоками поверхностных вод токсичных частиц шламо- и шлакоотвалов происходит механическое разрушение почвенного покрова, изменяется оструктуренность, угнетается растительность.

Данные процессы подтверждаются подсчетом коэффициента радиальной дифференциации мышьяка и его распределением по профилю почвы. Районы, подверженные высоким изменениям морфоструктуры ландшафтов, характеризуются наибольшими показателями коэффициента. Отсутствие или незначительное влияние техногенных факторов отражается в уменьшении показателей радиальной дифференциации мышьяка и свидетельствует о способности территорий к самовосстановлению и саморегуляции.

Исходя из вышеизложенного, можно предположить, что дальнейшее развитие экологической ситуации в районах естественных ландшафтов, имеющих довольно высокий уровень наличия технофильных элементов, будет изменяться, с образованием зон, непригодных для землепользования, стабильность которых будет нарушаться и трансформироваться в техногенные районы. При осуществлении методов восстановления нарушенных районов необходимо учитывать комплекс ландшафтных структур и каждую из них в отдельности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Емлин Э.Ф. Техногенез колчеданных месторождений Урала. – Свердловск: Изд-во Уральского университета, 1999. – 256 с.
2. Степанова Л.П., Коренькова Е.А. Влияние техногенеза на геохимию и экологическую емкость ландшафта. Монография. – Орел: Изд-во Орел ГАУ, 2010. – 260 с.
3. Удачин В.Н., Вильямсон Б.Д., Рыков С.П. Фазовый состав пылей металлургических предприятий Южного Урала и их поведение в модельных опытах // Минералогия техногенеза. – 2005. – Т. 6. – С. 97–105.
4. Псянчин А.В., Хасанова Г.Ф. Ландшафтно-экологическое районирование природных комплексов среднегорий Южного Урала // Научно-технический вестник Брянского государственного университета. – 2016. – № 3. – С. 116–120.
5. Хасанова Г.Ф. Современное состояние и особенности трансформации ландшафтов среднего и юного Урала: дис. ... канд. географ. наук. – Ставрополь, 2018. – 200 с.
6. Яшин И.М., Васенев И.И., Черников В.А. Экогеохимия ландшафта / под ред. И.М. Яшина. – М.: Изд-во Российского Государственного Аграрного Университета – Московская Сельскохозяйственная Академия им. К.А. Тимирязева, 2015. – 305 с.
7. Baath E., Lundgren B., Soderstrom B. Effects of artificial acid rain on microbial activity and biomass // Bull. Environ. Contam. and Toxicol. – 1979. – V. 23. – P. 737–740.
8. Liu Z., Liu Y. Does anthropogenic land use change play a role in changes of precipitation frequency and intensity over the Loess Plateau of China // Remote Sens. – 2018. – V. 10. – № 1818. URL: <https://doi.org/10.3390/rs11131603> (дата обращения 15.01.2020).
9. Трифонова Т.А., Ширкин Л.А., Селиванова Н.В. Эколого-геохимический анализ загрязнения ландшафтов. – Владимир: ООО «Владимир Полиграф», 2007. – 170 с.
10. Кочуров Б.И. Экодиагностика и сбалансированное развитие. – Смоленск: Маджента, 2003. – 448 с.
11. Наркисова В.В. Петрохимия позднеордовикских–раннедевонских базальтоидов южной части тагильской зоны среднего Урала: дис. канд. геол.-минерал. наук. – М., 2005. – 167 с.
12. Классификация и диагностика почв России / Л.Л. Шишов, В.Д. Тонконогов, И.И. Лебедева, М.И. Герасимова. – Смоленск: Ойкумена, 2004. – 235 с.
13. Государственная геологическая карта Российской Федерации третье поколение, уральская серия. Карта плиоцен-четвертичных образований О–41 (Екатеринбург) 1:1000000 / науч. ред. А.В. Жданов. – СПб.: Всероссийский научно-исследовательский геологический институт, 2009.
14. Impact of metallurgy on the geochemical signature of dusts, soils and sediments in the vicinity of Elbasan complex (Albania) / A. Shtiza, A. Tashko, R. Swennen, A. Brande // Open Geosciences. – 2009. – V. 1 (1). – P. 63–83. URL: <https://doi.org/10.2478/v10085-009-0004-9> (дата обращения 15.01.2020).
15. Бичукина А.И., Парфенова Л.П., Копенкина О.А. Факторы формирования геоэкологических условий территории Сорьинского хвостохранилища // Изв. вузов. Горный журнал. Екатеринбург. – 2008. – № 8. – С. 192–194.
16. Nikonow W., Rammlmair D., Furche M. A multidisciplinary approach considering geochemical reorganization and internal structure of tailings impoundments for metal exploration // Applied Geochemistry – 2019. – V. 104. – P. 51–59. URL: <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.03.014> (дата обращения 15.01.2020).
17. Техногенные поверхностные образования зоны солеевалов и адаптация к ним растений: монография / О.З. Ерёмченко, О.А. Четина, М.Г. Кусакина, И.Е. Шестаков. – Пермь: Изд-во Пермского государственного национально-исследовательского университета, 2013. – 148 с.
18. Почвы и техногенные поверхностные образования в городских ландшафтах: монография / Г.В. Ковалева, В.Т. Старожил, А.М. Дербенцева, А.В. Назаркина, Л.П. Майорова, Т.И. Матвиенко, В.А. Семаль, Г.Ю. Морозова. – Владивосток: Изд-во «Дальнаука», 2012. – 159 с.
19. The power of Random Forest for the identification and quantification of technogenic substrates in urban soils on the basis of DRIFT spectra / J. Heil, X. Michaelis, B. Marschner, B. Stumpe // Environmental Pollution. – 2017. – V. 230. – P. 574–583. URL:

- <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.06.086> (дата обращения 15.01.2020).
20. Коркина Е.А., Талынева О.Ю. Антропогенная трансформация природных ландшафтов в зоне техногенеза нефтедобывающей промышленности среднего приобья // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2015. – Т. 17. – № 5. – С. 1240–1224.
 21. Effects of pH, competing ions and aging on arsenic (V) sorption and isotopic exchange in contaminated soils / M.S. Rahman, M.W. Clark, L.H. Yee, M.J. Comarmond, T.E. Payne, E.D. Burton // Applied Geochemistry. – 2019. – V. 105. – P. 114–124. URL: <https://doi.org/10.1007/s10653-018-0149-1> (дата обращения 15.01.2020).
 22. Rastegari Mehr M., Keshavarzi B., Sorooshian A. Influence of natural and urban emissions on rainwater chemistry at a southwestern Iran coastal site // Science of the Total Environment. – 2019. – V. 668. – P. 1213–1221. URL: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.082> (дата обращения 15.01.2020).
 23. Васильев А.А., Чащин А.Н. Тяжелые металлы в почвах города Чусового: оценка и диагностика загрязнения: монография. – Пермь: Пермская Государственная Сельскохозяйственная Академия, 2011. – 197 с.
 24. Thornton I. Environmental geochemistry: 40 years research at Imperial College, London, United Kingdom // Applied Geochemistry. – 2012. – V. 27. – Iss. 5. – P. 939–953. URL: <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.07.015> (дата обращения 15.01.2020).
 25. Шабанов М.В., Маричев М.С. Характер изменения кислотно-основных свойств почв в зоне техногенеза (на примере Красноуральского промузла) // Известия Уральского Горного Геологического Университета. – 2018. – Вып. 1 (49). – С. 55–61.
 26. Damigos D. An overview of environmental valuation methods for the mining industry // Journal of Cleaner Production. – 2006. – V. 14. – Iss. 3–4. – P. 234–247. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2004.06.005> (дата обращения 15.01.2020).
 27. Modeling the emission, transport and deposition of contaminated dust from a mine tailing site / M. Stoverm, E. Betterton, A.E. Saez, F. Villar, O.I. Rine, K.P. Russell, M.R. King // Reviews on Environmental Health. – 2014. – V. 29 (1–2). – P. 91–94. URL: <https://doi.org/10.1515/reveh-2014-0023> (дата обращения 15.01.2020).
 28. Risk assessment of particle dispersion and trace element contamination from mine-waste dumps / A. Romero, I. González, J.M. Martín, M.A. Vázquez, P. Ortiz // Environ Geochem Health. – 2015. – V. 37. – P. 273–286. URL: <https://doi.org/10.1007/s10653-014-9645-0> (дата обращения 15.01.2020).

Поступила 29.01.2020 г.

Информация об авторах

Шабанов М.В., кандидат сельскохозяйственных наук, доцент кафедры почвоведения и агрохимии им Л.Н. Александровой, Санкт-Петербургский государственный аграрный университет.

Маричев М.С., аспирант кафедры почвоведения и агрохимии им Л.Н. Александровой, Санкт-Петербургский государственный аграрный университет.

UDC 504.05: 911.502:631.4

ASSESSMENT OF TRANSFORMATION OF NATURAL-TERRITORIAL COMPLEXES IN MINING TECHNOGENESIS

Mikhail V. Shabanov¹,
geohim.spb@gmail.com

Maxim S. Marichev¹,
m.s.marichev@yandex.ru

¹ St. Petersburg State Agrarian University,
2, Petersburgskoe highway, Pushkin, St. Petersburg, 196601, Russia.

Relevance. Structuring and formation of natural-territorial complexes take place over a long period of time. Over the entire period of transformation and establishment of stable territories, landscapes undergo significant changes. One of the factors of a similar transformation is the technogenic activity of the mining industry, in this relation, the authors evaluated the landscape transformation, studied the processes and schemes of landscape transformation under the influence of technogenesis as one of the main criteria that takes into account the location and expansion of these industries, which determines the relevance of this work.

The aim of the research is to assess environmental stress and altered landscapes subjected to intensive anthropogenic load in the area of the copper-smelting plant activity.

Objects: components of the landscape complex and soil cover in the area of intensive anthropogenic load, located in the vicinity of the city of Krasnouralsk, Sverdlovsk region.

Methods: assessment of ecological tension of the territory; calculation of the coefficient of ecological protection of landscapes by the method of B.I. Kochurov; calculation of the arsenic radial differentiation coefficient in soil cover in the area of intensive anthropogenic load.

Result. The analysis of separate components of landscape complexes is carried out. The characteristics of the processes of modification of territories subject to technogenic load are revealed. After calculating the coefficient of environmental stability using the method of B.I. Kochurov, it was revealed that the studied landscapes have an acute environmental situation and low stability. As a proof of anthropogenic load the arsenic concentration in soils of the studied area was measured, that resulted in fixed excess of maximum permissible concentration in modified landscapes. The calculation of the coefficient of radial migration of arsenic in the soil explains the processes of technogenic load.

Key words:

Natural-territorial complexes, mining technogenesis, landscape modification, radial differentiation of arsenic.

REFERENCES

- Emlin E.F. *Tekhnogenez kolchedannykh mestorozhdeniy Urala* [Technogenesis of pyrite deposits of the Urals-Sverdlovsk]. Sverdlovsk, Ural University Publ., 1999. 256 p.
- Stepanova L.P., Korenkova E.A. *Vliyaniye tekhnogeneza na geokhimiyu i ekologicheskuyu emkost landshafta*. Monografiya [Influence of technogenesis on geochemistry and ecological capacity of landscape. Monography]. Orel, Orel State Agrarian University Publ., 2010. 260 p.
- Udachin V.N., Williamson B.J., Rykov S.P. Phase composition of dust from the metallurgical plant of southern Ural and their behavior in modelling solution. *Mineralogiya tekhnogeneza*, 2005, vol. 6, pp. 97–105.
- Psyanchin A.V., Khasanova G.F. Landscape and ecological zoning of natural complexes of the middle categories of the southern Urals. *Nauchno-tekhnicheskii vestnik Bryanskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2016, no. 3, pp. 116–120. In Rus.
- Khasanova G.F. *Sovremennoe sostoyaniye i osobennosti transformatsii landshaftov srednegor'iy Yuzhnogo Urala*. Dis. Kand. nauk [The current state and features of transformation of landscapes of the middle categories of the southern Urals. Cand. Diss.]. Stavropol, 2018. 200 p.
- Yashin I.M., Vasenev I.I., Chernikov V.A. *Ekogeokhimiya landshafta* [Ecogeochimistry of landscape]. Moscow, Russian State Agrarian University – K.A. Timiryazev Moscow Agricultural Academy Publ., 2015. – 305 p.
- Baath E., Lundgren B., Soderstrom B. Effects of artificial acid rain on microbial activity and biomass. *Bull. Environ. Contam. and Toxicol.*, 1979, vol. 23, pp. 737–740.
- Liu Z., Liu Y. Does anthropogenic land use change play a role in changes of precipitation frequency and intensity over the Loess Plateau of China? *Remote Sens.*, 2018, vol. 10, no. 1818. Available at: <https://doi.org/10.3390/rs11131603> (accessed 15 January 2020).
- Trifonova T.A., Shirkin L.A., Selivanova N.V. *Ekologo-geokhicheskii analiz zagryazneniya landshaftov* [Ecological-geochemical analysis of air pollution in landscapes]. Vladimir, Vladimir Poligraf Publ., 2007. 170 p.
- Kochurov B.I. *Ekodiagnostika i sbalansirovannoe razvitiye* [Ecodiagnosics and balanced development]. Smolensk, Madzhenta Publ., 2003. 448 p.
- Narkisova V.V. *Petrokhimiya pozdneordovikskih–rannedevonskikh bazaltoidov yuzhnoy chasti tagil'skoy zony srednego Urala*. Diss. Kand. Nauk [Petrochemistry of late Ordovician – early Devonian basalts of the southern part of the Tagil zone of the middle Urals. Cand. Diss.]. Moscow, 2005. 167 p.
- Shishov L.L., Tonkonogov V.D., Lebedeva I.I., Gerasimova M.I. *Klassifikatsiya i diagnostika pochv Rossii* [Classification and diagnosis of soils in Russia]. Smolensk, Oykumena Publ., 2004. 342 p.
- Gosudarstvennaya geologicheskaya karta Rossiyskoy Federatsii, uralskaya seriya. Karta pliogen-chetvertichnykh obrazovaniy O–41 (Ekaterinburg) 1:1000000* [The state geological map of the Russian Federation is the third generation, the Ural series. Map of the Pliocene and Quaternary formations O–41 (Ekaterinburg)]. Ed. by A.V. Zhdanov. St. Petersburg, All-Russian research geological Institute named after Karpinsky Publ., 2009.
- Shtiza A., Tashko A., Swennen R., Brande A. Impact of metallurgy on the geochemical signature of dusts, soils and sediments in the vicinity of Elbasan complex (Albania). *Open Geosciences*, 2009, vol. 1 (1), pp. 63–83. Available at: <https://doi.org/10.2478/v10085-009-0004-9> (accessed 15 January 2020).
- Bichukina A.I., Parfenova L.P., Kopenkina O.A. Factors of formation of geocological conditions of the territory of the Sor'inskogo tailing dump. *News of universities. Mining journal*, 2008, no. 8, pp. 192–194. In Rus.
- Nikonov W., Rammlmair D., Furche M. A multidisciplinary approach considering geochemical reorganization and internal structure of tailings impoundments for metal exploration. *Applied*

- Geochemistry*, 2019, vol. 104, pp. 51–59. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.03.014> (accessed 15 January 2020).
17. Eremchenko O.Z., Chechina O.A., Kusakina M.G., Shestakov I.E. *Tekhnogennyye poverkhnostnyye obrazovaniya zony soleotvalov i adaptatsiya k nim rasteniy*. Monografiya [Technogenic surface formations of the zone of salt dumps and adaptation of plants to them. Monography]. Perm, Perm state national research University, 2013. 148 p.
 18. Kovaleva G.V., Starozhilov V.T., Derbenceva A.M., Nazarkina A.V., Maiorova L.P., Matvienko T.I., Semal V.A., Morozova G.U. *Pochvy i tekhnogennyye poverkhnostnyye obrazovaniya v gorodskikh landshaftakh*. Monografiya [Soils and technogenic surface formations in urban landscapes. Monography]. Vladivostok, Dalnauka Publ., 2012. 159 p.
 19. Heil J., Michaelis X., Marschner B., Stumpe B. The power of Random Forest for the identification and quantification of technogenic substrates in urban soils on the basis of DRIFT spectra. *Environmental Pollution*, 2017, vol. 230, pp. 574–583. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.06.086> (accessed 15 January 2020).
 20. Korkina E.A., Talyneva O.Yu. Anthropogenic transformation of natural landscapes in the zone of oil-producing industry of middle Ob. *Izvestiya of the Samara scientific center of the Russian Academy of Sciences*, 2015, vol. 17, no. 5, pp. 1240–1224. In Rus.
 21. Rahman M.S., Clark M.W., Yee L.H., Comarmond M.J., Payne T.E., Burton E.D. Effects of pH, competing ions and aging on arsenic (V) sorption and isotopic exchange in contaminated soils. *Applied Geochemistry*, 2019, vol. 105, pp. 114–124. Available at: <https://doi.org/10.1007/s10653-018-0149-1> (accessed 15 January 2020).
 22. Rastegari Mehr M., Keshavarzi B., Sorooshian A. Influence of natural and urban emissions on rainwater chemistry at a southwestern Iran coastal site. *Science of the Total Environment*, 2019, vol. 668, pp. 1213–1221. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.082> (accessed 15 January 2020).
 23. Vasilev A.A., Chashchin A.N. *Tyazhelye metally v pochvakh goroda Chusovogo: otsenka i diagnostika zagryazneniya*. Monografiya [Heavy metals in the soils of the city of Chusovoy: assessment and diagnosis of pollution. Monography]. Perm, Perm State Agricultural Academy Publ., 2011. 197 p.
 24. Thornton I. Environmental geochemistry: 40 years research at Imperial College, London, UK. *Applied Geochemistry*, 2012, vol. 27, Iss. 5, pp. 939–953. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.07.015> (accessed 15 January 2020).
 25. Shabanov M.V., Marichev M.S. The nature of the change of acid-base properties of soils in the zone of technogenesis (on the example of Krasnoural'skiy promote). *NEWS of the Ural State Mining University*, 2018, vol. 1 (49), pp. 55–61. In Rus. Available at: <https://doi.org/10.21440/2307-2091-2018-1-55-61> (accessed 15 January 2020).
 26. Damigos D. An overview of environmental valuation methods for the mining industry. *Journal of Cleaner Production*, 2006, vol. 14, Iss. 3–4, pp. 234–247. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2004.06.005> (accessed 15 January 2020).
 27. Stover M., Betterton E., Saez A.E., Villar F., Rine O.I., Russell K.P., King M.R. Modeling the emission, transport and deposition of contaminated dust from a mine tailing site. *Reviews on Environmental Health*, 2014, vol. 29 (1–2), pp. 91–94. Available at: <https://doi.org/10.1515/reveh-2014-0023> (accessed 15 January 2020).
 28. Romero A., González I., Martín J.M. Vázquez M.A., Ortiz P. Risk assessment of particle dispersion and trace element contamination from mine-waste dumps. *Environ Geochem Health*, 2015, vol. 37, pp. 273–286. Available at: <https://doi.org/10.1007/s10653-014-9645-0> (accessed 15 January 2020).

Received: 29 January 2020.

Information about the authors

Mikhail V. Shabanov, Cand. Sc., associate professor, St. Petersburg State Agrarian University.

Maxim S. Marichev, postgraduate student, St. Petersburg State Agrarian University, 2, Petersburgskoe highway.

УДК 658.382.3

КОНТРОЛЬ ДЕФЕКТНОСТИ ИЗОЛЯЦИИ ОБМОТОЧНЫХ ПРОВОДОВ – ЭФФЕКТИВНЫЙ ПРОЦЕСС ПОВЫШЕНИЯ НАДЁЖНОСТИ ЭЛЕКТРОДВИГАТЕЛЕЙ ГОРНОДОБЫВАЮЩЕЙ, СТРОИТЕЛЬНОЙ И ИНЫХ СФЕР ЧЕЛОВЕЧЕСКОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

Смирнов Геннадий Васильевич,
smirnov@main.tusur.ru

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,
Россия, 634045, г. Томск пр. Ленина, 40.

Актуальность работы. Такие сферы деятельности людей, как геологическая разведка, добыча, перевозка и переработка добытого сырья используют средства механизации и автоматизации с применением разных типов электрических приводов. Показатели надёжности этих устройств определяются качеством изоляции обмоточных проводов. В связи с этим создание эффективных средств контроля эмалевой изоляции проводов, улучшение качества этой изоляции, устранение технологических причин возникновения в ней дефектов являются востребованными и злободневными.

Цель: исследование влияния параметров измерителя дефектности, режимов процесса контроля и протекающих в первичном преобразователе дефектов газоразрядных процессов на точность измерения геометрических размеров дефектов в изоляции проводов.

Методы: осциллографический, микрометрический, теория планирования экспериментов, методы корреляционных оценок между параметрами контроля и регрессионный анализ.

Результаты. Выявлены и изложены закономерности возникновения систематической погрешности измерения протяженности дефектов при контроле изоляции обмоточных проводов в процессе намотки обмоток измерителем дефектности, использующим в качестве первичного преобразователя дефектов газоразрядный датчик. Показано, что основное влияние на величину указанной погрешности оказывают два фактора: напряжение контроля U на газоразрядном датчике дефектов и постоянная времени $\tau = RC$ разрядной цепи датчика. С использованием корреляционного и регрессионного анализов построена адекватная модель систематической погрешности и установлено, что скорость движения провода не оказывает существенного влияния на величину этой погрешности. С применением теории планирования экспериментов получено адекватное уравнение зависимости систематической погрешности от параметров контроля. Показано практическое применение установленных закономерностей для повышения точности контроля протяженности дефектов в изоляции провода в измерителях дефектности с газоразрядным датчиком.

Ключевые слова:

Контроль, дефект, протяженность, первичный преобразователь дефектов, погрешность, датчик скорости, напряжение, постоянная времени, низковольтная обмотка, коронный разряд.

Введение

ГОСТ ИЕС 60851-5-2011 [1] предусматривает контроль изоляции проводов на наличие в них дефектных участков.

Этому стандарту присущ ряд недостатков: сменность датчика дефектов при переходе от контроля проводов одного диаметра к другому; возникновение при контроле за счет перегибов и трения о поверхности роликов-электродов механических нагрузок, приводящих к дополнительному дефектообразованию в изоляции; требование постоянства скорости протягивания провода через первичный преобразователь, что делает невозможным осуществлять контроль при высоких или переменных скоростях его перемещения; низкая информативность и достоверность контроля, что связано с выборочностью контроля относительно малых участков изоляции провода в контролируемой катушке.

Ещё одним значительным недостатком упомянутого выше стандарта является отсутствие возможности определения протяженности дефектов, которая не менее важна для оценки качественных показателей изоляции, чем количество дефектов [2, 3].

Перечисленные недостатки существенно ограничивают возможности контроля, и его можно приме-

нять только для выборочного входного или выходного контроля изоляции провода.

На наш взгляд, наиболее целесообразно проводить сплошной технологический контроль дефектности там, где используется преобладающее количество выпускаемого провода, в частности в производственных процессах изготовления обмоток электрических машин, потому что именно в этих процессах образуется наибольшее количество дефектов. Применение сплошного контроля при производстве электрических машин может дать значительный экономический эффект, так как этот вид электротехнической продукции пользуется высоким спросом во всех сферах деятельности людей и является продуктом массового производства. При таком массовом выпуске даже небольшое снижение производственного брака обмоток и их эксплуатационных отказов, к чему может привести правильная организация контроля, может дать значительный экономический эффект. О распространенности электрических машин можно судить, например, по их применимости более чем в 85 % всех транспортных и производственных агрегатах [3–8].

Стоимость изоляции электродвигателя равна примерно пятидесяти процентам стоимости остальных элементов машины, в связи с чем весьма важным

процессом представляется диагностика состояния изоляции при её изготовлении и оперативное устранение причин, приводящих к падению качества изоляции. Причинами отказов электродвигателей являются тяжелые условия их эксплуатации и нередко плохое их обслуживание. Статистика говорит о том, что 30–35 % отказов обусловлены неудовлетворительной конструкцией и несовершенством технологии изготовления двигателей. Примерно около 10–12 % отказов электрических машин происходит в результате естественных процессов износа и старения изоляционных материалов машины. По статистике около 85–95 % от общего числа отказов электродвигателей происходит по причине отказа изоляции статорной обмотки [9]. При этом отказы из-за витковых замыканий составляют 93 %, из-за выхода из строя фазовой изоляции – 5 %, а пазовой изоляции – всего лишь 2 % [3].

Аварийный отказ электропривода может привести к значительным убыткам предприятия, связанным не только с необходимостью замены отказавшей машины, но и с возникшим из-за отказа простоем производственного оборудования. Ущерб от простоя может значительно превышать стоимость отказавшего механизма.

Уровень аварийности электроприводов неравномерно распределен по областям их применения. Так, в устройствах, связанных с добычей горных руд ежегодно наблюдается около 30 % отказов. В других отраслях этот процент колеблется от 10 % у производств в металлургии до 55 % в строительстве. Относительно невысокий срок службы у двигателей, работающих в шахтах, который составлял, например, на отдельных шахтах Кузбасса всего около 6–7 месяцев.

Как показывает практика, преобладающее число поврежденных витковой изоляции обмоток возникает при их намотке и всыпке в пазы статоров [10, 11].

При этом производственный брак обмоток из-за возникновения витковых, межфазных или корпусных замыканий, процент отказов обмоток при их приработке и эксплуатации зависят не только от количества этих дефектов, но и от их геометрических размеров. Без контроля изоляции обмоточных проводов в процессе производства из них обмоток невозможно выявить и оперативно устранить эти причины. Существенным вкладом в этом направлении являются работы [12, 13], в которых описан способ контроля изоляции проводов с применением газоразрядного первичного преобразователя [13, 14]. Газоразрядный датчик дефектов очень чувствителен и позволяет контролировать дефектность изоляции провода при высоких и переменных скоростях движения провода. Однако до сих пор остаётся открытым вопрос, насколько приемлем предложенный контроль для определения не только количества дефектов в изоляции проводов, но и не менее важной характеристики – геометрических размеров (протяженностей) этих дефектов. Нет и достаточного четкого обоснования того, как влияет скорость движения провода, напряжение и параметры разрядной цепи первичного преобразователя дефектов на погрешность определения указан-

ной характеристики – протяженности дефектов. Попытка ответить на эти вопросы и предпринята в настоящей статье.

Обоснование и описание методики эксперимента

При использовании газоразрядного датчика дефектов после выполнения условия самостоятельности зажигания могут возникнуть различные виды разряда: коронный, тлеющий, искровой и дуговой. Кроме того, поскольку во время контроля дефектности изолированный провод приближается к датчику, а в процессе этого перемещения роль подвижного электрода играет жила провода в месте дефекта (повреждения изоляции до жилы провода), то на определенном расстоянии от датчика могут создаться условия для инициации разряда по поверхности диэлектрика – изоляции провода. При прохождении дефектного участка под датчиком этот поверхностный разряд может измениться и перейти в любой другой вид разряда, из указанных выше. При проходе дефекта области датчика и удалении от датчика зажжённый разряд может еще продолжаться некоторое время, а потом гаснет. Характер разряда, возникающего при прохождении дефекта в зоне действия датчика, как правило, сопровождается изменением напряжения на датчике и протеканием тока в разрядном промежутке. Эти изменяющиеся параметры в разрядной цепи датчика являются носителями информации о виде разряда, количестве дефектов на изоляции провода и их протяженности. При этом следует учесть, что если один и тот же дефект протягивать через датчик дефектов, создавая на датчике и в разрядной цепи различные условия, то под действием этих изменяющихся условий информационные характеристики, напряжение на датчике и ток через него тоже будут изменяться. Рассмотрим, используя осциллографический метод, как влияют на эти изменяющиеся параметры различные факторы контроля и как можно извлечь полезную информацию о количестве и протяженности дефектов из изменяющихся параметров разряда.

Из априорной информации известно, вид разряда в значительной мере зависит от параметров разрядной цепи датчика, мощности источника напряжения на датчике, уровня и полярности напряжения на нём.

Из перечисленных выше видов разряда не приемлемым является дуговой, так как он сопровождается большой плотностью тока и интенсивным разрушением электродов. Поэтому исключить данный вид разряда можно уменьшением мощности источника напряжения или уменьшением тока в разрядной цепи. В свою очередь ток в разрядной цепи можно ограничить увеличением сопротивления этой цепи.

При протягивании провода по мере приближения дефектного участка к датчику дефектов между ними при определенном расстоянии могут создаваться условия, необходимые для зажигания коронного разряда, который при уменьшении расстояния между датчиком и дефектом с некоторой вероятностью может перейти в иной вид разряда. Отличительной особенностью коронного разряда является то, что ток

разряда мал и не зависит от параметров внешней цепи, а определяется проводимостью внешней, не коронирующей областью разряда. Устойчивый коронный разряд возникает в случае, если размер электрода, имеющего большую кривизну, гораздо меньше межэлектродного расстояния. При контроле дефектов в изоляции движущегося провода разряд зажигается при нестабильном, динамически изменяющемся межэлектродном расстоянии. Помимо этого, возникновение условий для зажигания самостоятельного разряда зависит от поверхности эмалевого изоляции, формы и протяженности дефекта, продольных колебаний провода и других факторов. В связи с этим разряд нестабилен и по мере приближения дефекта к датчику переходит в один из других видов разряда.

На рис. 1 приведена схема электрической цепи разрядного промежутка первичного газоразрядного преобразователя.

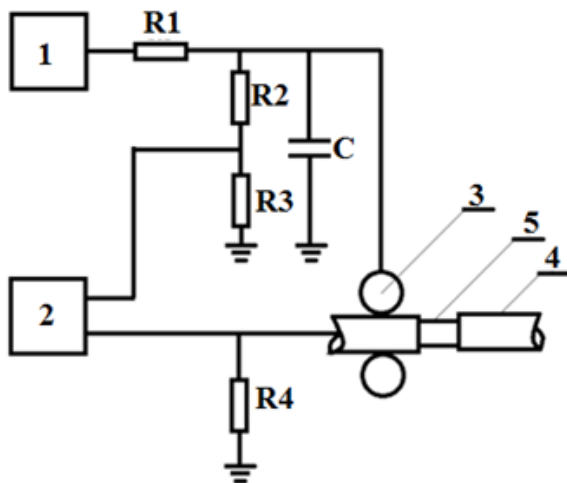


Рис. 1. Схема электрической цепи разрядного промежутка: 1 – высоковольтный источник напряжения (ВИН); 2 – осциллограф; 3 – ролик датчика дефектов; 4 – изоляция контролируемого провода; 5 – дефект

Fig. 1. Diagram of the electrical circuit of the discharge gap: 1 – high voltage source (HVS); 2 – oscilloscope; 3 – sensor defect roller; 4 – insulation of the controlled wire; 5 – defect

Основными параметрами схемы на рис. 1 являются разрядное сопротивление R_1 и ёмкость C . Аналогичная схема разрядной цепи датчика была использована в экспериментах работы [14]. Подробный анализ осциллограмм, проведенных в этой работе, показал, что у загоревшегося разряда при прохождении через датчик дефектного участка изоляции напряжение и ток разряда непрерывно изменяются и носят явно выраженный импульсный характер. Такой характер тока и напряжения связан с тем, что ёмкость C при возникновении коронного разряда начинает разряжаться, ток разряда по экспоненте возрастает, а напряжение по экспоненте падает.

При падении напряжения напряженность поля в области дефекта снижается до некоторой величины, при которой разряд гаснет. После погасания разряда

воздушный разрядный промежуток восстанавливает свою электрическую прочность. Одновременно с восстановлением электрической прочности промежутка происходит подзарядка ёмкости C протекающим током разряда, и напряжение на датчике начинает возрастать. После достижения на разрядном промежутке условий, необходимых для зажигания самостоятельного разряда, вновь возникает искра и процесс повторяется.

При смене ёмкости C разрядной цепи характер осциллограмм изменяется.

Фронты импульсов тока и напряжения, как это следует из осциллограмм, приведенных в работе [14], изменяются по экспоненте и зависят от постоянной времени, равной $\tau = R_1 C$. С уменьшением постоянной времени снижается время заряда ёмкости C и частота разрядных импульсов увеличивается. При меньшем значении τ продолжительность импульсов тока и импульсов пульсаций напряжения относительно мала и возрастает с увеличением τ . При уменьшении τ до значений, при которых скорость восстановления электрической прочности разрядного промежутка становится меньше скорости нарастания напряжения на ёмкости C , повторные зажигания искр происходят при меньших напряжениях.

Характеристики сигнала дефекта с первичного преобразователя при положительной полярности напряжения на нём незначительно отличаются от характеристик сигнала при отрицательной полярности потенциала. Возможно, такое изменение сигнала связано с тем, что при отрицательном потенциале на датчике процесс образования лавин идет более интенсивно, так как электрод с большей кривизной, роль которого выполняет жила провода в области дефекта, является анодом. Электронные лавины, двигаясь к аноду, оставляют после себя положительные ионы [15–17].

Скорость движения этих положительных ионов на два порядка меньше скорости перемещения электронов. Вблизи анода происходит накопление положительных ионов, и анод как бы удлиняется, и напряженность электрического поля в области анода возрастает. Осциллографические исследования показали, что если один и тот же дефектный участок строго фиксированной протяженностью, например 0,5 мм, многократно протягивать с одной и той же скоростью через датчик дефектов, то в сигнале с первичного преобразователя (датчика) дефектов можно выделить две области.

Одна из них является относительно стабильной (на осциллограмме в работе [14] она обозначена t_c). Другая область является нестабильной и обозначена на упомянутых осциллограммах как t_p . Время t_p – это время всего сигнала с первичного преобразователя при прохождении через него одного дефекта. Оно включает в себя время горения всего разряда между первой и последней искрами, возникшими при прохождении дефектного участка в зоне реакции датчика дефектов. Наличие этих двух зон можно объяснить следующим образом. При входе дефектного участка в

зону действия первичного преобразователя и при выходе этого участка из упомянутой зоны возникающий разряд нестабилен. Это связано с неизбежными флуктуациями достижения условий самостоятельности зажигания разряда, которое может выполняться при различных расстояниях между дефектом и датчиком. В зоне нестабильности повторные зажигания разряда могут произойти не сразу после восстановления напряжения на датчике дефектов до начального значения, а с задержкой, по мере приближения дефекта к датчику.

Аналогичная ситуация происходит и при выходе дефектного участка из зоны действия датчика. Количество пауз и их длительность весьма нестабильны и могут изменяться в широких пределах не только от дефекта к дефекту, но и при многократном протягивании одного и того же дефекта через датчик. При приближении дефекта к датчику и нарастании напряженности электрического поля до некоторой критической величины разряд стабилизируется.

Наличие стабильной зоны в сигнале первичного преобразователя дефектов дало основание предположить, что именно из этой зоны можно извлечь информацию о протяженности дефектного участка изоляции. Первоначально было высказано предположение о том, что время t_{ci} зависит не только от протяженности дефекта, но и от напряжения U_0 на датчике дефектов, значений C и $R1$ в разрядной цепи, а также от скорости перемещения провода V относительно датчика дефектов. Проверка этой гипотезы осуществлялась на специально разработанной и созданной для этой цели экспериментальной установке. В установку входил диск из диэлектрического материала диаметром 600 мм, вращаемый через редуктор двигателем постоянного тока. По образующей поверхности диска была проточена канавка глубиной $h=0,3$ мм, в которую укладывался контролируемый провод диаметром $d=0,8$ мм, с нанесенным на его изоляции кольцевым дефектом протяженностью $l_d=0,5$ мм. Концы провода были выведены на боковую поверхность диска и электрически соединены с металлической осью, на которую был закреплен диск. Ось через скользящий контакт и резистор, являющийся датчиком тока, была заземлена. Регулировка скорости вращения диска осуществлялась изменением напряжения питания двигателя. Скорость вращения диска V_1 контролировалась тахометром ТЕМП-4. К поверхности контролируемого провода, уложенного в проточку на образующей части диска, прижимался подпружиненный, свободно вращающийся ролик из нержавеющей стали диаметром 13 мм. На ось ролика через скользящий контакт подавалось напряжение контроля. При частоте вращения диска ν скорость движения провода V определялась из выражения:

$$V = \nu \times \pi \times (D + d - h), \quad (1)$$

где ν – частота вращения диска об/с; D – диаметр диска; d – диаметр провода; h – глубина проточки.

Определяемая с использованием осциллограммы протяженность дефекта l_{id} из i -той осциллограммы рассчитывалась по формуле:

$$l_{id} = V \times t_{ic}. \quad (2)$$

В экспериментах варьировались следующие факторы: напряжение U на датчике, сопротивление $R1$, ёмкость C и скорость V движения провода.

Выбор диапазонов изменения варьлируемых факторов основывался на следующих соображениях.

Напряжение на датчике дефектов изменялось в диапазоне от 0,5 до 2 кВ. При напряжениях ниже 0,5 кВ время t_{ic} в осциллограммах, полученных при прохождении через датчик дефектов одного и того же дефектного участка неизменного по длине поврежденного участка изоляции провода, при многократном повторении изменялось. Вероятно, это связано с тем, что условия зажигания самостоятельного разряда в данном случае также изменялись от одного протягивания дефекта к другому, что в значительной мере зависело от продольных колебаний провода, состояния поверхности и других факторов. Иногда разряд при данном напряжении мог и не зажигаться. Еще большая нестабильность наблюдалась при напряжениях на датчике больше 2 кВ. Это связано с тем, что при подходе переднего фронта дефектного участка к датчику дефектов разряд мог зажигаться, а затем гаснуть на значительном расстоянии от первичного преобразователя несколько раз. Такое явление могло происходить до тех пор, пока между жилой провода в дефектном участке и датчиком дефектов не зажигался стабильный разряд. Аналогичная картина наблюдалась и при выходе дефектного участка из зоны действия датчика.

Стремление повысить стабильность зоны t_{ic} заставляет уменьшить постоянную времени τ заряда ёмкости C . Однако с уменьшением сопротивления $R1$ увеличивается плотность тока, протекающего через разрядный канал, что приводит к увеличению вероятности смены вида разряда. О смене вида разряда свидетельствует перераспределение яркости свечения разрядного канала, слабое свечение которого переходит к резкому свечению в прикатодной области. В момент смены вида разряда напряжение на датчике дефектов резко падает до значений (400...600) В и стабилизируется. Стабилизируется и ток, протекающий через разрядный промежуток. Предположительно, происходит зажигание тлеющего разряда, так как описанные выше признаки и характеристики присущи тлеющему разряду. Возможность зажигания тлеющего разряда в воздухе при атмосферном давлении рассмотрена в работах [17–19]. Напряжение на первичном преобразователе при зажигании тлеющего разряда равно падению напряжения катодного слоя ($U \approx 300$ В [17]) и падению напряжения на положительном столбе. При удалении дефекта от датчика увеличивается длина положительного столба и падения напряжения на нём. Напряжение на датчике возрастает.

При атмосферном давлении в воздухе тлеющий разряд нестабилен и под влиянием различных факторов за счет контракции положительного столба или катодного слоя переходит в искровой [19–24] или гаснет, если в момент контракции расстояние между

дефектом и датчиком принимает значение, при котором не выполняется условие зажигания самостоятельного разряда. При зажигании тлеющего разряда время t_{ci} резко возрастает и увеличивается его нестабильность.

Аналогичная картина наблюдается и при смене полярности напряжения на датчике дефектов.

При увеличении $R1$ и C возрастает величина t_{ci} . При значениях $R1 > 3$ МОм и $C > 240$ пФ возрастает нестабильность разряда, что приводит к росту погрешности в определении протяженности дефектов по длительности t_{ci} . Исходя из приведенных фактов, сопротивление и ёмкость в опытах изменялись в диапазоне: $C = (20 \dots 240$ пФ), а $R1 = (300$ кОм...3 МОм).

Выбор диапазона движения скоростей провода был основан на том, что разрабатываемую систему контроля изоляции проводов предполагалось использовать не только для выборочного контроля, как это рекомендовано ГОСТ [1], но и непосредственно в технологических процессах эмалирования проводов, а также в процессах изготовления из них обмоток электротехнических изделий. Предварительные измерения, проведенные на различных намоточных станках, показали, что максимальная скорость движения провода при изготовлении обмоток статоров электродвигателей не превышает 10 м/с. Поэтому в дальнейших опытах ограничивались указанной скоростью. В опытах скорости определялись по выражению (1) и варьировались, принимая следующие значения: 1, 3, 5, 7, 9 и 10 м/с.

Величины ёмкостей разрядного промежутка и токоограничительных сопротивлений изменялись от опыта к опыту в диапазонах от 20 до 240 пФ и от 300 кОм до 3 МОм, соответственно. С высоковольтного источника напряжение положительной или отрицательной полярности через сменные токоограничительные резисторы подавалось на ролик датчика дефектов. Напряжения на ролики датчика дефектов изменяли и устанавливали равными: 0,5; 0,8; 1,2; 1,8; 2 кВ. При различных комбинациях $R1$, C и V и напряжениях контроля U снималось по 200 осциллограмм, из которых определялось время t_{ci} . По полученным результатам рассчитывался коэффициент корреляции по формуле:

$$r^{*} = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{(N-1)S_x S_y},$$

где S_x и S_y – выборочные среднеквадратичные отклонения исследуемых параметров.

Коэффициенты корреляции по выборке 56 опытов между \bar{l}_{c1} и факторами U , C , $R1$, V рассчитывались с использованием редактора Excel и дали следующие результаты: $r_{1U} = 0,887$; $r_{1C} = 0,363$; $r_{1R} = 0,609$; $r_{1V} = 0,231$; $r_{1RC} = 0,687$.

По шкале Чеддока [25] полученные результаты показали, что между протяженностью дефекта \bar{l}_{c1} , определенной из осциллограмм по формуле (2), и напряжением U на первичном преобразователе связь высокая ($r_{1U} = 0,887$). Связь между протяженностью

дефекта l_{id} , определенной из осциллограмм по формуле (2), сопротивлением $R1$ ($r_{1R} = 0,609$) и постоянной времени $\tau = C \times R1$ ($r_{1RC} = 0,687$) заметная, связь между протяженностью дефекта \bar{l}_{c1} , определенной из осциллограмм по формуле (2), и емкостью C ($r_{1C} = 0,363$) умеренная, а связь со скоростью провода V ($r_{1V} = 0,231$) слабая.

Практическое отсутствие влияния скорости движения провода на длительность импульса дефекта можно объяснить тем, что при приближении дефектного участка изоляции провода к датчику дефектов и достижении в области дефекта условий, необходимых для зажигания разряда, время запаздывания разряда так мало и процесс загорания разряда с этого момента происходит столь интенсивно и быстро, что при контроле изоляции провод, движущийся с любыми скоростями, которые могут быть реализованы в технологических процессах намотки обмоток, за это время может пройти пренебрежительно малый отрезок пути l . Сказанное выше подтверждают следующие численные оценки. Известно, что скорость движения провода при намотке обмоток может изменяться в широких пределах и достигать величины 10 м/с = 10^5 мм/с. Даже при такой высокой скорости за время развития разряда, имеющего порядок $t = 10^{-7}$ с, провод переместится всего на величину $l = V \times t = 10^5 \times 10^{-7} = 10^{-2}$ мм. Пренебрежительно малый отрезок l не оказывает никакого влияния на измеряемую величину l_{id} . Выявленный факт является очень важным, поскольку он указывает на то, что применение первичного газоразрядного преобразователя не влияет на точность контроля и позволяет определять дефектность провода и протяженность дефектов с неизменной погрешностью не зависимо от того, с какой скоростью движется провод.

Корреляционный анализ показал, что влияние скорости движения провода при контроле весьма слабое, т. е. практически отсутствует. Поэтому этим фактором при планировании экспериментов на первом этапе было решено пренебречь. Остальные три фактора U , C , $R1$ варьировались в соответствии с табл. 1.

Хотя корреляционный анализ показал, что влияние скорости на исследуемый параметр $\bar{y}_i = l_{id}$ пренебрежительно мало, во избежание возможных дополнительных погрешностей, вызванных этим фактором, опыты проводились при постоянной скорости движения провода, равной $V = 1$ м/с.

Было решено определить зависимость систематической погрешности в определении протяженности дефектного участка изоляции от всех влияющих на этот параметр факторов с использованием полного факторного эксперимента. При этом в качестве функции отклика была выбрана величина протяженности дефекта l_{id} , определяемая по длительности стабильной зоны горения разряда по формуле (2).

В качестве уравнения регрессии была принята квадратичная модель, имеющая вид:

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_{11} x_1^2 + b_{22} x_2^2 + b_{33} x_3^2 + b_{12} x_1 x_2 + b_{13} x_1 x_3 + b_{23} x_2 x_3 + b_{123} x_1 x_2 x_3. \quad (3)$$

Для построения модели были использованы планы типа B_n . *Планами типа B_n* называются композиционные планы с «ядром» в виде полного (2^n) факторного плана, дополненного $2n$ звездными точками с «плечом» $\alpha=1$. Иными словами, план типа B_n включает в себя 2^n вершин n -мерного гиперкуба с координатами ± 1 и $2n$ имеющихся центров $(n-1)$ -мерных граней. Общее количество точек плана $N=2^n+2n$. Планы типа B_n по такому важному критерию, как максимальное значение дисперсии предсказания d_{\max} , ненамного уступают непрерывным D -оптимальным планам и существенно превосходят ОЦКП и РЦКП Бокса (при меньшем числе опытов N). Дополнительное преимущество планов типа B_n состоит в том, что их звездные точки находятся в пределах заданной области эксперимента Ω , а не выходят за неё, что часто бывает невозможно осуществить.

Значения и диапазоны изменения влияющих на процесс контроля факторов приведены в табл. 1

Таблица 1. Значения и диапазоны изменения влияющих на процесс контроля факторов

Table 1. Values and ranges of changes affecting the control factors

Фактор Factor	Используемые символы Used symbols		Диапазон варьирования Variation range			Шаг варьирования Step of varying
	действительное valid	кодовое codeword	-1	0	+1	
Сопротивление, кОм Resistance, kOm	R1	X1	400	650	900	250
Емкость, пФ Capacity, pF	C	X2	50	100	150	50
Напряжение, В Voltage, V	U	X3	600	1300	2000	700

Матрица плана приведена в табл. 2.

Таблица 2. Матрица плана по измерению дефектности

Table 2. Matrix on the measurement of defects

№ опыта Experiment no.	X1	X2	X3	$\bar{y}_i = \bar{l}_{cli}$	S_i^2
1	-1	-1	-1	1,79	0,0324
2	-1	-1	1	6,32	0,0784
3	-1	1	-1	1,43	0,0361
4	-1	1	1	5,91	0,0324
5	1	-1	-1	1,57	0,0256
6	1	-1	1	6,02	0,0289
7	1	1	-1	1,71	0,0361
8	1	1	1	6,26	0,0324
9	1	0	0	3,78	0,0081
10	-1	0	0	3,83	0,0081
11	0	1	0	3,61	0,0049
12	0	-1	0	4,01	0,01
13	0	0	1	5,93	0,0081
14	0	0	-1	1,64	0,0121
15	0	0	0	3,91	0,0025

В работе [11] получены формулы для оценок коэффициентов квадратичной модели и их дисперсий, имеющие вид:

$$b_0 = \frac{1}{2(n-1)} \left(\sum_{j=N_0+1}^N \bar{y}_j - \frac{1}{2^{n-1}} \sum_{j=1}^{N_0} \bar{y}_j \right), \quad (4)$$

где $N_0=2^n$;

$$b_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{j=N_0+1}^N (x_{ij})^2 \bar{y}_j - b_0; \quad (5)$$

$$b_j = \frac{1}{2+2^n} \sum_{j=1}^{N_0} x_{ij} \bar{y}_i; \quad (6)$$

$$b_{jk} = \frac{1}{2^n} \sum_{j=1}^{N_0} x_{ij} x_{kj} \bar{y}_i. \quad (7)$$

Результаты экспериментов и их обсуждение

Коэффициенты в уравнении (3) рассчитывались для \bar{l}_{c1} при $V=1$ м/с по приведенным выше формулам (4)–(7). Они оказались равными: $b_0=3,761875$; $b_1=0,011$; $b_2=0,039$; $b_3=1,801$; $b_{12}=0,14375$; $b_{13}=-0,00125$; $b_{23}=0,00625$; $b_{123}=0,01875$; $b_{11}=0,043125$; $b_{22}=0,048125$; $b_{33}=0,0231125$.

Для оценки значимости найденных коэффициентов и адекватности уравнения регрессии (3) необходимо было найти дисперсию воспроизводимости. Процедура определения этой величины состояла в следующем.

В каждой точке плана было проведено по три опыта. По результатам параллельных $m=3$ опытов в каждой точке плана рассчитывалась дисперсия S_i^2 . Значения S_i^2 приведены в табл. 2. Оценку однородности дисперсий проводили по критерию Кохрена:

$$G = \frac{S_{i\max}^2}{\sum_{i=1}^{N=15} S_i^2}.$$

Как следует из табл. 2, максимальное значение выборочной дисперсии $S_{i\max}^2=0,0784$.

Численное значение критерия Кохрена было равно:

$$G = \frac{S_{i\max}^2}{\sum_{i=1}^{N=15} S_i^2} = \frac{0,0784}{0,3561} = 0,22.$$

Табличное значение критерия Кохрена для $N=15$; $m=3$ при 5%-м уровне значимости $G_{0,05}(N=15; m=3)=0,275$. Так как расчетное значение критерия Кохрена меньше табличного, т. е. выполняется неравенство $G < G_{0,05}(N=15; m=3)$, дисперсии однородны. Дисперсия воспроизводимости будет равна:

$$S_{\text{воспр}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{N=15} S_i^2}{15} = \frac{0,3561}{15} = 0,02374.$$

Оценим значимость коэффициентов регрессии. Для этого рассчитаем дисперсии коэффициентов регрессии Db_0, Db_i, Db_{ij} и Db_{ii} по формулам [11]:

$$Db_0 = \frac{c_1 S_{\text{воспр}}^2}{n}; \quad (8)$$

$$Db_i = \frac{S_{\text{воспр}}^2}{n(2+2^n)}; \quad (9)$$

$$Db_{ij} = \frac{S_{\text{воспр}}^2}{n2^n}; \quad (10)$$

$$Db_{ii} = \frac{c_2 S_{\text{воспр}}^2}{n}. \quad (11)$$

В формулах (8)–(11) величины c_1 и c_2 рассчитываются по выражениям:

$$c_1 = \frac{2 + n2^n}{(n-1)^2 2^{n+1}}; \quad (12)$$

$$c_2 = \frac{\{[n(n-3)+3]2^n + 2\}}{(n-1)^2 2^{n+1}}. \quad (13)$$

Численные значения этих величин, рассчитанные по формулам (12) и (13) будут равны:

$$c_1 = \frac{2 + n2^n}{(n-1)^2 2^{n+1}} = \frac{26}{64} = 0,40625;$$

$$c_2 = \frac{\{[n(n-3)+3]2^n + 2\}}{(n-1)^2 2^{n+1}} = \frac{26}{64} = 0,40625.$$

Рассчитываем критерий Стьюдента [11] по выражениям:

$$t_0 = \frac{|b_0|}{\sqrt{Db_0}}; \quad t_{ii} = \frac{|b_{ii}|}{\sqrt{Db_{ii}}}; \quad t_i = \frac{|b_i|}{\sqrt{Db_i}}; \quad t_{ij} = \frac{|b_{ij}|}{\sqrt{Db_{ij}}}.$$

$$t_0=67,5; \quad t_1=0,39; \quad t_2=1,39; \quad t_3=64,32; \quad t_{12}=4,63; \quad t_{13}=0,04; \\ t_{23}=0,363; \quad t_{123}=0,6; \quad t_{11}=0,27; \quad t_{22}=0,86; \quad t_{33}=0,413.$$

Критерий Стьюдента для числа степеней свободы $N(m-1)=14 \times 2=28$ равен $t_{0,05}[N(m-1)=28]=2,05$ [11].

Таким образом, значимыми коэффициентами являются только $b_0=3,761875$; $b_3=1,801$; $b_{12}=0,14375$.

Незначимые коэффициенты исключаем из уравнения. Окончательный вид уравнения регрессии будет

$$y^* = 3,76 + 1,801x_3 + 0,14375x_1x_2. \quad (14)$$

Уравнение (14) показывает, что величина протяжённости дефектного участка изоляции, определяемая по длительности стабильной зоны разряда, не зависит от квадратичных эффектов, а определяется линейной зависимостью от уровня напряжения на датчике дефектов и постоянной времени, равной

$$\tau = RI \times C. \quad (15)$$

Для более точного описания модели изменим варьируемые факторы. Будем варьировать напряжение U на датчике и постоянную времени τ . Используем табл. 1 и формулу (15) для пересчета уровней варьируемой величины τ .

$$\tau_{\min} = R I_{\min} \times C_{\min} = 400 \times 10^3 \times 50 \times 10^{-12} = 2 \times 10^{-5} \text{ с} = 0,2 \text{ мкс.}$$

$$\tau_{\max} = R I_{\max} \times C_{\max} = \\ = 900 \times 10^3 \times 150 \times 10^{-12} = 1,35 \times 10^{-6} \text{ с} = 1,35 \text{ мкс.}$$

$$\tau_0 = \frac{\tau_{\max} + \tau_{\min}}{2} = \frac{1,35 + 0,2}{2} = 0,775 \text{ мкс};$$

$$\Delta \tau = \frac{\tau_{\max} - \tau_{\min}}{2} = \frac{1,35 - 0,2}{2} = 0,575 \text{ мкс.}$$

Интервалы варьирования выбранных факторов определяем из табл. 3.

Для вновь выбранных факторов составим матрицу плана и запишем её в табл. 4.

Таблица 3. Факторы и уровни их варьирования

Table 3. Factors and levels of their variation

Фактор Factor	Обозначение Designation		Уровни варьирования Variation levels			Интервал варьирования Variation range
	действительное valid	кодированное codeword	-1	0	+1	
Напряжение, В Voltage, V	U	X1	600	1300	2000	700
Постоянная времени, мкс Time constant, mks	$\tau=R_1C$	X2	0,2	0,775	1,35	0,575

Таблица 4. Матрица плана 2^2

Table 4. Plan matrix 2^2

№ опыта Experiment no.	x_1	x_2	$y_i = \bar{l}_{cli}$	$y_i^* = l_{cli}^*$	$S_i^2 = (\bar{l}_{cli} - l_{cli}^*)^2$
1	-1	-1	1,585	1,546	0,001521
2	+1	-1	5,965	6,005	0,0016
3	-1	+1	1,75	1,79	0,0016
4	+1	+1	6,29	6,25	0,0016

Формулы для расчёта коэффициентов уточнённого уравнения регрессии:

$$b_0 = \frac{\sum_{i=1}^{N=4} y_i}{N} = 3,8975; \quad b_1 = \frac{\sum_{i=1}^{N=4} y_i x_{1i}}{N} = 2,23;$$

$$b_2 = \frac{\sum_{i=1}^{N=4} y_i x_{2i}}{N} = 0,1225; \quad (16)$$

$$\bar{l}_{c1}^* = y^* = 3,8975 + 2,23x_1 + 0,1225x_2.$$

Оценку адекватности уравнения (16) осуществим по критерию Фишера. Для определения этого критерия найдем остаточную дисперсию по формуле

$$S_{\text{ад}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{N=4} (y_i - y_i^*)^2}{f}, \quad (17)$$

где f – число степеней свободы.

В нашем случае число степеней свободы $f=N-n-1=N-k-4-3=1$; $N=2^n$ – общее число опытов в матрице (равно 4); n – число факторов (равно 2); $k=3$ – число коэффициентов в уравнении. Величина остаточной дисперсии, определенная по выражению (17) равна

$$S_{\text{ад}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{N=4} (y_i - y_i^*)^2}{f} = \frac{0,006321}{1} = 0,006321.$$

Рассчитаем значение критерия Фишера по формуле:

$$F = \frac{S_{\text{ад}}^2}{S_{\text{воспр}}^2}. \quad (18)$$

Величина критерия, определенная по формуле (18), равна:

$$F = \frac{S_{ад}^2}{S_{воспр}^2} = \frac{0,0063}{0,023} = 0,275.$$

Табулированное значение критерия Фишера [11] для двух факторов при уровне значимости $p=0,05$ и числе степеней свободы 1 равно $F_{0,05}(n,f)=199,5$.

Так как выполняется неравенство $F_{0,05}(n,f) > F$, уравнение адекватно описывает эксперимент.

Поскольку во всех опытах контролировался один и тот же искусственно нанесённый дефект протяжённостью $l_d=0,5$ мм, то систематическая погрешность в определении протяжённости дефекта определится из выражения:

$$\Delta l = \bar{l}_{c1}^* - 0,5 = 3,3975 + 2,23x_1 + 0,1225x_2. \quad (19)$$

В натуральных величинах уравнение (19) переписывается в виде:

$$\bar{l}_{c1}^* = 3,8975 + 2,23 \left(\frac{U - 1300}{700} \right) + 0,1225 \left(\frac{\tau - 0,775}{0,575} \right) =$$

$$3,8975 + 0,003185714U - 4,1414 + 0,0213\tau -$$

$$-0,165108695 = 0,409008695 + 0,003185714U + 0,0213\tau.$$

Окончательно получим:

$$\bar{l}_{c1}^* = -0,409008695 + 0,003185714U + 0,0213\tau. \quad (20)$$

Переписав в натуральном масштабе выражение (19), с учетом выражения (20) получим

$$\Delta l = -0,900900695 + 0,003185714U + 0,0213\tau. \quad (21)$$

Округлив все коэффициенты в уравнении (21), окончательно получим:

$$\Delta l = \bar{l}_{c1}^* - 0,5 = -0,901 + 0,00319U + 0,0213\tau. \quad (22)$$

Практическая реализация результатов

На рис. 3 приведена блок-схема измерителя дефектности, позволяющая реализовать полученные результаты.

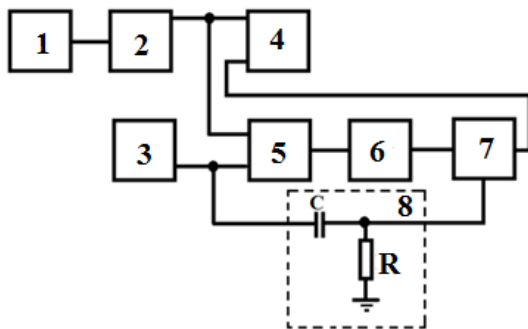


Рис. 2. Блок-схема измерителя дефектности: 1 – датчик скорости; 2 – формирователь импульсов; 3 – датчик дефектов; 4 – счетчики импульсов с входом разрешения счёта; 5 – ключевое устройство; 6 – счетчик с регулируемым коэффициентом пересчета; 7 – триггер; 8 – дифференцирующая RC-цепочка

Fig. 2. Block diagram of the defect meter: 1 – speed sensor; 2 – pulse shaper; 3 – defect sensor; 4 – pulse counter with counting resolution input; 5 – key device; 6 – counter with adjustable conversion factor; 7 – trigger; 8 – differentiating RC-chain

Конструкция датчика дефектов представлена на рис. 3.

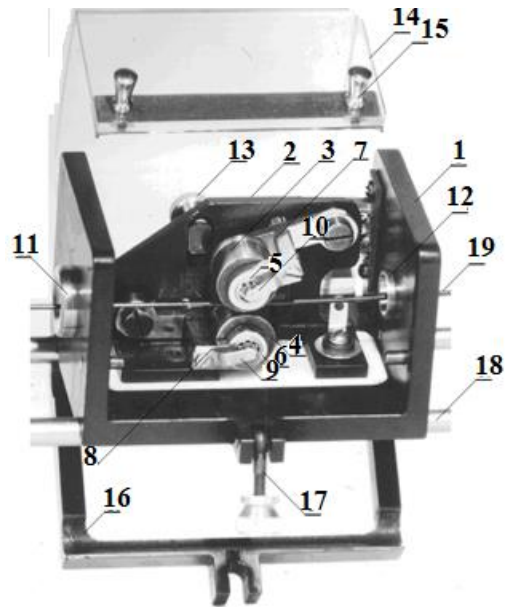


Рис. 3. Датчик дефектов: 1 – каркас; 2 – платформа; 3, 4 – дискообразные электроды; 5, 6 – шарикоподшипники; 7, 8 – коромысла; 9, 10 – контактные скользящие; 11, 12 – втулки направляющие; 13 – концевой выключатель; 14 – защитная крышка; 15 – фиксаторы; 16 – платформа; 17 – крепежный элемент датчика; 18 – держатель; 19 – провод

Fig. 3. Defects sensor: 1 – frame; 2 – platform; 3, 4 – disc-shaped electrodes; 5, 6 – balls; 7, 8 – arms; 9, 10 – sliding contacts; 11, 12 – bushing guides; 13 – switch; 14 – protective cover; 15 – pins; 16 – platform; 17 – mounting element of sensor; 18 – holder; 19 – wire

Измерение протяженности дефектов осуществляется с помощью датчика скорости, приведённого на рис. 4.

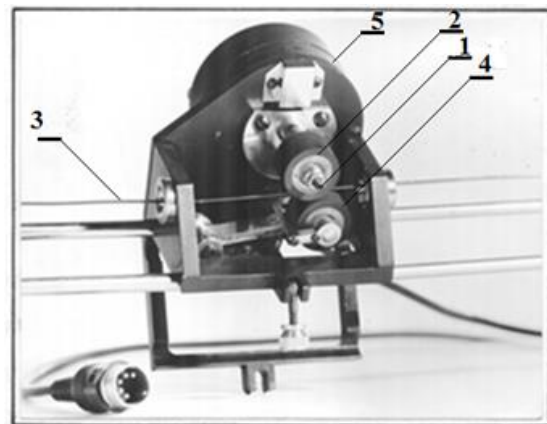


Рис. 4. Датчик скорости: 1 – ось; 2 – ведущий ролик; 3 – изолированный провод; 4 – свободно вращающийся ролик; 4 – растровый блок

Fig. 4. Speed sensor: 1 – axis; 2 – drive roller; 3 – insulated wire; 4 – free rotating roller; 4 – bit block

В основу датчика скорости положен принцип фотоэлектрического преобразователя перемещений, который реализуется следующим образом. В датчике скорости находится измерительный растр, насаженный на одну ось – 1 с ведущим прорезиненным роликом – 2. Изолированный провод – 3 в процессе контроля прижимается к образующей поверхности ведущего ролика – 2 другим, подпружиненным, свободно вращающимся роликом – 4. Измерительный растр представляет собой диск из непрозрачного материала с равномерно расположенными по длине окружности радиальными прорезями. За измерительным растром находится индикаторный растр. По обеим сторонам индикаторного и измерительного растров на уровне прорезей расположен источник света и фотоприемник. При движении провода приходит во вращение ведущий ролик, и вместе с ним измерительный растр. Происходит модуляция светового потока, поступающего на фотоприемник. При этом освещённость фотоприёмника максимальна при совмещении прорезей измерительного и индикаторного растров, и минимальна, когда прорези одного растра закрываются не прорезанными участками другого растра. Полный цикл изменения освещённости происходит при перемещении растра на величину шага. Электрическая схема преобразует изменение освещённости фотоприёмника в электрические импульсы. За период следования одного импульса через датчик скорости пройдёт участок провода, протяженностью $l_c = \frac{\pi D}{M}$, где D – диаметр ведущего ролика датчика скорости; M – количество прорезей измерительного растра.

Точность определения продольного размера дефектов возрастает при снижении величины l_c . Снижение значения l_c можно добиться либо уменьшением D ролика, либо увеличением количества щелей M . Уменьшение величины D лимитировано возрастанием трения между изоляцией провода и поверхностью ролика при повышенных скоростях протягивания через датчик провода, при этом возможно возникновение проскальзывания провода. Повышение количества прорезей при ограниченных размерах датчика приводит к необходимости снижения размеров этих прорезей. Нам удалось при диаметре ролика 10,1 мм изготовить растр, имеющий 240 прорезей. Это дало возможность уменьшить величину l_c до значения 0,25 мм. При величине $l_c=0,25$ мм нельзя достичь низкой погрешности измерения протяженности дефекта, так как ошибка с зоны l_c может давать ± 1 импульс. Это приводит к погрешности измерения дефекта $\pm 0,25$ мм. Для уменьшения ошибок в прибор введен множитель частоты с коэффициентом умножения $k=10$. На вход множителя частоты поступают импульсы с датчика скорости. С момента прихода переднего фронта импульса осуществляется счет импульсов n_1 с тактового генератора частотой $f_1=2$ МГц. Счет импульсов осуществляется до прихода следующего переднего фронта импульса с датчика скорости. Счетчик обнуляется и начинает счет следующих n_2 импульсов. Поступившие на вход схемы 2 (рис. 2) n_1

импульса вычитаются с частотой $f_2=20$ МГц. После того, как произойдет вычитание последнего импульса, на выходе схемы 2 генерируется импульс скорости, и в ней вновь начинается вычитание n_1 импульсов с $f_2=20$ МГц. Указанная процедура повторяется до момента прихода на вход схемы пачки новых n_2 импульсов. При этом каждый импульс на выходе схемы 2 инициирует появление $k = \frac{f_2}{f_1}$ импульсов скорости.

За время одного сформированного импульса скорости провод переместится на элементарное расстояние $l_s = \frac{\pi D}{kM} = \frac{0,25}{10} = 0,025$ мм.

Контроль дефектности изоляции провода производят следующим образом. При прохождении через датчик скорости – 1 контролируемого провода счетчик генерирует серию импульсов, частота следования которых прямопропорциональна скорости движения провода. Сформированная пачка импульсов поступает на вход множителя частоты, которая изменяется пропорционально скорости провода. Эта пропорциональность обеспечивает постоянность величины l_s , определяемой по приведенной выше формуле, не зависимо от того как изменилась скорость провода.

При подходе зоны дефектного участка изоляции к первичному преобразователю дефектов – 3 возникающим в преобразователе сигналом запускается ключевое устройство – 5, пропускающее на счетчик – 6 импульсы скорости. Для устранения систематической погрешности при контроле протяженности дефектов в счетчике – 6 введен коэффициент пересчета. Величина этого коэффициента m оценивается по формуле $m = \frac{\Delta l}{l_s}$. В табл. 5 приведена экспериментальная и расчетная по формуле (22) систематическая погрешность и коэффициент пересчета в счетчике – 6.

Таблица 5. Погрешность и коэффициент пересчета
 Table 5. Error and conversion factor

№ опыта Experiment no.	x_1	x_2	Экспериментальная систематическая погрешность, Δl_s Experimental systematic error, Δl_s	Систематическая погрешность по формуле (22), Δl_p Systematic sinfulness according to the formula (22), Δl_p	Коэффициент пересчета, m Conversion factor, m
1	600	0,2	1,005	1,046	41,84
2	2000	0,2	5,465	5,505	220,2
3	600	1,35	1,25	1,29	51,6
4	2000	1,35	5,79	5,75	230

Разрешение на счет счетчика протяженности дефектов устанавливается после прихода m -го импульса в соответствии с табл. 5.

Выводы

Проведен анализ особенности характеристик газоразрядного датчика дефектов в изоляции обмоточных проводов. Выявлены параметры разрядной цепи первичного преобразователя, при которых может происходить смена вида разряда в первичном преобразова-

теле. Установлено, что наиболее приемлемым видом разряда при контроле является коронный. Выделена стабильная зона этого разряда, из которой можно извлечь полезную информацию о протяженности дефектного участка изоляции. С помощью корреляционного анализа установлено, что скорости движения провода, при которых осуществляется намотка обмоток в реальных технологических процессах, не влияют на длительность стабильной зоны сигнала с дефекта и на точность определения протяженности дефектов по указанной зоне. Проведены исследова-

ния с использованием теории планирования эксперимента, и построено адекватное уравнение регрессии, показывающее зависимость систематической погрешности определения протяженности дефектного участка изоляции провода от параметров разрядной цепи датчика дефектов. Показано, что указанная систематическая погрешность в определении протяженности дефектов линейно зависит от напряжения контроля на датчике дефектов и постоянной времени разрядной цепи этого датчика.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГОСТ ИЕС 60851–5–2011. Провода обмоточные. Методы испытаний. Ч. 5. Электрические свойства. – М.: Стандартинформ, 2013. – 10 с.
2. Дудкин А.Н., Леонов А.П., Супуева А.С. Оценка влияния уровня дефектности эмалированных проводов на надежность межвитковой изоляции // Доклады ТУСУРа. – 2017. – Т. 20. – № 2. – С. 123–126.
3. Смирнов Г.В. Пооперационный контроль процесса изготовления обмоток электрических машин – М.: Научно-техническое изд-во «Горячая линия – Телеком», 2018. – 156 с.
4. Курбатова О.А., Павлюченко В.М. Монтаж и ремонт горных машин и электрооборудования. – Владивосток: Изд-во ДВГТУ, 2004. – 286 с.
5. Колмаков Е.А., Кондрашов П.М., Зеньков И.В. Обзор конструкций фильтров в составе погружных электроцентробежных насосов при добыче нефти // Вестник КузГТУ. – 2016. – № 1. – С. 150–155.
6. Компьютерная система для функциональной диагностики электроприводов карьерных экскаваторов // В.Г. Каширских, А.Н. Гаргаев, В.М. Завьялов, И.Ю. Семькина // Вестник КузГТУ. – 2016. – № 6. – С. 159–168.
7. Русский Е.Ю. Анализ прочности роторов шахтных осевых вентиляторов // Вестник КузГТУ. – 2015. – № 2. – С. 31–34.
8. Герике П.Б. Определение дефектов динамического оборудования тяговых лебедок экскаваторов типа драглайн по параметрам механических колебаний // Вестник КузГТУ. – 2014. – № 1. – С. 21–26.
9. Смирнов Г.В., Ведяшкин М.В. Контроль пропитки – эффективный фактор повышения надежности электродвигателей горнодобывающей, строительной и других отраслей промышленности // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2019. – Т. 330. – № 1. – С. 51–64.
10. Анализ надёжности электродвигателей, используемых в современных электроприводах / А.Ф. Бурков, Е.В. Катаев, Г.Е. Кувшинов, К.В. Чупина // Электроника и электротехника. – 2017. – № 1. – С. 1–6.
11. Смирнов Г.В. Моделирование и оптимизация объектов и процессов. – М.: Научно-техническое изд-во «Горячая линия – Телеком», 2018. – 176 с. URL: http://www.techbook.ru/book.php?id_book=1045 (дата обращения: 15.02.2020).
12. Smirnov G.V., Smirnov D.G. Nondestructive testing for flaws in the insulation of winding wires // Russian Journal of Nondestructive Testing. – 2016. – V. 52. – № 8. – P. 469–477.
13. Smirnov G., Kovalsky A. Primary gas discharge transducer and its application // MATEC Web of Conferences. – 2018. – P 143. URL: <https://doi.org/10.1051/mateconf/201814303002>.
14. Смирнов Г.В., Смирнов Д.Г. Физические основы неразрушающего контроля изоляции обмоток электроприводов горношахтного и нефтепромыслового оборудования // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2016. – Т. 327. – № 2. – С.102–116.
15. PDIV characteristics of twisted-pair of magnet wires with repetitive impulse voltage / K. Kimura, S. Ushirone, T. Koyanagi, M. Hikita // IEEE Trans. on dielectrics and electrical Ins. – June 2007. – V. 14. – № 3. – P. 744–750.
16. A new generation of aluminum enameled winding wires / T. Knych, A. Mamala, M. Jablonski, P. Uliasz // Wire Journal International. – 2012. – V. 45. – № 1. – P. 55–61.
17. Райзер Ю.П. Физика газового разряда. – М.: Наука, 1987. – 592 с.
18. Баранов В.Ю., Напартович А.П., Старостин А.Н. Тлеющий разряд в газах повышенного давления // Физика плазмы. – 1984. – Т. 10. – № 5. – С. 90–97.
19. Королев Ю.Д., Месяц Г.А. Автоэмиссионные и взрывные процессы в газовом разряде. – Новосибирск: Наука, 1982. – 255 с.
20. Baldanov B.B., Ranzhurov Ts.V. Modification of the PTFE film in low-current argon discharges // High-Tech in Chemical Engineering-2014: XV International Scientific Conference. – Zvenigorod, 2014. – P. 242–247.
21. Gerling T. et al. Influence of the capillary on the ignition of the transient spark discharge // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2013. – V. 46. – P. 145–150.
22. Kogelschatz U. Dielectric-barrier discharges: their history, discharge physics, and industrial application // Plasma chemistry and plasma processing. – 2003. – V. 23. – № 1. – P. 1–16.
23. He S.J., Jing H. Spatio-temporal characteristics of Trichel pulse at low pressure // Physics Plasmas. – 2014. – V. 21 – P. 012112.
24. Trichel pulses in a negative corona discharge in air at low pressure / He Shou Jie, Ha Jing, Han Yu Honq, Li Zhi Oifnq // Journal of Physics: Conference Series. – 2013. – V. 418. – P. 012091.
25. Ишханян М.В., Карпенко Н.В. Эконометрика. Ч. 1. Парная регрессия. – М.: Московский государственный университет путей сообщения, 2016. – 117 с.

Поступила 22.02.2020 г.

Информация об авторах

Смирнов Г.В., доктор технических наук, профессор, директор Научно-исследовательского института электронного технологического оборудования и систем связи Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники.

UDC 658.382.3

CONTROL OVER WINDING INSULATION DEFECTS – THE EFFECTIVE WAY TO IMPROVE RELIABILITY OF ELECTRIC MOTORS IN MINING, CONSTRUCTION AND OTHER INDUSTRIES

Gennady V. Smirnov,
smirnov@main.tusur.ru

Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics,
40, Lenin Avenue, Tomsk, 634045, Russia.

The relevance of the work. Such spheres of human activity, as geological exploration, production, transportation and recycling use the means of mechanization and automation with application of different types of electric drives. The reliability of these devices is determined by winding insulation quality. In this regard, the search for effective means of controlling wire enamel insulation, improving the insulation quality, eliminating technological reasons of defect occurrence are popular and topical.

The aim of the work is to research the influence of defect meter parameters, modes of control and gas-discharge defects flowing in a primary converter on accuracy of measuring the geometrical sizes of defects in wire insulation.

Methods: oscilloscope, micrometer, theory of planning the experiments, methods of correlation estimates between the control parameters and regression analysis.

Results. The author has revealed and stated in the paper the regularities of occurrence of systematic error in measuring defect extent when controlling wire isolation at winding, by the defectiveness meter using the gas-discharge sensor as the primary defect converter. It is shown that two factors: control U voltage on the defect gas-discharge sensor and the time constant $\tau = RC$ of the sensor discharge circuit, influence most of all the value of the specified errors. Using the correlation and regression analyses the adequate model of systematic error was constructed; it was established that the wire motion velocity has no significant effect on the magnitude of this error. When applying the theory of planning the experiments the author obtained the adequate equation based on bias from the control settings. The paper demonstrates the practical application of the established patterns to improve the accuracy of controlling the defect extent in wire insulation in gas sensor meters.

Key words:

Control, defect, length, primary converter of defects, error, speed sensor, voltage, time constant, low-voltage winding, corona discharge.

REFERENCES

1. GOST IEC 60851–5–2011. *Provoda obmotochnye. Metodika Ispytaniya. Ch. 5. Elektricheskieskiye svoystva* [State Standard 60851–5–2011. Winding wires. Test methods. P. 5. Electrical properties]. Moscow, Standartinform Publ., 2013. 10 p.
2. Dudkin A.N., Leonov A.P., Supoena A.S. Assessment of the impact of the level of defect of enameled wires on the reliability of inter-turn insulation. *Reports Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics*, 2017, vol. 20, no. 2, pp. 123–126. In Rus.
3. Smirnov G. V. *Pooperatsionny kontrol protsessy izgotovleniya obmotok elektricheskikh mashin* [Operational control of manufacturing windings of electric machines]. Moscow, Hot line – Telecom Publ. house, 2018. 156 p.
4. Kurbatov O.A., Pavlyuchenko V.M. *Montazh i remont gornykh mashin i elektrooborudovaniya* [Installation and repairing of mining machinery and electrical devices]. Vladivostok, Far Eastern State Technical University Publ. house, 2004. 286 p.
5. Kolmakov E.A., Kondrashov P.M., Zenkov I.V. Review of filter design in the composition of electrical submersible pumps in oil production. *Bulletin of the Kuznetsky Technical University*, 2016, no. 1, pp. 150–155. In Rus.
6. Kashira A.N., Garaev V.M., Zavyalov I.Yu., Semykina I.Yu. Computer system for functional diagnostics of electric drives of quarry excavators. *Bulletin of the Kuznetsky Technical University*, 2016, no. 6, pp. 159–168. In Rus.
7. Russian E.Y. The Analysis of the strength of the rotor shaft of axial fans. *Bulletin of the Kuznetsky Technical University*, 2015, no. 2, pp. 31–34. In Rus.
8. Gerik P. B. Defining defects of dynamic equipment, traction hoists excavators of the dragline type in the parameters of mechanical vibrations. *Bulletin of the Kuznetsky Technical University*, 2014, no. 1, pp. 21–26. In Rus.
9. Smirnov G.V., Vedyashkin M.V. Impregnation control is an effective factor in improving the reliability of electric motors in mining, construction and other industries. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2019, vol. 330, no. 1, pp. 51–64. In Rus.
10. Burkov A.F., Kataev E.V., Kuvshinov G.E., Chupina K.V. Reliability analysis of electric motors used in modern electric drives. *Electronics and electrical engineering*, 2017, no. 1, pp. 1–6. In Rus.
11. Smirnov G.V. *Modelirovaniye i optimizatsiya obektov i protsessov* [Modeling and optimization of objects and processes]. Moscow, Hot line – Telecom Publ. house, 2018. 176 p. Available at: http://www.techbook.ru/book.php?id_book=1045 (accessed 15 February 2020).
12. Smirnov G.V., Smirnov D.G. Nondestructive testing for flaws in the insulation of winding Wires. *Russian Journal of Nondestructive Testing*, 2016, vol. 52, no. 8, pp. 469–477.
13. Smirnov G., Kovalsky A. Primary gas discharge transducer and its application. *MATEC Web of Conferences*, 2018, pp. 143. Available at: <https://doi.org/10.1051/mateconf/201814303002> (accessed 15 February 2020).
14. Smirnov G.V., Smirnov D.G. Physical basis of non-destructive control of winding insulation of electric drives of mining and oil field equipment. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2016, vol. 327, no. 2, pp. 102–116. In Rus.
15. Kimura K., Ushirone S., Koyanagi T., Hikita M. PDIV characteristics of twisted-pair of magnet wires with repetitive impulse voltage. *IEEE Trans. on dielectrics and electrical Ins.*, June 2007, vol. 14, no. 3, pp. 744–750.
16. Knych T., Mamala A., Jablonski M., Uliasz P. A new generation of aluminum enameled winding wires. *Wire Journal International*, 2012, vol. 45, no. 1, pp. 55–61.
17. Raizer Yu.P. *Fizika gazovogo razryada* [Physics of gas discharge.] Moscow, Nauka Publ., 1987. 592 p.
18. Baranov V.Yu., Napartovich A.P., Starostin A.N. Tleyushchy razryad v gazakh povyschennogo davleniya [Glow discharge in high-pressure gases]. *Plasma physics*, 1984, vol. 5, pp. 90–97.
19. Korolev Yu.D., Mesyats G.A. *Avtoemissionnyye i vzyryvnyye protsessy v gazovom razryade* [Field emission and explosive processes in gas discharge]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1982. 255 p.
20. Baldanov B.B., Ranzhurov Ts.V. Modification of the PTFE film in low-current argon discharges. *XV International Scientific Conference. High-Tech in Chemical Engineering–2014*. Zvenigorod, 2014. pp. 242–247.

21. Gerling T. Influence of the capillary on the ignition of the transient spark discharge. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2013, vol. 46, pp. 145–150.
22. Kogelschatz U. Dielectric-barrier discharges: their history, discharge physics, and industrial application. *Plasma chemistry and plasma processing*, 2003, vol. 23, no. 1, pp. 1–16.
23. He S.J., H. Jing Spatio-temporal characteristics of Trichel pulse at low pressure. *Physics Plasmas*, 2014, vol. 21, pp. 012112.
24. He Shou Jie, Ha Jing, Han Yu Hong, Li Zhi Oifng. Trichel pulses in a negative corona discharge in air at low pressure. *Journal of Physics: Conference Series*, 2013, vol. 418, pp. 012091.
25. Ishkhanyan M.V., Karpenko N.V. *Ekonometrika. Ch. 1. Parnaya regressiya* [Econometrics. P. 1. Pair regression]. Moscow, Moscow state railway University Publ., 2016. 117 p.

Received: 22 February 2020.

Information about the authors

Gennady V. Smirnov, Dr. Sc., professor, director of the Research Institute of electronic technological equipment and communication systems, Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics.

УДК 629.423.1

ПОВЫШЕНИЕ ПРОПУСКНОЙ СПОСОБНОСТИ РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СЕТЕЙ С ВОЗОБНОВЛЯЕМЫМИ ИСТОЧНИКАМИ ЭНЕРГИИ ПУТЕМ ИХ РЕКОНФИГУРАЦИИ

Черемисин Василий Титович¹,
cheremisinv@gmail.com

Третьяков Евгений Александрович¹,
eugentr@mail.ru

¹ Омский государственный университет путей сообщения,
Россия, 644046, г. Омск, пр. К. Маркса, 35.

Актуальность исследования обусловлена необходимостью разработки технических решений по повышению пропускной способности перспективных распределительных электрических сетей железных дорог с возобновляемыми источниками энергии в темпе процессов изменения спроса на электроэнергию.

Цель: повышение пропускной способности перспективных распределительных электрических сетей железных дорог с возобновляемыми источниками энергии путем оптимальной реконфигурации электрических схем.

Объекты: распределительные электрические сети, источники распределенной генерации активной и реактивной мощности, методы оптимизации для решения задач в электроэнергетике, повышение пропускной способности электрической сети.

Методы: оптимизационная задача решалась методом ветвей и границ, имитационное моделирование режимов электрических сетей выполнялось в Matlab Simulink.

Результаты. Разработан алгоритм реконфигурации электрической сети для повышения ее пропускной способности на основе решения задач оптимизации нормальных режимов (статическая реконфигурация) и минимизации потребления электроэнергии без расчета установившихся режимов в темпе процессов изменения спроса на электроэнергию (динамическая реконфигурация). Для обеспечения допустимости режимов распределительных электрических сетей предложены подходы к управлению предложением активных (на базе возобновляемых источников) и реактивных мощностей и спросом активных потребителей. Представлены результаты реализации динамической реконфигурации для тестовой электрической схемы без учета управления предложением мощности и спросом активных потребителей, свидетельствующие об обоснованности предлагаемых подходов к повышению пропускной способности электрической сети.

Ключевые слова:

Реконфигурация, распределительные электрические сети, пропускная способность, источники распределенной генерации активной и реактивной мощности, управление спросом.

Введение

Электросетевой комплекс железных дорог России осуществляет передачу электроэнергии сторонним потребителям в объеме около 40 млрд кВт·ч в год.

Существующие технологии управления режимами в распределительных электрических сетях железных дорог не предполагают возможности изменения их топологии для обеспечения задач по снижению перегрузки и потерь электроэнергии в темпе процессов изменения спроса на электроэнергию в нормальных режимах. Внедрение возобновляемых источников энергии вызывает необходимость разработки специальных технических решений по повышению пропускной способности перспективных распределительных электрических сетей железных дорог.

Задача по оптимизации структуры электрической сети при изменении активных и реактивных мощностей в последние годы широко прорабатывается в зарубежных и отечественных научных кругах.

В целом представленную задачу можно рассматривать как оптимизационную нелинейную смешанного целочисленного программирования [1], которая решается большинством авторов методами, представленными на рис. 1.

Часть исследователей придерживаются эвристических методов решения задачи оптимальной реконфи-

гурации электрической сети [2–5], которые позволяют существенно уменьшить вычислительные и временные ресурсы, но получить приближенные решения. Оптимизационная задача комбинаторного типа решается некоторыми авторами с помощью алгоритмов салюта (фейерверка), нейронных сетей, нечетких множеств [6–9] в основном в условиях ограниченной исходной информации.

Эвристические методы решения комбинаторных оптимизационных задач показали свою высокую эффективность в сравнении с классическими методами перебора при значительном количестве аргументов целевой функции, когда определяющим является не точность, а скорость вычислений.

Методы оптимизации, связанные с поиском на графах, также находят все большее применение при решении задач поиска оптимальной топологии электрической сети, в первую очередь из-за своей однозначной разрешимости [10].

Хотя проблема минимального дерева в теории графов хорошо изучена [11], решение представленной задачи не является простой в силу того, что для построения оптимальной топологии необходимо не только минимизировать сопротивления линий распределительной сети, но и потери электроэнергии, определять потоки мощности для всех вариантов

структуры сети, а также учитывать ограничения параметров режима и эксплуатации, надежность электроснабжения и прочее.

Постановка задачи

В данном исследовании предлагается решать задачу оптимальной реконфигурации радиальных электрических схем для повышения пропускной способности, ограничения перегрузки и снижения потерь электроэнергии в перспективной системе электроснабжения железных дорог. При этом в качестве критерия оптимизации топологии электрической сети выступает минимальное потребление электроэнергии при эксплуатационных ограничениях по схемам электроснабжения, допустимым параметрам режима, перегрузкам линий и т. д. Применение целевой функции по минимуму потребления электроэнергии вместо традиционного минимума потерь мощности позволяет учесть изменение всех видов потерь электроэнергии в электрических сетях и статические характеристики нагрузок по напряжению. Кроме этого, данная задача при оперативном управлении решается без расчета установившихся режимов.

Теоретическая часть

Распределительные электрические сети железных дорог 6–10 кВ выполнены разомкнутыми, как прави-

ло, по петлевым и комбинированным схемам, поэтому количество вариантов их реконфигурации достаточно ограничено, в том числе по эксплуатационным режимам.

Задача заключается в том, чтобы определить, какие из выключателей должны быть открыты, чтобы обеспечит наибольшее снижение электропотребления в электрической сети с заданными нагрузками.

Если для всех комбинационных вариантов положений выключателей выполнять полный расчет токораспределения и/или решать оптимизационную нелинейную задачу целочисленного программирования, это окажется неприемлемым для оперативного управления реконфигурацией электрической сети при перегрузке и/или для снижения потерь электроэнергии. Поэтому предлагается задачу реконфигурации разомкнутой распределительной электрической сети разбить на две подзадачи, динамическую и статическую реконфигурацию, и решать их разными методами.

Реконфигурация электрической сети для быстрого снятия перегрузки элементов осуществляется на основе агентного подхода методом ветвей и границ с использованием рекуррентных соотношений для определения потерь электроэнергии для всех участков без полного расчета установившегося режима (в отличие от [12]).

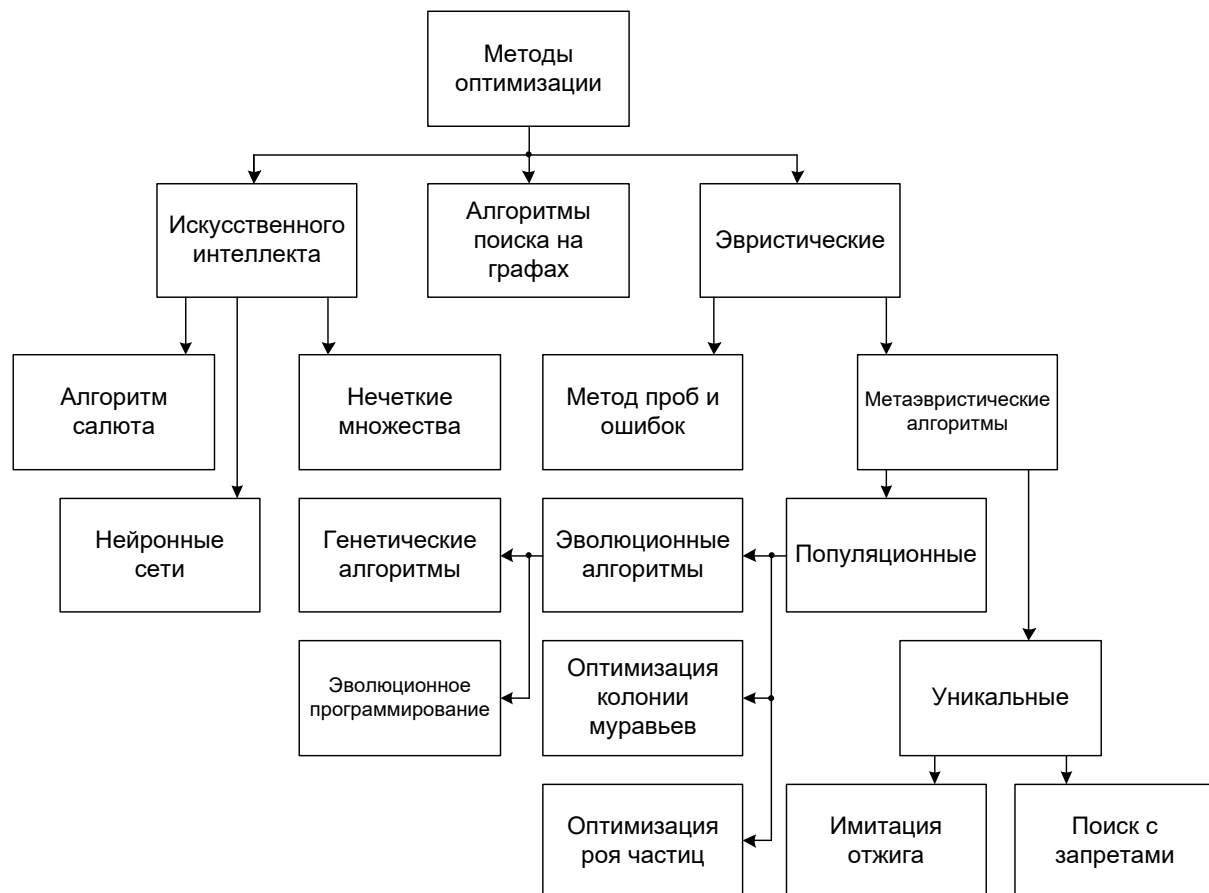


Рис. 1. Методы оптимизации для решения задачи реконфигурации электрической сети

Fig. 1. Optimization methods for solving the problem of electrical network reconfiguration

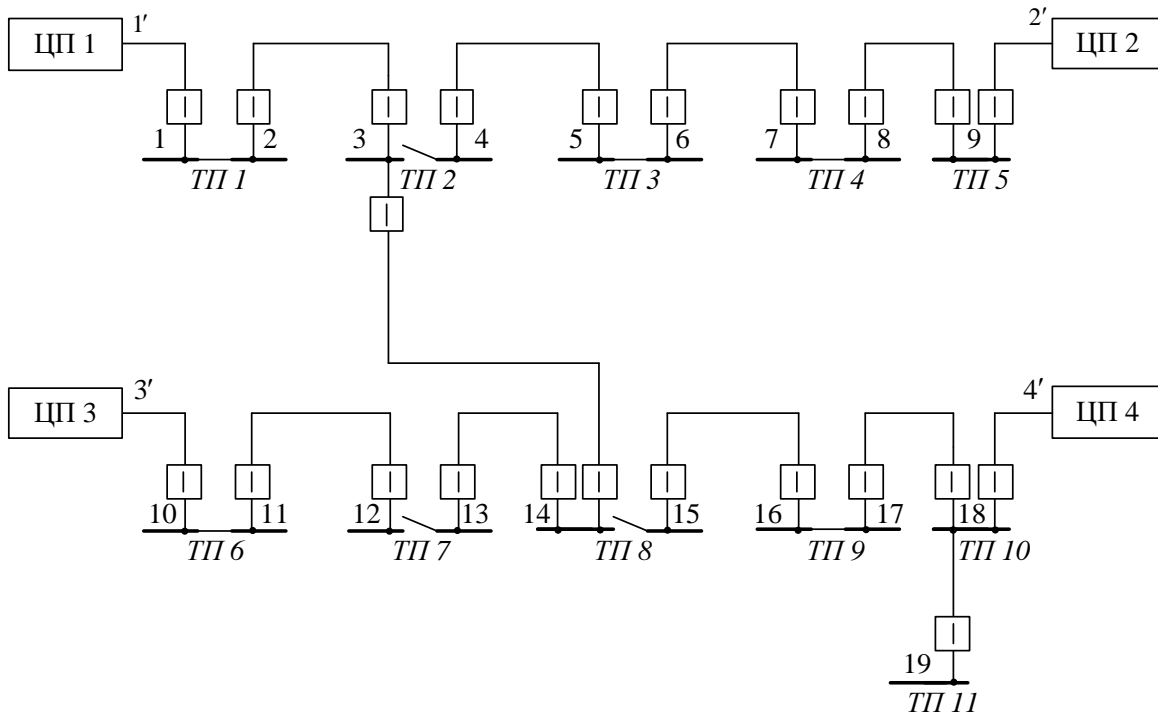


Рис. 2. Схема распределительной электрической сети 10 кВ железнодорожного узла
 Fig. 2. Scheme of 10 kV distribution electric network

В нормальном режиме для выбора топологии электрической сети с минимальным потреблением электроэнергии (с минимальными потерями электроэнергии) решается нелинейная задача оптимизации установившихся режимов, имитирующих реконфигурацию, с учетом прогнозных значений нагрузок.

Представленную на рис. 2 распределительную электрическую сеть с центрами питания (ЦП) (the power center – CP) обозначим в виде графа $G(N; E)$, где N – шины трансформаторных подстанций (ТП) (the transformer substations – TS): $N = \{1, 2, \dots, m\}$, а $(i, j), (j, i) \in E$ – линии (дуги, идущие от шины i к шине j). Данный граф можно разбить на четыре подграфа (по числу центров питания разомкнутой электрической сети): $G_1(N_1; E_1)$, $G_2(N_2; E_2)$, $G_3(N_3; E_3)$, $G_4(N_4; E_4)$. При этом $N_1(i) = \{j | (i, j) \in E\}$, $N_2(i) = \{j | (j, i) \in E\}$ и т. д.

Модель потоков мощности для указанной радиальной электрической сети может быть представлена в виде:

$$P = \sum_{i \in N} \sum_{j \in N(i)} \delta_{ij} (P_{ij} - P_{ji}) + \sum_{i \in N} \sum_{j \in N(i)} \delta_{ij} (\Delta P_{ij});$$

$$Q = \sum_{i \in N} \sum_{j \in N(i)} \delta_{ij} (Q_{ij} - Q_{ji}) + \sum_{i \in N} \sum_{j \in N(i)} \delta_{ij} (\Delta Q_{ij}), \quad (1)$$

где P_{ij} , P_{ji} и Q_{ij} , Q_{ji} – активные и реактивные мощности нагрузки и иньекции (от возобновляемых источников энергии) на шине j ; $\Delta P_{ij} = \frac{P_{ij}^2 + Q_{ij}^2}{U_j^2} r_{ij}$; $\Delta Q_{ij} = \frac{P_{ij}^2 + Q_{ij}^2}{U_j^2} x_{ij}$ – потери активной и реактивной мощности в линиях ij ; P_{ij} , Q_{ij} – потоки активной и реактивной мощности в линиях ij ; r_{ij} , x_{ij} – активные и индуктивные сопротивления линий ij ; δ_{ij} – двоичная переменная ($\delta_{ij} = 0, 1 (i, j) \in E$). Основным допущением модели (1) является учет только нагрузочных потерь в линиях.

Для рассматриваемой (рис. 2) разомкнутой электрической сети с четырьмя центрами питания оптимизационная задача динамической реконфигурации на основе (1) может быть записана в виде:

$$\sum_{k=1}^4 P_k(\delta_{ij}) \rightarrow \min, \quad (2)$$

$\delta_{ij} = 0, 1 (i, j) \in E$

при ограничениях:

$$\sum_{\substack{j \in N_1 \\ j \in N_3}} P_{ij} - \sum_{\substack{j \in N_2 \\ j \in N_4}} P_{ji} \begin{cases} \leq P_i^{\text{нст}}, i \in N_1, N_2, N_3, N_4, \\ \leq -(P_{ij} - P_{ji}), j \in N_n, \end{cases}$$

$$\sum P_j^{\text{нст}} > \sum_{i=j} (P_{ij} - P_{ji}), \Delta P_{ij} = 0;$$

$$0 \leq P_{ij} < P_{ij}^{\text{max}}; 0 \leq Q_{ij} < Q_{ij}^{\text{max}};$$

$$U_j^{\text{min}} \leq U_j < U_j^{\text{max}};$$

$$\sum_{i \neq j} \delta_{ij} = a, \quad a = 1, \dots, n, \quad \delta_{ij} = 1 \text{ при конкретных } ij. \quad (3)$$

Решение представленной оптимизационной задачи (2) методом ветвей и границ позволит получить значения двоичной переменной, которая описывает состояние ветви графа электрической сети: 0 – линия разомкнута, 1 – линия замкнута.

Определение потоков мощности выполняется без расчета установившегося режима по заданным иньекциям в узлах и топологии электрической сети. Допустимые параметры режима электрической сети по напряжению оцениваются по модулю в конце линии на шине j по данным в начале линии на шине i в виде [13]:

$$U_j = \sqrt{\left(U_i - \frac{r_{ij} P_i + x_{ij} Q_i}{U_i} \right)^2 + \left(\frac{x_{ij} P_i - r_{ij} Q_i}{U_i} \right)^2}. \quad (4)$$

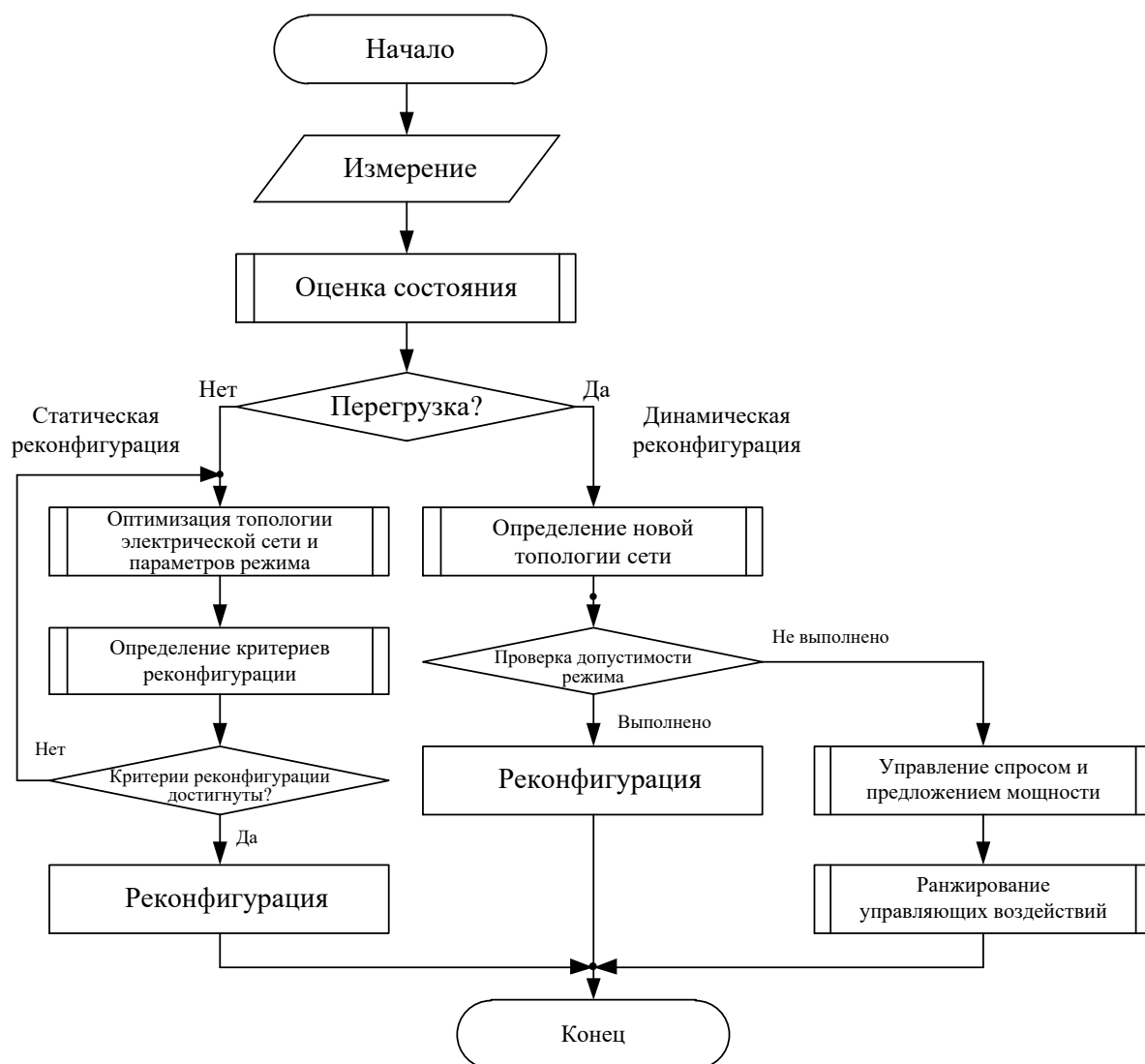


Рис. 3. Алгоритм повышения пропускной способности электрической сети
 Fig. 3. Algorithm of increasing the capacity of the electrical network

Реконфигурация электрической сети для исключения перегрузки линий должна обеспечивать допустимый новый режим, если это возможно, иначе – прибегать к управлению предложением и спросом, вплоть до отключения нагрузок.

Критерии реконфигурации:

- обеспечение баланса мощности, включая резерв;
- исключение перегрузки электрооборудования;
- исключение недопустимых уровней напряжения и частоты;
- обеспечение требуемой категории надежности электроснабжения;
- обеспечение требуемой частоты реконфигурации (порог).

Предлагаемый алгоритм рассматриваемой реконфигурации электрической сети представлен на рис. 3.

Система управления реконфигурацией обеспечивает непрерывный контроль и оценку состояния сети, а в случае отсутствия перегрузки элементов электрической сети выполняет оптимизацию новой тополо-

гии электрической сети и параметров режима с учетом прогнозных значений спроса и предложения мощности (статическая реконфигурация), например, как показано в работах [14, 15].

Как правило, реконфигурация электрической сети для оптимизации параметров режима и снижения потерь электроэнергии имеет практический смысл с периодичностью до двух раз в сутки и не всегда оправдана с экономической точки зрения, чего нельзя сказать о реконфигурации для исключения перегрузки электрооборудования и восстановлении нормального режима при аварийных возмущениях.

Определение новой топологии электрической сети при динамической реконфигурации осуществляется на основе решения задачи (2) методом ветвей и границ при соблюдении условий допустимости режима (3), (4). Метод ветвей и границ базируется на следующих процедурах: задание исходного множества вариантов перебора, выбор наиболее перспективных множеств при разбиении исходного множества, ветв-

ление перспективных множеств на подмножества перебора [16]. Для каждой границы определяется нижняя граница целевой функции, а для конечной вершины – точное значение минимизируемой целевой функции. Принцип ветвления заключается в обязательном участии и неучастии в дереве какой-либо ветви, т. е. исходное множество допустимых решений разбито на два непересекающихся подмножества: векторы с фиксированным значением 1 и 0. При этом для каждого ветвления дерева электрической сети потери мощности вычисляются рекурсивно по представленным в (1) выражениях без расчета нелинейных уравнений установившихся режимов.

Некоторыми авторами при поиске точки потоко-раздела электрической сети используется подход, основанный на определении знака потоков мощности в ветвях схемы [16, 17] с полным их перебором. При этом возникает необходимость в дополнительных преобразованиях схемы электрической сети для исключения тупиковых ответвлений ветвей.

В соответствии с представленным на рис. 3 алгоритмом, если исключение перегрузки за счет реконфигурации невозможно по условиям допустимости режима (3), то осуществляется управление спросом и предложением мощности (возобновляемые источники энергии, накопители) в электрической сети вплоть до отключения нагрузки.

В качестве предложения мощности рассматриваются источники реактивной мощности и распределенной генерации, накопители (при наличии).

В данном случае под перегрузкой линий понимается превышение не предельной токовой нагрузки для конкретных типов проводов, а предельных значений токов с учетом обеспечения статической устойчивости и минимально необходимого резерва мощности [13].

Наряду с ограничением мощности потребителей в аварийных режимах соответствующей автоматикой (отключением) предлагается подход с более тщательным ранжированием потребителей с точки зрения возможного ущерба (стоимости) их отключения в реальном времени и их гибкости в управлении спросом.

Подробнее рассмотрим подходы к снижению перегрузки элементов распределительной электрической сети по активной мощности, т. к. баланс реактивной мощности может быть обеспечен установленными устройствами компенсации реактивной мощности (отдельная задача за пределами данного исследования).

Основные способы снижения перегрузки линий:

- регулирование активной мощности генератора, солнечной электростанции, накопителя (при наличии);
- регулирование фазового угла (при технической возможности);
- настройка графика транзита мощности (импорт/экспорт);
- изменение топологии электрической сети;
- сброс нагрузки потребителей;

- управление спросом активных потребителей.

Сброс нагрузки является последним вариантом, когда перегрузка линий не может быть уменьшена другими методами.

В рамках реализации распределенного агентного управления потоками мощности в электрической сети [18] при перегрузке предлагаются следующие этапы разрешения указанной проблемы:

- предупреждение (наличие потенциальных условий для возникновения перегрузки с учетом прогнозных значений, структуры балансов мощности и прочих факторов);
- оповещение (превышение установленных динамических пороговых значений);
- аварийный режим;
- исключение перегрузки.

Регулирование активной мощности возобновляемых источников электроэнергии, накопителя осуществляется на основе оптимального выбора управляющих воздействий с учетом весовых коэффициентов и стоимости приращений генерации и изменения нагрузки и подробнее представлено в работе [17].

В качестве основного метода управляемого отключения потребителей при перегрузке элементов электрической сети предлагается использовать чувствительность потоков мощности в линиях к изменению нагрузки на шинах и приоритет нагрузки для указания важности нагрузки в какой-то момент времени.

Значения чувствительности на шинах нагрузки используются при расчете необходимого сокращения мощности для снижения перегрузки в линиях электрической сети.

Чувствительность перегруженной линии ij для шины k рассчитывается по формуле:

$$w_{ij}^k = \frac{\Delta P_{ij}}{\Delta P_k};$$
$$\Delta P_{ij} = P_{ij} - P_{ij}^{\max}. \quad (5)$$

Нагрузка после сокращения на величину ΔP_k на шине k для снижения перегрузки на ΔP_{ij}

$$P'_k = P_k - \frac{w_{ij}^k}{\sum w_{ij}} \Delta P_{ij}, \quad (6)$$

где P_k – исходная мощность нагрузки на шине k ; $\sum w_{ij}$ – сумма чувствительностей по всем шинам для перегруженной линии ij .

Чем выше чувствительность w_{ij}^k , тем больше эффект от изменения мощности нагрузки на шине k для снижения перегрузки в линии ij , рассчитываемый по (6).

Точный метод расчета чувствительности w_{ij}^k может быть основан на известных соотношениях в матричной форме, связанных с топологией электрической сети [17].

Важность нагрузки в какой-то момент времени t выражается в виде безразмерной величины и задается на основе экспертных оценок ($0 < p < 1$).

Приоритет нагрузки определяется путем ранжирования потребителей по важности нагрузки p_t . Отключение мощности потребителей для снижения перегрузки линий осуществляется по возрастанию важности p_t .

Активные потребители должны иметь возможность и желание снижать потребляемую мощность в период высоких цен на электроэнергию.

Многие авторы управление спросом активных потребителей рассматривают исходя из экономических интересов генерации, распределения и потребления электроэнергии, развивая различные рыночные модели их взаимодействия [19, 20].

Считаем, что управление спросом активных потребителей может осуществляться с учетом следующих факторов:

- чувствительность перегрузки линии к изменению нагрузки потребителей;
- ценовая характеристика нагрузки;
- приоритет нагрузки.

Чувствительность перегрузки линии к изменению нагрузки на шине k для перегруженной линии ij представлена в формуле (5). Для активных потребителей целесообразно ввести новый фактор чувствительности Δw_{ij}^k , который будет определяться близостью текущего w_{ij}^k к средневзвешенному значению чувствительности wsr_{ij} с учетом распределения мощности нагрузки в электрической сети:

$$\Delta w_{ij}^k = w_{ij}^k - wsr_{ij};$$

$$wsr_{ij} = \frac{\sum_k (w_{ij}^k P_k)}{\sum_k P_k}. \quad (7)$$

В качестве ценовой характеристики нагрузки для активных потребителей может выступать величина превышения цены за электроэнергию Δc^k над средневзвешенным значением csr какой-то момент времени:

$$\Delta c^k = c^k - csr;$$

$$csr = \frac{\sum_k (c^k P_k)}{\sum_k P_k}. \quad (8)$$

Нагрузка с высоким значением Δc^k будет сокращена в первую очередь, т. к. для активного потребителя это значительный стимул для снижения электропотребления. С технической точки зрения наибольший результат для снижения мощности будет определяться активной нагрузкой с наибольшим значением чувствительности, рассчитываемым по выражению (7).

Для активных потребителей должны быть согласованы уровни сокращения нагрузки $\Delta P_{k\max}$ и $\Delta P_{k\min}$. В этом случае для потребителя является приемлемым участие в снижении перегрузки ΔP_{ij} , если

$$\Delta P_{k\min} \leq \frac{\Delta P_{ij}}{w_{ij}^k} \leq \Delta P_{k\max}.$$

В целом целевая функция спроса для активных потребителей в t -й этап времени на основе выражения (8) может быть записана в виде:

$$F(x_t) = \sum_k P_{tk} \Delta c_t^k x_{tk} = \sum_k G_{tk} x_{tk} \rightarrow \max \quad (9)$$

$$\text{при условии } \sum_k P_{tk} x_{tk} \leq P_{t\max},$$

где x_{tk} – двоичная переменная (0 или 1); $G_{tk} = P_{tk} \Delta c_t^k$; $P_{t\max}$ – ограничение по мощности.

Согласно методу множителей Лагранжа, выражение (9) можно представить в виде:

$$L = F(x) - \sum_{k=1}^n \lambda_k P_k(x) = \sum_k \{G_k x_k - \lambda [P_k x_k - P_{\max}]\} =$$

$$= \sum_k (\varphi_k x_k + \lambda P_{\max}); L \rightarrow \max, \quad (10)$$

где $\varphi_k = G_k - \lambda P_k$

В Российской Федерации, в соответствии с Постановлением Правительства РФ от 20.07.2016 № 699 «О внесении изменений в Правила оптового рынка электрической энергии и мощности», получило развитие ценозависимое снижение потребления крупными потребителями оптового рынка электроэнергии и мощности, а также розничного рынка электроэнергии с участием организаций-агрегаторов.

Вовлечение потребителей розничного рынка в управление спросом на электроэнергию отсутствует. Представленная модель управления спросом активных потребителей, описываемая (9), (10), наряду с совершенствованием информационного обеспечения на базе технологий интернета вещей, может служить основой для построения перспективных управляемых распределительных электрических сетей.

Практическая часть

Рассмотрим реализацию представленных подходов к реконфигурации электрической сети 10 кВ (рис. 2). Основные параметры воздушных линий и расчетные нагрузки представлены в табл. 1, 2.

Таблица 1. Сопротивления линий

Table 1. Line resistances

Линия/Line	1-1	2-3	3-14	4-5	6-7	8-9	9-2
r (Ом/Ohm)	0,329	0,266	1,119	0,419	0,464	0,354	0,291
x (Ом/Ohm)	0,099	0,080	0,144	0,102	0,113	0,064	0,087
Линия/Line	3-10	11-12	13-14	15-16	17-18	18-19	18-4
r (Ом/Ohm)	0,253	0,160	0,160	0,384	0,278	0,222	0,253
x (Ом/Ohm)	0,076	0,039	0,039	0,094	0,084	0,040	0,076

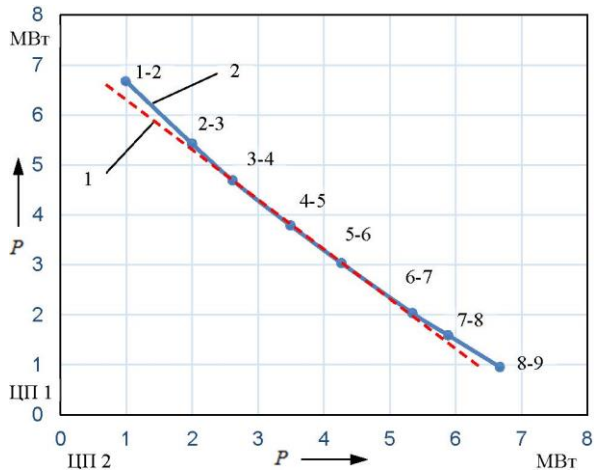
Таблица 2. Расчетные нагрузки

Table 2. Design loads

Нагрузка Load bus	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
P (кВт/kW)	1200	930	1270	1100	820	910	830	560	780	860
Q (квар/kVar)	1100	870	1140	930	620	820	730	420	650	760
Нагрузка Load bus	11	12	13	14	15	16	17	18	19	–
P (кВт/kW)	760	370	1200	1270	560	715	810	1100	390	–
Q (квар/kVar)	650	290	1150	1100	430	550	725	970	300	–
Генерация Generation bus	3	4	5	6	7	8	12	13	14	15
P (кВт/kW)	–	–	–	150	–	–	–	–	–	–
Q (квар/kVar)	400	400	–	–	–	–	–	–	–	200

Моделирование рассматриваемой распределительной электрической сети выполнялось на имитационной модели в Matlab Simulink. Нагрузка задавалась с учетом типовых промышленно-бытовых статических характеристик по напряжению.

Для предварительной оценки снижения уровня потерь на участке электрической сети в результате реконфигурации был исследован участок с центрами питания ЦП 1 и ЦП 2, исключая ветвь 3-14 (рис. 2). Результаты имитационного моделирования с определением потребляемых мощностей по центрам питания ЦП 1 и ЦП 2 при различных местах потококораздела ($\delta_{ij}=0$: 1-2, 2-3, 3-4, 4-5, 5-6, 6-7, 7-8, 8-9) представлены на рис. 4, 5.



1 – кривая, соединяющая расчетные точки
 2 – касательная к кривой 1 в точке 4-5

Рис. 4. Потребление мощности центрами питания ЦП 1 и ЦП 2 при разделении электрической сети на два участка с раздельным питанием

Fig. 4. Power consumption by the power centers of ЦП 1 and ЦП 2 when the electrical network is divided into two sections with separate power supply

Как следует из рис. 4, минимальное потребление мощности от ЦП 1 и ЦП 2 достигается при раздельном питании рассматриваемого участка электрической сети с местом потококораздела 4-5 ($\delta_{45}=0$). Очевидно, что перераспределение нагрузки в какой-то момент времени между шинами может привести к изменению оптимального места потококораздела.

В соответствии с представленным на рис. 3 алгоритмом для электрической схемы с четырьмя центрами питания, в результате решения оптимизационной задачи реконфигурации (2) были получены оптимальные места размыкания линий и количественные оценки параметров режима (табл. 3).

Цель реконфигурации – исключение перегрузки линий 1'-1 и 9-2' (менее 90 %).

Реконфигурация электрической сети для быстрого снятия перегрузки элементов осуществляется на основе агентного подхода (подробнее в [18]) путем решения оптимизационной задачи (2) методом ветвей и границ с использованием рекуррентных соотношений для определения потерь электроэнергии для всех участков без расчета установившегося режима.

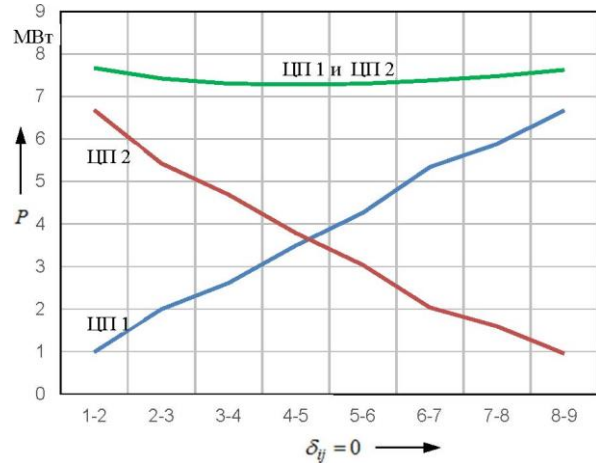


Рис. 5. Потребление мощности центрами питания ЦП 1 и ЦП 2 при различных местах потококораздела

Fig. 5. Power consumption by the power centers of ЦП 1 and ЦП 2 at various points in the flow area

Таблица 3. Потребление мощности в электрической сети до и после реконфигурации

Table 3. Power consumption in the electrical network before and after reconfiguration

Режим электрической сети Electric network mode	Потребление мощности Power consumption					
	активная реактивная active reactive	ЦП/Power center				
		1	2	3	4	всего total
Исходный/Original $\delta_{34}, \delta_{213}, \delta_{1415}=0$	P (MWt/MW)	6,225	5,391	2,343	4,134	18,093
	Q (Mвар/MVar)	6,12	4,808	2,011	3,527	16,466
После реконфигурации After reconfiguration $\delta_{45}, \delta_{314}, \delta_{1415}=0$	P (MWt/MW)	5,017	4,064	4,688	3,809	17,578
	Q (Mвар/MVar)	4,447	3,59	4,463	3,344	15,844

Из представленных в табл. 3 данных следует, что после реконфигурации потребляемая мощность в электрической сети снизилась на 2,9 %.

На рис. 6 представлены результаты имитационного моделирования напряжений на шинах электрической сети, на рис. 7, 8 – загрузка линий и потери мощности в них.

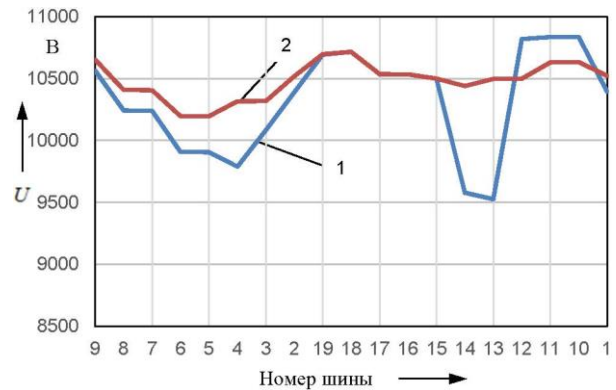


Рис. 6. Напряжения на шинах электрической сети до (линия 1) и после (линия 2) реконфигурации

Fig. 6. Voltages on electrical bus before (line 1) and after (line 2) reconfiguration

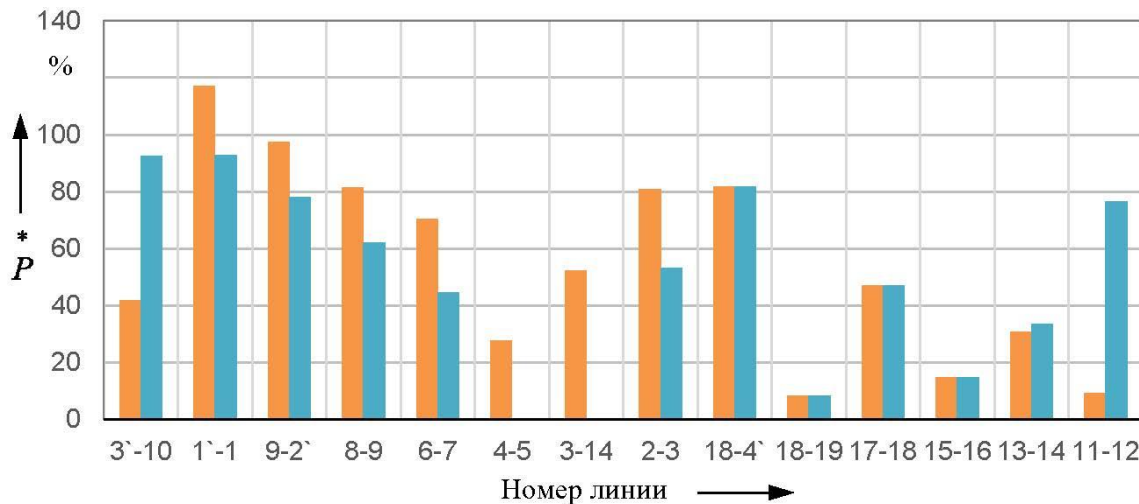


Рис. 7. Загрузка линий электрической сети до (левый столбец) и после (правый столбец) реконфигурации
 Fig. 7. Loading of electric lines before (left column) and after (right column) reconfiguration

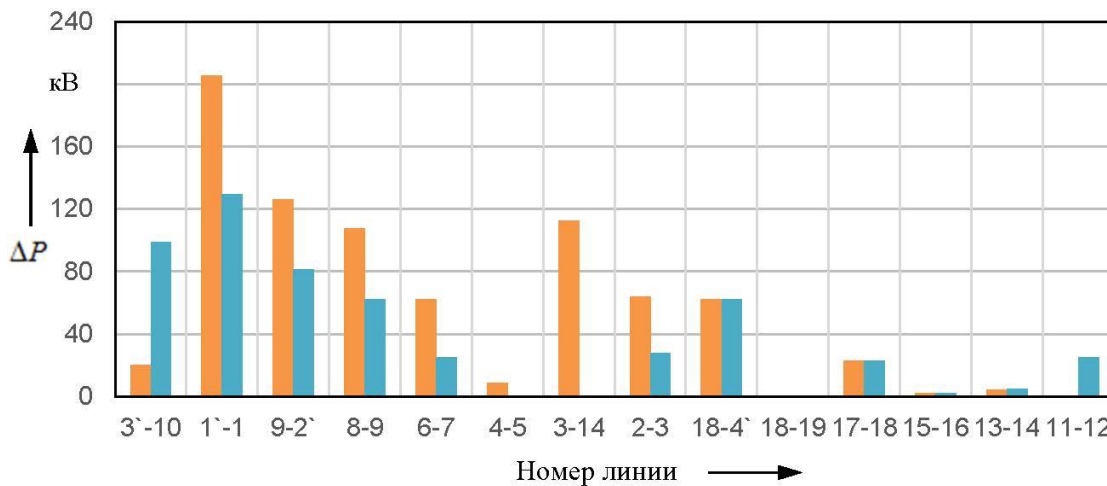


Рис. 8. Потери активной мощности в линиях электрической сети до (левый столбец) и после (правый столбец) реконфигурации
 Fig. 8. Losses of active power in power lines before (left column) and after (right column) reconfiguration

Общие нагрузочные потери активной мощности в линиях электрической сети составили: 798,08 кВт до реконфигурации и 541,9 кВт после.

Как указывалось ранее, загрузка линий определяется с учетом запаса для обеспечения статической устойчивости (принято 10 %) и минимально необходимого резерва мощности (при необходимости, в том числе по условию $n-1$).

Таким образом, оптимальная реконфигурация для рассматриваемого случая обеспечила как допустимость режима по напряжению (рис. 5), так и исключение перегрузки линий. Поэтому в данном случае нет необходимости прибегать к ограничению мощности нагрузок и управлению спросом активных потребителей, что является предметом исследований авторов в других работах.

Заключение

Разработан алгоритм реконфигурации электрической сети для повышения ее пропускной способности на основе решения задач оптимизации нормальных

режимов (статическая реконфигурация) и минимизации потребления электроэнергии без расчета установленных режимов в темпе процессов изменения спроса на электроэнергию (динамическая реконфигурация). При этом в качестве критерия оптимизации топологии электрической сети выступает минимальное потребление электроэнергии при эксплуатационных ограничениях по схемам электроснабжения, допустимым параметрам режима, перегрузкам линий и т. д.

Представлены подходы к повышению пропускной способности электрической сети, если в результате реконфигурации не обеспечивается допустимый режим, за счет управления спросом, в том числе активных потребителей.

Практическая ценность представленных подходов заключается в том, что реконфигурация тестовой схемы позволила повысить пропускную способность электрической сети за счет балансировки нагрузок между линиями, устранить перегрузку линий и снизить потери мощности на 32 %.

Достоверность полученных результатов подтверждается корректным использованием математического аппарата, известных положений фундаментальных и прикладных наук, сходимостью полученных теоретических результатов с данными вычислительных экспериментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Williams H.P. Logic and integer programming. – Boston: Springer, 2009. – 464 p.
2. Aman M.M., Jasmon G.B., Naidu K. Discrete evolutionary programming to solve network reconfiguration problem // Proc. of the TENCON Spring Conference. – Sydney, Australia, 17–19 April 2013. – P. 23–29.
3. Manju M., Leena G., Saxena N.S. Distribution network reconfiguration for power loss minimization using bacterial foraging optimization algorithm // Engineering and Manufacturing. – 2016. – № 2. – P. 234–239.
4. Parallel power system restoration planning using heuristic initialization and discrete evolutionary programming / D.N.A. Talib, H. Mokhlis, M.S.A. Talip, K. Naidu // Modern Power Systems and Clean Energy. – 2017. – № 5. – Iss. 6. – P. 991–1003.
5. Optimal reconfiguration based dynamic tariff for congestion management and line loss reduction in distribution networks / S. Huang, Q. Wu, L. Cheng, Z. Liu // IEEE Transactions on Smart Grid. – 2015. – № 7 (3). – P. 1295–1303.
6. Node depth encoding and multi objective evolutionary algorithm applied to large scale distribution system reconfiguration / A.C. Santos, C.B. Delbem, B.A. London, N.G. Bretas // IEEE Transactions on Power Systems – 2010. – № 25 (3). – P. 1254–1265.
7. Niknam T. An efficient hybrid evolutionary algorithm based on PSO and ACO for distribution feeder reconfiguration // European Transactions on Electrical Power. – 2010. – № 20. – P. 575–590.
8. Optimal reconfiguration of distribution system connected with distributed generations: a review of different methodologies / B. Oia, M. Saad, M. Hazlie, W. Dahalanc // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2017. – № 73. – P. 854–867.
9. Mostafa S., Reza B. Optimal multi-objective reconfiguration and capacitor placement of distribution systems with the hybrid big bang – big crunch algorithm in the fuzzy framework // Shams Engineering Journal. – 2016. – № 7. – P. 113–129.
10. Гребенюк Г.Г., Крыгин А.А. Предельные графы в структурной оптимизации режимов распределительных сетей // Автоматика и телемеханика. – 2015. – № 1. – P. 147–162.
11. Diestel R. Graph Theory. – New York: Springer-Verlag, 2005. – 422 p.
12. Фишов А.Г., Мукатов Б.Б. Реконфигурация электрических сетей с распределенной генерацией и мультиагентным управлением // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов – 2015. – Т. 326. – № 9. – С. 143–152.

Информация об авторах

Черемисин В.Т., доктор технических, заведующий кафедрой подвижного состава электрических железных дорог, директор научно-исследовательского института энергосбережения на железнодорожном транспорте Омского государственного университета путей сообщения.

Третьяков Е.А., кандидат технических наук, доцент кафедры подвижного состава электрических железных дорог Омского государственного университета путей сообщения.

Предлагаемые подходы к повышению пропускной способности распределительных электрических сетей могут найти применение в перспективных системах электропитания железных дорог с активно-адаптивной сетью, в изолированных маломощных микрогрид в рамках обособленных электротехнических комплексов [21, 22].

13. Веников В.А. Электрические системы. Электрические сети. – М.: Высшая школа, 1998. – 511 с.
14. Выбор структуры электрических сетей промышленных предприятий в условиях автоматизированного управления электропотреблением / Д.В. Лукьянов, Д.А. Васильев, В.А. Иващенко, Д.В. Лукьянов, А.Ю. Шабельникова // Известия Вузов. Поволжский регион. Технические науки. – 2010. – № 2. – С. 52–61.
15. Reza J.-S., Seyed-Masoud M.-T., Seyed-Sattar M. Microgrid operation and management using probabilistic reconfiguration and unit commitment // Electrical Power and Energy Systems. – 2016. – № 75. – P. 328–336.
16. Peng Q., Low S.H. Optimal branch exchange for feeder reconfiguration in distribution networks // Decision and Control (CDC): IEEE 52nd Annual Conference on IEEE. – Italy, 2013. – P. 2960–2965.
17. Jizhong Z. Optimization of power system operation – Piscataway: IEEE Press, 2009. – 624 p.
18. Перспективные методы управления транспортом и распределением электроэнергии в электрических сетях железных дорог / Е.А. Третьяков, Г.Е. Головнев, А.Г. Галкин, Е.А. Сидорова // Известия Транссиба. – 2018. – № 2 (34). – С. 113–124.
19. Развитие технологий активного потребителя и их интеграция в электрическую сеть общего пользования / Ю.Н. Кучеров, А.В. Иванов, Д.А. Корев, Н.А. Уткин, А.З. Жук // Энергетическая политика. – 2018. – № 5. – С. 73–86.
20. Arefi A., Abeygunawardana A., Ledwich G. A new risk-managed planning of electric distribution network incorporating customer engagement and temporary solutions // IEEE Transactions on Sustainable Energy. – 2018. – № 7 (4). – P. 1646–1661.
21. Балабанов М.С., Бабошкина С.В., Хамитов Р.Н. Экологические аспекты в энергосберегающей политике на этапе создания в России интеллектуальных энергосистем с активно-адаптивной сетью // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2015. – Т. 326. – № 11. – С. 141–152.
22. Архипова О.В., Ковалев В.З., Хамитов Р.Н. Методика моделирования регионально обособленного электротехнического комплекса // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2019. – Т. 330. – № 1. – С. 173–180.

Поступила 22.02.2020 г.

UDC 629.423.1

INCREASE OF PASSAGE CAPACITY OF DISTRIBUTIVE ELECTRIC NETWORKS WITH RENEWABLE ENERGY SOURCES THROUGH THEIR RECONFIGURATION

Vasily T. Cheremisin¹,
cheremisinvt@gmail.com

Evgeny A. Tretyakov¹,
eugentr@mail.ru

¹ Omsk State Transport University,
35, K. Marx avenue, Omsk, 644046, Russia.

The relevance of the study is caused by the need to develop technical solutions to increase the capacity of promising distribution electric networks of railways with renewable energy sources in the pace of changing demand for electricity.

The aim of research is to increase the capacity of promising distribution electric networks of railways with renewable energy sources through optimal reconfiguration of electrical circuits.

Objects: distribution electric networks, sources of distributed generation of active and reactive power, optimization methods for solving problems in the electric power industry, increasing the capacity of the electric network.

Methods. Optimization problem was solved by the branch and bound method, simulation modeling of the electrical network modes was performed in Matlab Simulink.

Results. The authors have developed the algorithm for reconfiguring the electrical network to increase its capacity based on solving the problems of optimizing normal modes (static reconfiguration) and minimizing power consumption without calculating steady-state modes in the pace of electricity demand change processes (dynamic reconfiguration). To ensure the admissibility of the modes of distribution electric networks, approaches to managing the supply of active (based on renewable sources) and reactive capacities and the demand of active consumers were proposed. The paper introduces the results of implementation of dynamic reconfiguration for the test circuitry without taking into account the power supply and demand management of active consumers, indicating the validity of the proposed approaches to improving the transmission capacity of the electrical network.

Key words:

Reconfiguration, distribution electric networks, transmission capacity, sources of distributed generation of active and reactive power, demand management.

REFERENCES

- Williams H.P. *Logic and integer programming*. Boston, Springer, 2009. 464 p.
- Aman M.M., Jasmon G.B., Naidu K. Discrete evolutionary programming to solve network reconfiguration problem. *Proceedings of the TENCON Spring Conference*. Sydney, Australia, 17–19 April 2013. pp. 23–29.
- Manju M., Leena G., Saxena N.S. Distribution network reconfiguration for power loss minimization using bacterial foraging optimization algorithm. *Engineering and Manufacturing*, 2016, no. 2, pp. 234–239.
- Talib D.N.A., Mokhlis H., Talip M.S.A., Naidu K. Parallel power system restoration planning using heuristic initialization and discrete evolutionary programming. *Modern Power Systems and Clean Energy*, 2017, no. 5, Iss. 6, pp. 991–1003.
- Huang S., Wu Q., Cheng L., Liu Z. Optimal reconfiguration based dynamic tariff for congestion management and line loss reduction in distribution networks. *IEEE Transactions on Smart Grid*, 2015, no. 7 (3), pp. 1295–1303.
- Santos A.C., Delbem C.B., London B.A., Bretas N.G. Node depth encoding and multi objective evolutionary algorithm applied to large scale distribution system reconfiguration. *IEEE Transactions on Power Systems*, 2010, no. 25 (3), pp. 1254–1265.
- Niknam T. An efficient hybrid evolutionary algorithm based on PSO and ACO for distribution feeder reconfiguration. *European Transactions on Electrical Power*, 2010, no. 20, pp. 575–590.
- Ola B., Saad M., Hazlie M., Dahalanc W. Optimal reconfiguration of distribution system connected with distributed generations: a review of different methodologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, no. 73, pp. 854–867.
- Mostafa S., Reza B. Optimal multi-objective reconfiguration and capacitor placement of distribution systems with the hybrid big bang – big crunch algorithm in the fuzzy framework. *Shams Engineering Journal*, 2016, no. 7, pp. 113–129.
- Grebnyuk G.G., Krygin A.A. Predelnye grafy v strukturnoy optimizatsii rezhimov raspredelitelnykh setey [Limit graphs in structural optimization of distribution network modes]. *Automation and Remote Control*, 2015, no. 1, pp. 147–162.
- Diestel R. *Graph Theory*. New York, Springer-Verlag, 2005. 422 p.
- Fishov A.G., Mukatov B.B. Reconfiguration of electrical networks with distributed generation and multi-agent control. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2015, vol. 326, no. 9, pp. 143–152. In Rus.
- Venikov V.A. *Elektricheskie sistemy. Elektricheskie seti* [Electrical systems. Electricity of the net]. Moscow, vysshaya shkola Publ., 1998. 511 p.
- Lukyanov D.V., Vasilev D.A., Ivashchenko V.A., Lukyanov D.V., Shabelnikova A.Yu. Vybory struktury elektricheskikh setey promyshlennykh predpriyatiy v usloviyakh avtomatizirovannogo upravleniya elektropotrebleniem [The choice of the structure of electrical networks of industrial enterprises in the conditions of automated power consumption management]. *News of universities. Volga region. Technical science*, 2010, no. 2, pp. 52–61.
- Reza J.-S., Seyed-Masoud M.-T., Seyed-Sattar M. Microgrid operation and management using probabilistic reconfiguration and unit commitment. *Electrical Power and Energy Systems*, 2016, no. 75, pp. 328–336.
- Peng Q., Low S. H. Optimal branch exchange for feeder reconfiguration in distribution networks. *Decision and Control (CDC). IEEE 52nd Annual Conference on IEEE*. Italy, 2013. pp. 2960–2965.
- Jizhong Z. *Optimization of power system operation*. Piscataway, IEEE Press, 2009. 624 p.
- Tretyakov E.A., Golovnev G.E., Galkin A.G., Sidorova E.A. Perspective methods of transport management and distribution of electricity in electric networks of railways. *Izvestiya Transsiba*, 2018, no. 2 (34), pp. 113–124. In Rus.
- Kucherov YU.N., Ivanov A.V., Korev D.A., Utkin N.A., Zhuk A.Z. The development of active consumer technologies and

- their integration into the public electrical network. *Energy Policy*, 2018, no. 5, pp. 73–86. In Rus.
20. Arefi A., Abeygunawardana A., Ledwich G. A new Risk-Managed Planning of Electric Distribution Network Incorporating Customer Engagement and Temporary Solutions. *IEEE Transactions on Sustainable Energy*, 2018, no. 7 (4), pp. 1646–1661.
21. Balabanov M.S., Baboshkina S.V., Khamitov R.N. Electric saving and environmental aspects in policy at the stage of smart grid creation in Russia. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2015, vol. 326, no. 11, pp. 141–152. In Rus.
22. Arkhipova O.V., Kovalev V.Z., Khamitov R.N. Methodology of modeling regionally isolated electrotechnical complex. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2019, vol. 330, no. 1, pp. 173–180. In Rus.

Received: 22 February 2020.

Information about the authors

Vasily T. Cheremisin, Dr. Sc., head of the department, Director of the Energy Saving Research Institute, Omsk State Transport University.

Evgeny A. Tretyakov, Cand. Sc., associate professor, Omsk State Transport University.

УДК 559.424 (571.55)

О ПОПЕРЕЧНОЙ ПЕТРОГЕОХИМИЧЕСКОЙ ЗОНАЛЬНОСТИ МЕЗОЗОЙСКИХ ВУЛКАНИТОВ В РУДНЫХ ПОЛЯХ ЗАБАЙКАЛЬСКОГО СЕГМЕНТА МОНГОЛО-ОХОТСКОГО СКЛАДЧАТОГО ПОЯСА

Абрамов Баир Намжилович,
b_abramov@mail.ru

Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН,
Россия, 672014, г. Чита, ул. Недорезова, 16а, а/я 1032.

Актуальность работы обусловлена необходимостью изучения закономерностей формирования оруденения в Забайкальском сегменте Монголо-Охотского складчатого пояса.

Цель работы состоит в установлении условий образования, выявлении наличия поперечной геохимической зональности в мезозойской вулканической дуге Забайкальского сегмента Монголо-Охотского складчатого пояса.

Методы. Определение элементного состава пород производилось рентгенфлуоресцентным методом (ГИН СОРАН, г. Улан-Удэ). Концентрации редкоземельных элементов определялись методом сорбционно-атомноэмиссионного анализа с индуктивно-связанной плазмой (ГИН СОРАН, г. Улан-Удэ). Силикатный анализ проводился стандартным методом «мокрой химии» (ГИН СОРАН, г. Улан-Удэ).

Результаты. Установлена поперечная геохимическая зональность мезозойских вулканитов Забайкальского сегмента Монголо-Охотского складчатого пояса, выраженная в увеличении концентраций от фронтальной части вулканической дуги Монголо-Охотского складчатого пояса к тыловым ее частям концентраций K, Rb, Sr, Zr, Sb, Ba, Th, U, Ce отношений K/Na, Th/U, Rb/Sr, ΣTR . Отмечена пространственная приуроченность золоторудных месторождений к фронтальной части мезозойской вулканической дуги, полиметаллических и оловополиметаллических месторождений – к тыловым ее частям. Вулканиты полиметаллических месторождений характеризуются более значительной степенью окисленности железа и меньшей степенью дифференциации магматических очагов. Окисленность железа (мера окислительных условий), соотношенная к кремнекислотности пород в вулканитах золоторудных месторождений, варьирует от 0,19 до 0,90 (среднее значение – 0,53); в вулканитах полиметаллических месторождений – от 0,32 до 0,93 (среднее – 0,58). Такая закономерность типична для вулканитов островных дуг зон перехода континент–океан. Выявлено, что по мере удаления от фронтальной части вулканической дуги увеличиваются глубины генерации магм вулканитов Забайкальского сегмента Монголо-Охотского складчатого пояса. Такая закономерность характерна для Курило-Камчатской островной дуги. Это объясняется увеличением глубин зоны генерации магм по мере удаления от фронтальной части зоны субдукции. Глубины генерации магм вулканитов золоторудных месторождений, по данным Rb-Sr соотношений, составляют 15–20 км и более, полиметаллических и оловополиметаллических месторождений – 20–30 км и более.

Ключевые слова:

Вулканиты Забайкальского сегмента Монголо-Охотского складчатого пояса, поперечная геохимическая зональность, золоторудные и полиметаллические месторождения, глубины генерации магм, Восточное Забайкалье.

Введение

В рудных полях мезозойских месторождений Забайкальского сегмента Монголо-охотского складчатого пояса: Бaleyского, Погромного, Верхне-Алиинского, Андрюшкинского золоторудных месторождений, Нойон-Тологойского, Акатуевского, Кличкинского, Ново-Широкинского полиметаллических месторождений, Шерловогорского оловополиметаллического месторождения, широко развиты вулканогенные образования. В ближайшем обрамлении шовной зоны Монголо-Охотской сутуры (МОС) локализованы золоторудные проявления и месторождения, по мере удаления от нее – полиметаллические и оловополиметаллические месторождения. В рудных полях рассматриваемых месторождений вулканогенно-осадочные отложения представлены породами шадаронской (J_{2-3}), мулинской (J_{2-3}) и приаргунской серий (J_{2-3}), образующими с коагматичными им интрузиями вулканоплутонические комплексы. Основной задачей исследования является установление условий формирования и отличительных особенностей мезозойских вулканических образований в рудных полях полиметаллических, оловополиметаллических и золоторудных месторождений Восточного Забайкалья.

На некоторых месторождениях эффузивы вмещают рудные образования.

Фактический материал, методы исследования

В основу статьи положен фактический материал, собранный автором в процессе тематических исследований по программам Института природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН в 1998–2016 гг., опубликованные данные, а также материалы территориальных геологических фондов (г. Чита). Анализы были проведены в аналитических лабораториях Геологического института СО РАН (г. Улан-Удэ). Установление элементного состава пород проводилось с использованием ISP-AES и РФА методов анализов. Определение элементного состава проводилось на спектрометре ARL Perform X-4200 (аналитик Б.Ж. Жалсараев). Содержание петрогенных компонентов определялось стандартным химическим методом. Измерение концентраций редкоземельных элементов (РЗЭ) проводилось на спектрометре OPTIMA 2000 DV (аналитики А.А. Цыренова, Т.И. Татьянакина). При расчете степени дифференциации магматических очагов интрузивных образований применялось значение

европиевой аномалии $Eu/Eu^* = Eu_N / [Sm_N \times Gd_N]^{1/2}$ [1]. Для оценки глубин формирования рудоносных магматических очагов использованы Eu/Sm отношения в трактовке С.Ф. Винокурова [2].

Краткая геологическая характеристика мезозойских вулканогенно-осадочных образований Восточного Забайкалья

Образование мезозойских вулканитов Восточного Забайкалья связано с процессами столкновения Сибирского и Монголо-Китайского континентов в средне-позднеюрское время, приведшими к образованию сложной геодинамической обстановки калифорнийского типа [3]. Вдоль глубинной Монголо-Охотской тектонической структуры происходило формирование обширных вулканических зон (рис. 1). По аналогии с Курильской островной дугой в мезозойских вулканических образованиях Забайкальского сегмента Монголо-Охотского складчатого пояса (ЗСМОСП) наблюдается поперечная петрогеохимическая зональность. Она выражена в увеличении от фронтальной зоны островной дуги к тыловым ее частям, в одинаковых по составу кремнезема вулканитах, таких элементов, как K, Ba, Rb, Sr, Sb, Ce, суммы редкоземельных элементов ($\Sigma PЗЭ$), отношений Rb/Sr, K/Na [4, 5]. Наличие поперечной геохимической зональности в вулканитах островодужных систем описаны в многочисленных публикациях [6–15]. На природу образования геохимической зональности имеются различные точки зрения. Некоторые исследователи на основании изменения концентраций элементов от фронтальной части островной дуги к тыловой объясняют смещением компонентов субдукционных и мантийных флюидов [9], другие это связывают с изменением состава источника магматического флюида [7].

Во фронтальной зоне вулканических дуг локализуются золоторудные проявления, в тыловых частях вулканической дуги – полиметаллические месторождения [16, 17]. Образование поперечной геохимической зональности объясняется увеличением глубины погружения субдуцируемой плиты [5].

Вулканиты шадаронской серии (J_{2-3}), представленные андезибазальт-андезит-дацитовый ассоциацией пород с резким преобладанием андезитов с интрузиями шахтаминского комплекса (J_{2-3}), образуют вулканоплутонические структуры, в ареалах которых распространены золотые, золото-молибденовые и золотополиметаллические объекты.

Стратотип серии был выделен в Ундино-Даинской впадине. В разрезе серии выделяются три подсерии. Нижняя подсерия представлена андезитами, трахиандезитами, латитами, андезибазальтами, базальтами, туфогенно-осадочными породами, конгломератами, песчаниками, алевролитами. Мощность подсерии составляет 280–800 м. В разрезе средней подсерии в составе вулканитов преобладают трахидациты, андезидациты, трахиандезиты, кварцевые латиты и латиты с редкими прослоями эффузивов основного состава. Туфогенно-осадочные породы отмечаются в нижних и верхних частях разреза. Мощность подсерии – 280–1000 м. Верхняя подсерия по составу пород

близка к нижней, но отличается большим разнообразием вулканитов. Эффузивы кислого и среднего состава находятся в подчиненном количестве. Туфы, туфогенно-осадочные породы слагают маломощные прослои. В Ундино-Даинской впадине шадаронская серия (соответственно снизу-вверх) представлена отложениями айрыкской, халкитойской и калтаганской свит. Те же подразделения В.В. Павлова в 1982 г. выделила в приаргунской серии [18]. Определения изотопного возраста вулканитов нижней толщи шадаронской серии в районе Ново-Широкинского месторождения показали 177 ± 5 млн лет, вулканитов верхней толщи – 156 ± 6 млн лет [19].

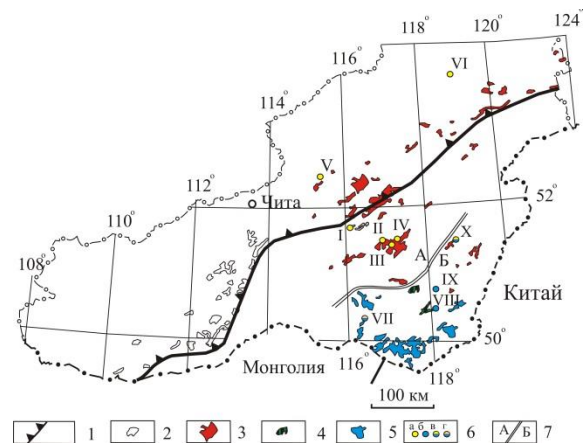


Рис. 1. Схема размещения мезозойских эффузивов, месторождений золота и полиметаллов Восточного Забайкалья: 1 – Монголо-Охотская сутура. Мезозойские вулканогенно-осадочные отложения (J_{2-3}): 2 – джаргалантуйской свиты (J_{2-3}); 3 – шадаронской серии (J_{2-3}); 4 – мулинской серии (J_{2-3}); 5 – приаргунской серии (J_{2-3}); 6 – Месторождения: I – Погромное (Au), II – Балейское (Au), III – Андрюшкинское (Au), IV – Верхне-Алиинское (Au), V – Талатуйское (Au), VI – Итакинское (Au), VII – Шерловогорское (Sn, Pb, Zn), VIII – Нойон-Тологойское (Pb, Zn), IX – Акатуевское (Pb, Zn), X – Ново-Широкинское (Pb, Zn, Au); 7 – линия, разграничивающая вулканиты с геохимическими характеристиками фронтальной (А) и тыловой (Б) частей вулканической дуги

Fig. 1. Layout of Mesozoic effusive and gold and polymetals deposits in Eastern Transbaikalia: 1 – Mongol-Okhotsk suture. Mesozoic volcanogenic-sedimentary deposits (J_{2-3}) of: 2 – dzhargalantuy sky suite (J_{2-3}); 3 – shadaronsky series (J_{2-3}); 4 – mulinsky series (J_{2-3}); 5 – priargunsky series (J_{2-3}); 6 – Deposits: I – Pogromnoe (Au), II – Baleyское (Au), III – Andryushkinskoe (Au), IV – Verkhne-Aliinskoe (Au), V – Talatuyское (Au), VI – Itakinskoe (Au), VII – Sherlovogorskoe (Sn, Pb, Zn), VIII – Noyon-Tologoyskoe (Pb, Zn), IX – Akatuevskoe (Pb, Zn), X – Novo-Shirokinskoe (Pb, Zn, Au); 7 – line demarcating volcanites with geochemical characteristics of the frontal (A) and rear (B) parts of the volcanic arc

Вулканиты приаргунской серии (J_{2-3}), в составе которых отмечаются породы трахибазальт-трахиандезибазальтолатит-трахидацитовый ассоциации, совместно с мон-

цонит-граносиенит-гранитными интрузиями шахтаминского комплекса образуют вулканоплутонические структуры. Мощность отложений серии достигает 1800 м. Вулканогенный разрез приаргунской серии характеризуется преобладанием вулканитов основного и среднего составов при резко подчиненном количестве вулканитов кислого состава. В отличие от вулканитов шадаронской серии вулканиты приаргунской серии характеризуются большими концентрациями калия и более низкой магнезиальностью.

Вулканогенно-осадочные отложения мулинской серии (J_{2-3}) распространены в Юго-Восточной части Забайкальского края в Кличкинском рудном районе. Они образуют небольшие по площади вулканические постройки (до 20 км²), состоящие из контрастных по составу лав – от кислых до основных. Абсарокит-шошонит-трахитовая ассоциация вулканитов мулинской серии (J_{2-3}) в сочетании с эссексит-сиенитовыми интрузиями акатуевского комплекса образуют единые вулканоплутонические структуры. С процессами их образования связано формирование Нойон-Тологойского и Акатуевского полиметаллических месторождений. Мулинская серия расчленена на залгатуйскую и кайлакскую свиты. В составе залгатуйской свиты преобладают вулканиты кислого и среднего составов, в составе кайлакской свиты – вулканиты среднего и основного составов. Осадочные и туфогенно-осадочные отложения в составе свит образуют прослойки мощностью до нескольких десятков метров. Мощность отложений мулинской серии достигает 400 м.

Джаргалантуйская свита (J_{2-3}) представлена преимущественно вулканитами кислого, реже среднего и основного составов. Общая мощность разреза составляет 400–700 м. Осадочные породы представлены в подчиненном количестве. Вулканиты свиты совместно с гранитоидами харалгинского комплекса (J_{2-3}) образуют крупные вулканоплутонические комплексы (до 200 км²) – Харалгинский, Тарбальджейский и др. Изотопный возраст вулканитов (К-Аг метод) составляет 150–180 млн лет [18].

В Восточном Забайкалье известно более 180 позднемезозойских тектонических впадин. Они расположены вдоль зон глубинных разломов, образуя грабены и грабен-синклинали длиной от 3 до 300 км, шириной от 1 до 30 км. Впадины, как правило, вытянуты в северо-восточном направлении и выполнены осадочными и вулканогенно-осадочными отложениями. С позднемезозойскими тектоническими впадинами связаны крупные месторождения бурого угля (Харанорское, Красночикойское и др.) и каменного – (Апсатское, Букакачинское); железа – (Березовское), цеолитов – (Шивыртуйское, Холинское).

Вулканиты рудных полей золоторудных месторождений

Мезозойские вулканиты рудных полей золоторудных месторождений пространственно приурочены к шовной зоне МОС [3, 20].

В рудных полях Балецкого, Апрельковского рудных узлов широко развиты вулканогенные образова-

ния шадаронской серии (J_{2-3}). В Балецком рудном узле отложения шадаронской серии отмечаются в пределах Балецкого, Андрушкинского и Верхне-Алиинского золоторудных месторождений, в Апрельковском рудном узле – на площади месторождения Погромное.

В Балецком рудном узле образование вулканитов шадаронской серии связано с процессами формирования Балецкой вулканоплутонической купольной структуры, имеющей зональное строение. В центре этой структуры расположены гранитные штоки шахтаминского комплекса (J_{2-3}), далее, по мере продвижения к периферии структуры, развиты субвулканические штоки монцонито-диоритов, гранодиоритов, даек диоритовых порфиритов того же комплекса. К этой зоне приурочены месторождения и рудопроявления золота. По периферии кольцевой структуры развиты вулканогенно-осадочные отложения шадаронской серии (J_{2-3}).

В пределах Балецкого рудного узла шадаронская серия подразделяется на три подсерии – нижнюю, среднюю и верхнюю. Отложения нижней подсерии представлены туфогенно-осадочными породами, песчаниками, алевролитами. В составе эффузивов отмечаются андезиты, андезибазальты, трахиандезибазальты и базальты. Эффузивы средней подсерии представлены трахиандезитами, андезито-дацитами, латитами. Эффузивы основного состава отмечаются реже. Туфогенно-осадочные отложения развиты в нижней и верхней частях разреза подсерии. Среди эффузивов верхней подсерии наиболее широко развиты базальтоиды, менее распространены эффузивы среднего и кислого составов. Туфогенно-осадочные отложения слагают маломощные прослойки. По минералогическим особенностям среди андезитов выделяются плагиоклазовые, амфиболовые, пироксеновые и амфибол-пироксеновые разновидности – это породы с пилотакситовой структурой основной массы. Все они характеризуются наличием порфировых включений. Размер вкрапленников колеблется от 0,5 до 3 мм. В составе вкрапленников отмечаются: андезин, роговая обманка, авгит. В амфиболовых разновидностях содержатся повышенные содержания роговой обманки, а в амфибол-пироксеновых разновидностях наряду с роговой обманкой развит пироксен. Дациты и андезидациты образуют редкие маломощные покровы мощностью 30–60 м. Порфировые вкрапленники в них сложены андезитом, биотитом, роговой обманкой, кварцем. В районе Андрушкинского месторождения основное золотое оруденение приурочено к зонам скарирования, развитым под экраном вулканитов шадаронской серии [21].

Вулканогенные образования шадаронской серии на площади месторождения Погромное отмечаются в разрозненных тектонических блоках на северо-западном фланге месторождения. Они представлены базальтами, андезитами, трахиандезитами, дацитами и риолитами. В основании разреза шадаронской серии развит горизонт конгломерато-брекчий. Изотопный возраст отложений шадаронской серии составляет от 148±3 до 173±10 млн лет [22].

В районе Талатуйского и Итакинского золоторудных месторождений отмечаются незначительные по площади выходы эффузивов. По данным геологосъемочных работ возраст эффузивов в районе Талатуйского месторождения соответствует средней–поздней юре, Итакинского месторождения – поздней юре.

Вулканиты рудных полей полиметаллических и оловополиметаллических месторождений

Среди полиметаллических и оловополиметаллических месторождений рассмотрим составы вулканогенных отложений, отмечаемых в рудных полях Нойон-Тологойского, Акатуевского, Ново-Широкинского и Шерловогорского месторождений.

В районах Нойон-Тологойского и Акатуевского месторождений широко представлены вулканиты мулинской серии (J_{2-3}). Они занимают небольшие площади – 1–20 км². Нойон-Тологойское полиметаллическое месторождение расположено в северо-западной оконечности Западно-Урулюнгуевской впадины, Акатуевское месторождение – на северном плече Александрово-Заводской рифтогенной впадины.

Вулканиты мулинской серии контрастны по своему составу (от кислых до основных) с содержанием прослоек пирокластики и осадочных пород. Мулинская серия подразделяется на залгатуйскую свиту (J_2) умеренно кислого и среднего состава вулканитов и кайласскую (J_{2-3}) свиту вулканитов преимущественно среднего состава. Вулканогенно-осадочные отложения мулинской серии представлены чередованием многочисленных потоков андезито-дацитов, андезитов, андезибазальтов и базальтов, перемежающихся с горизонтами лавобрекчий, туфолав и маломощными прослоями туфов, алевролитов, песчаников и конгломератов. Доминируют в составе эффузивной толщи андезибазальты массивной и миндалекаменной текстур, для которых характерен порфиновый облик при разнообразии структур основной массы (гиалопилитовая, пилотакситовая, интерсертальная, офитовая). Порфиновые вкрапленники (плаггиоклаз, пироксен) размером от 0,25 до 4,0 мм занимают до 30 % объема породы; в миндалекаменных разностях присутствуют миндалины (5–30 %) преимущественно кварц-карбонатного состава размером до 10–12 мм. В Нойон-Тологойском месторождении основное промышленное оруденение сосредоточено в мультисерийных погружениях, выполненное эффузивами залгатуйской свиты (J_{2-3}) [23]. Установлено, что Ar-Ar возраст амфиболов эффузивов кайласской свиты (J_{2-3}) района Акатуевского полиметаллического месторождения составляет $161 \pm 1,7$ млн лет [24].

Ново-Широкинский полиметаллическое месторождение приурочено к одноименной вулканоплутонической структуре. Широкинский рудный узел является единственным в Забайкалье, где известно промышленное золотополиметаллическое месторождение. В формировании Широкинской купольно-кольцевой структуры основную роль играли глубоко дифференцированные шошонит-латитовые и известково-щелочные магмы [25]. В центральной части оча-

гово-купольной структуры размещаются штоки магматических образований шахтаминского комплекса (граниты, гранодиориты), в периферийных частях располагаются эффузивные образования шадаронской серии. Эффузивные образования шадаронской серии (J_{2-3}) разделены на две толщи. Нижняя толща – существенно туфогенная, сложена туфопесчаниками, туфоалевролитами, туфобрекчиями, которые выше по разрезу сменяются покровами андезитов, андезибазальтов, их туфами и порфировыми разностями. Мощность толщи составляет 800–1000 м. Верхняя толща имеет однородный состав и представлена андезитами, андезибазальтами, кварцево-плаггиоклазовыми порфиритами с прослоями их туфов и лавобрекчий. Изотопный возраст вулканитов нижней толщи (K-Ar метод) составляет 175 ± 9 – 168 ± 7 млн лет, верхней толщи – 156 ± 6 – 140 ± 4 млн лет [19]. С покровами вулканитов тесно ассоциируют субвулканические тела диоритовых порфиритов шахтаминского комплекса.

В составе эффузивной толщи Широкинского рудного поля установлены амфибол-плаггиоклазовые, пироксен-плаггиоклазовые, плаггиоклазовые, андезитовые и андезибазальтовые порфириты с прослоями лаво- и туфобрекчий, туфов, туффитов и туфопесчаников. Северо-западный фланг месторождения сложен, преимущественно, амфибол-плаггиоклазовыми порфиритами, заключающими небольшие линзообразные прослои лавобрекчий и плаггиоклазовых андезитовых порфиритов, быстро выклинивающихся по падению. Центральная и восточная части месторождения заняты в основном пироксен-плаггиоклазовыми андезибазальтовыми порфиритами и их лавобрекчиями, часто чередующимися между собой. Породы нижней (туфогенно-осадочной) толщи вскрыты только в центральной части месторождения, на глубине. Представлены они песчаниками, туфопесчаниками и туфобрекчиями. Песчаники по простиранию быстро замещаются туфопесчаниками. Мощность прослоев песчаников 10–40 м. Преобладающая часть полиметаллического оруденения развита в вулканогенных образованиях, в меньшей мере – в терригенных осадочных отложениях и интрузиях шахтаминского комплекса.

Позднеюрские эффузивные образования (J_3) в районе Шерловогорского олово-полиметаллического месторождения отмечаются в небольших тектонических выходах (до 0,25 км²) вдоль западного борта Харанорской впадины. В разрезе позднеюрских осадочно-вулканогенных отложений наблюдаются туфы трахиандезитов, конгломераты, лавы трахиандезитов, трахиандезиобазальтов, аргиллиты. Трахиандезиты, трахиандезит-базальтовые порфириты имеют микрозернистую основную массу с вкрапленниками роговой обманки, амфиболов, размерами до 3 мм.

Петрогеохимические особенности, условия формирования вулканитов рудных полей

В средне-позднеюрское время с закрытием Монголо-Охотского океанического бассейна коллизионные обстановки сменяются постколлизионными.

Среди вулканитов золоторудных месторождений наибольшими концентрациями суммы РЗЭ ($\Sigma TR = 245,2-570,7$), значительной дифференциацией магматического очага ($Eu/Eu^* = 0,55-0,60$), повышенными содержаниями тяжелых РЗЭ [$(La/Yb)_n = 4,4-6,8$], наименьшей магнезиальностью ($Mg\# = 0,10-0,25$) и незначительными глубинами их образования ($Eu/Sm = 0,10-0,16$) характеризуются породы месторождения Погромное (табл. 1). Минимальными содержаниями суммы РЗЭ характеризуются вулканиты Балейского месторождения ($\Sigma TR = 11,1-173,1$), слабой дифференциацией магматического очага ($Eu/Eu^* = 0,87-0,93$) и существенной магнезиальностью ($Mg\# = 0,62-0,75$) характеризуются вулканиты Андрушкинского месторождения (табл. 1).

Значения геохимических характеристик вулканитов полиметаллических месторождений очень контрастны (табл. 2). Например, наибольшие значения суммы РЗЭ присущи вулканитам Нойон-Тологойского месторождения ($\Sigma TR = 190,63-197,07$), минимальные – ($\Sigma TR = 19,2-38,5$) вулканитам Шерловогорского месторождения (табл. 2). Эти данные указывают на то, что вулканиты рассматриваемых месторождений образованы из разноглубинных, в разной степени дифференцированных магматических очагов.

Геохимический состав вулканитов рудных полей золоторудных и полиметаллических месторождений характеризуется отличительными особенностями. Отмечаются следующие различные черты их геохимического состава:

1. Дискриминационная диаграмма DF_1-DF_2 вулканитов, развитых в шовной зоне МОС, указывает на их соответствие как островодужным, так и постколлизийным образованиям. Вулканиты, развитые на удалении от МОС, отвечают постколлизийным образованиям (рис. 2);

Эти данные указывают на то, что формирование вулканоплутонических образований в ЗСМОСП охватывает временные периоды островодужных и постколлизийных обстановок. При этом вблизи шовной зоны МОС вулканиты соответствуют как островодужным, так и постколлизийным обстановкам, на удалении от МОС – постколлизийным обстановкам (рис. 2).

2. На диаграмме K_2O-SiO_2 вулканиты полиметаллических месторождений соответствуют высококальциевым известково-щелочным и шощонитовым сериям золоторудных месторождений – низкокальциевым толеитовым и среднекальциевым известково-щелочным сериям (рис. 3, табл. 1, 2);

3. Вулканиты полиметаллических месторождений характеризуются более значительной степенью окисленности железа и меньшей степенью дифференциации магматических очагов (рис. 4). Значения степени окисленности железа (мера окислительных условий), соотношенные с кремнекислотностью пород в вулканитах золоторудных месторождений, варьируют от 0,19 до 0,68; в вулканитах полиметаллических месторождений – от 0,32 до 0,93 (табл. 1, 2).

4. Вулканиты золоторудных месторождений характеризуются повышенными содержаниями тяжелых РЗЭ. Отношение $(La/Yb)_n$ в вулканитах золоторудных месторождений колеблется от 4,4 до 18,2, в вулканитах полиметаллических месторождений – от 12,1 до 47,66 (табл. 1, 2).

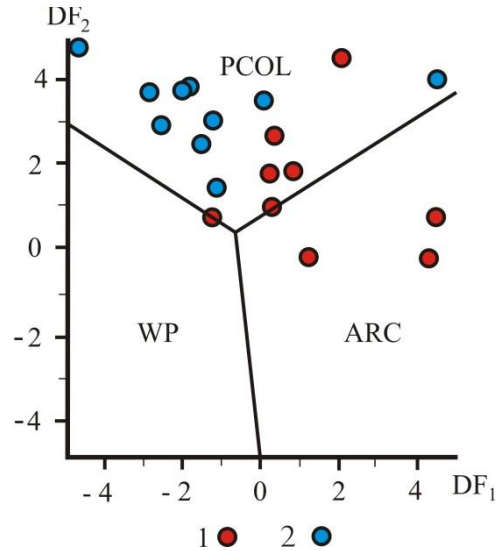


Рис. 2. Дискриминационная диаграмма DF_1-DF_2 [26] вулканитов среднего состава Забайкальского сегмента Монголо-Охотского складчатого пояса. Породы: PCOL – постколлизийные, WP – внутриплитные, ARC – островодужные. $DF_1 = -2,45605Ln(TiO_2/SiO_2) + 1,11985Ln(Al_2O_3/SiO_2) - 2,22475Ln(Fe_2O_3/SiO_2) + 2,48861Ln(FeO/SiO_2) - 0,212024Ln(MnO/SiO_2) - 0,06661Ln(MgO/SiO_2) + 1,29066Ln(CaO/SiO_2) - 0,28377Ln(Na_2O/SiO_2) - 0,40211Ln(K_2O/SiO_2) + 0,030635Ln(P_2O_5/SiO_2) - 11,43097347$; $DF_2 = -0,57759Ln(TiO_2/SiO_2) - 0,01121Ln(Al_2O_3/SiO_2) + 0,169125Ln(Fe_2O_3/SiO_2) - 1,99798Ln(FeO/SiO_2) - 1,72014Ln(MnO/SiO_2) + 0,305275Ln(MgO/SiO_2) + 0,816018Ln(CaO/SiO_2) - 1,791727Ln(Na_2O/SiO_2) + 0,871298Ln(K_2O/SiO_2) + 0,335479Ln(P_2O_5/SiO_2) - 12,20158596$. 1 – вулканиты фронтальной части вулканической дуги, 2 – вулканиты тыловой части вулканической дуги

Fig. 2. Discriminatory DF_1-DF_2 [26] diagram of vulcanites of the average composition of the Transbaikalian segment of the Mongolo-Okhotsk folded belt. Breeds: PCOL – post-collisional, WP – intraplate, ARC – island-arc. $DF_1 = -2,45605Ln(TiO_2/SiO_2) + 1,11985Ln(Al_2O_3/SiO_2) - 2,22475Ln(Fe_2O_3/SiO_2) + 2,48861Ln(FeO/SiO_2) - 0,212024Ln(MnO/SiO_2) - 0,06661Ln(MgO/SiO_2) + 1,29066Ln(CaO/SiO_2) - 0,28377Ln(Na_2O/SiO_2) - 0,40211Ln(K_2O/SiO_2) + 0,030635Ln(P_2O_5/SiO_2) - 11,43097347$; $DF_2 = -0,57759Ln(TiO_2/SiO_2) - 0,01121Ln(Al_2O_3/SiO_2) + 0,169125Ln(Fe_2O_3/SiO_2) - 1,99798Ln(FeO/SiO_2) - 1,72014Ln(MnO/SiO_2) + 0,305275Ln(MgO/SiO_2) + 0,816018Ln(CaO/SiO_2) - 1,791727Ln(Na_2O/SiO_2) + 0,871298Ln(K_2O/SiO_2) + 0,335479Ln(P_2O_5/SiO_2) - 12,20158596$. 1 – vulcanites of the frontal part of the volcanic arc, 2 – vulcanites of the rear part of the volcanic arc

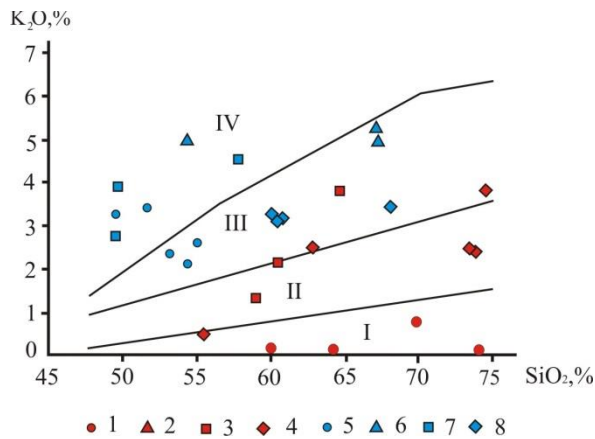


Рис. 3. Диаграмма K_2O %- SiO_2 % [27] вулканитов ЗСМОСП. Поля интрузивных серий на диаграмме: IV – шошонитовая, III – высококальцевая известково-щелочная, II – средне-кальцевая известково-щелочная, I – островодужная толеитовая. Эффузивы рудных полей месторождений: 1 – Балейского, 2 – Погромного, 3 – Верхне-Алиинского, 4 – Андрюшкинского, 5 – Ново-Широкинского, 6 – Нойон-Тологойского, 7 – Акатуевского, 8 – Шерловогорского

Fig. 3. K_2O %- SiO_2 % [27] diagram of the volcanic rocks of the Trans-Baikal segment of the Mongol-Okhotsk fold belt. Fields of intrusive series on the diagram: IV – Shoshonitic, III – high potassium calc-alkaline, II – medium potassium calc-alkaline, I – island arc tholeiitic. Effusion of ore fields deposits: 1 – Baleisky, 2 – Pogromnoe, 3 – Verkhne-Aliinskoe, 4 – Andryushkinsky, 5 – Novo-Shirokinskoe, 6 – Noyon-Tologoysky, 7 – Akatuevsky, 8 – Sherlovogorsky

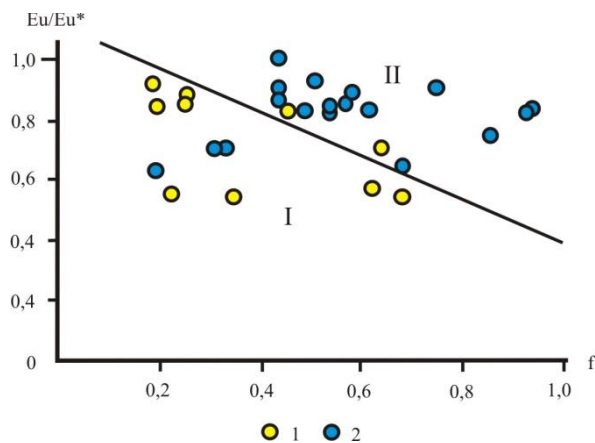


Рис. 4. Диаграмма $f-Eu/Eu^*$ [28, 29]. I – поля значений вулканитов золоторудных месторождений, II – поля значений вулканитов полиметаллических месторождений; 1 – значения вулканитов золоторудных месторождений; 2 – значения вулканитов полиметаллических месторождений. $f = (Fe_2O_3/FeO + Fe_2O_3) + 0,38 - SiO_2/200$ [29]

Fig. 4. $f-Eu/Eu^*$ diagram [28, 29]. I – the value field of volcanic rocks of gold deposits, II – the value field of volcanic rocks of polymetallic deposits; 1 – the values of volcanic rocks of gold deposits; 2 – the values of volcanic rocks of polymetallic deposits. $f = (Fe_2O_3/FeO + Fe_2O_3) + 0,38 - SiO_2/200$ [29]

Вулканиты мезозойских золоторудных и полиметаллических месторождений характеризуются разными глубинами генерации магматических очагов (рис. 5).

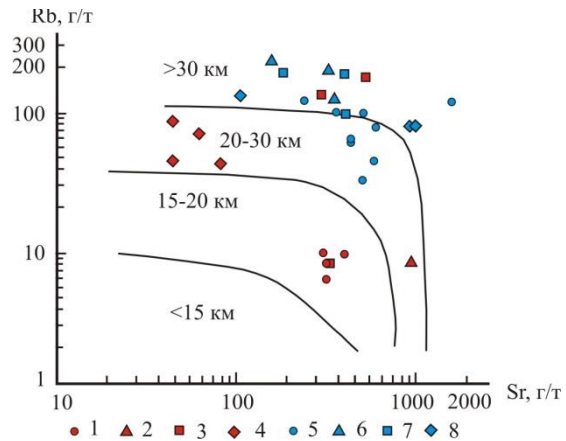


Рис. 5. Диаграмма $Rb-Sr$ [30] вулканитов рудных полей мезозойских месторождений Восточного Забайкалья. Сплошные линии – границы глубин генерации магм. Условные обозначения на рис. 3

Fig. 5. $Rb-Sr$ diagram [30] of volcanites from the ore fields of the Mesozoic deposits of Eastern Transbaikalia. Solid lines – the boundaries of magma generation depths. Symbols are in Fig. 3

Магматические очаги эффузивов Балейского месторождения находились на глубинах 15–20 км, эффузивов Андрюшкинского и Погромного месторождений – в 20–30 км, эффузивов Нойон-Тологойского, Акатуевского и Шерловогорского месторождений – более 30 км.

Приведенные выше данные показывают, что модель петрохимической зональности ЗСМОСП соответствует таковой островодужного вулканизма. Ширина вулканических поясов зависит от угла падения субдицирующей плиты. Характерной особенностью магматизма субдукционных зон является латеральная магматическая зональность. Она выражена в смене по мере удаления от глубоководного желоба толеитовой серии на известково-щелочную и далее, в тыловой зоне вулканического пояса, – на шошонитовую серию. Такая же зональность типична для ЗСМОСП. В этом же направлении возрастают концентрации таких некогерентных элементов, как K, Rb, Li, Ba, Sr, Be, U, Th, La, Ce, и величин отношений Rb/Sr , La/Yb , Sr/Ce , Th/U , Zr/Y . Выявлено, что в вулканических дугах зон субдукции по мере удаления от глубоководного желоба медно-порфировое оруденение сменяется полиметаллическим и далее оловянным и вольфрамовым. Наличие поперечной геохимической зональности объясняется увеличением глубин залегания зоны Бенъюфа, которая увеличивается по мере удаления от глубоководных желобов [5].

Различия в ассоциациях и составе породообразующих минералов фронтальной и тыловой зон вулканических поясов связаны с различиями в химическом составе расплавов и с разными термодинамическими условиями их кристаллизации [5].

Таблица 1. Содержание петрогенных компонентов (%) редких, рудных и редкоземельных элементов в эффузивах рудных полей золоторудных месторождений Восточного Забайкалья (г/т)

Table 1. Content of petrogenic components (%) of rare, ore and rare-earth elements in effusions of ore fields gold ore deposits of Eastern Transbaikalia (g/t)

№ проб Sample no.	491	491-1	674-1	674-3	675	812	813	817	723	723-1	723-2	723-3	313	314	314-1	370	371	374
1	2	3	4	5	6	7	8	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
SiO ₂	55,30	62,80	58,20	64,50	60,40	54,90	73,40	56,40	73,90	74,80	73,70	73,40	56,10	62,20	63,00	63,00	66,10	65,5
TiO ₂	0,63	0,77	0,80	0,92	0,75	0,60	0,75	0,40	0,22	0,24	0,24	0,29	0,81	0,52	0,53	0,19	0,57	0,46
Al ₂ O ₃	13,70	13,60	14,60	16,90	14,80	19,80	12,40	19,10	13,00	10,30	11,30	12,50	14,30	14,50	14,60	15,40	14,20	13,80
Fe ₂ O ₃	0,48	0,94	2,42	0,75	1,10	5,33	1,84	4,67	0,92	2,25	2,45	0,65	2,27	2,01	1,77	5,94	5,76	6,23
FeO	5,11	4,56	4,25	5,07	5,27	3,94	1,08	4,19	2,07	1,41	1,30	2,44	5,04	2,80	2,56	0,87	1,00	1,20
MnO	0,15	0,12	0,14	0,11	0,16	0,02	0,01	0,02	0,12	0,05	0,06	0,12	0,11	0,11	0,10	0,01	0,01	0,01
MgO	8,86	4,53	5,96	1,96	5,96	4,02	3,51	4,01	0,13	0,16	0,12	0,54	6,66	3,06	2,75	4,52	4,02	3,72
CaO	10,00	5,63	5,41	2,11	3,48	1,40	0,83	1,39	0,66	0,32	0,29	1,33	5,49	4,03	4,04	0,55	0,71	0,54
Na ₂ O	3,10	3,14	3,50	2,37	4,09	0,64	0,35	0,67	4,47	3,38	4,58	4,28	3,21	3,42	3,33	0,62	0,71	0,70
K ₂ O	0,44	2,66	1,23	3,93	2,13	0,01	0,1	0,01	2,45	3,80	2,41	1,95	2,35	3,28	3,59	0,10	0,02	0,05
K ₂ O/Na ₂ O	0,14	0,85	0,35	1,66	0,52	0,02	0,03	0,01	0,55	1,12	0,53	0,45	0,73	0,96	1,08	0,16	0,03	0,07
P ₂ O ₅	0,24	0,29	0,31	0,22	0,25	0,10	0,04	0,08	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,23	0,14	0,14	0,01	0,17	0,12
ppp	1,51	1,25	2,68	1,36	2,03	2,20	1,68	2,18	1,93	2,62	2,86	1,89	3,02	3,35	3,02	1,92	1,75	1,07
Σ	99,52	100,3	99,50	100,2	100,4	92,96	95,90	93,12	99,87	99,33	99,33	99,39	99,39	99,42	99,43	93,12	95,02	94,40
Rb	8	50	126	250	164	8	10	6	44	68	39	39	110	84	83	5,6	2,3	3
Sr	920	600	320	6	580	366	424	342	78	68	47	86	503	519	525	296	257	217
Zr	155	156	300	160	340	162	268	123	476	700	706	379	144	145	155	40	177	185
Nb	6	5,4	11	7,3	12,2	4	16	–	9,2	14,9	10,4	10,7	10	6,6	6,8	3	7	4,6
Sb	4,8	4,6	3,8	33	2,8	5,4	14,3	1,9	–	374	100	1,6	27	7,0	2,5	13	5	9,6
Ba	233	845	810	460	1020	25	88	11	625	817	597	554	792	1035	1134	19	17	–
Th	–	–	–	–	–	8,0	42,0	6,0	9,0	10,0	8,8	4,8	9,0	8,2	8,5	15	13	9,2
1	2	3	4	5	6	7	8	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
La	24,1	31,3	28,6	51,0	25,2	8,7	36,1	3,5	51,0	67,4	73,1	35,9	39,3	30,1	30,6	2,37	4,86	4,83
Ce	48,6	69,0	64,2	112,0	55,2	13,4	72,0	4,4	113,0	153,0	168,0	78,7	80,2	60,1	60,9	4,87	9,19	9,32
Pr	5,6	8,6	7,35	12,7	5,9	<2	6,6	<2	15,0	20,8	22,8	10,1	9,10	5,90	5,86	0,50	1,00	1,00
Nd	24,3	34,6	29,25	46,9	24,7	6,6	26,5	0,2	61,0	87,8	95,7	42,0	34,4	19,4	20,3	1,53	4,45	3,91
Sm	5,2	7,0	5,8	8,55	4,7	1,9	4,84	<1	15,3	21,6	23,6	9,61	7,87	4,75	4,89	1,22	0,80	0,74
Eu	1,3	1,57	1,24	1,96	1,07	0,30	0,91	0,15	2,46	3,79	4,09	1,51	1,80	1,06	1,08	0,07	0,25	0,18
Gd	3,5	4,4	3,6	5,75	2,9	1,6	3,2	<1	13,0	19,1	20,4	7,37	5,20	3,66	3,53	0,85	1,12	0,75
Tb	<0,5	0,65	0,59	0,84	0,40	<0,5	0,51	<0,5	2,51	3,95	4,38	1,46	0,70	0,52	0,49	0,30	0,20	0,22
Dy	2,4	3,2	2,65	4,3	2,2	1,1	2,8	<1	12,7	19,1	19,0	7,01	3,50	2,65	2,78	0,25	1,06	0,85
Ho	<0,5	0,64	0,51	0,85	0,41	<0,5	0,6	<0,5	2,88	4,14	4,16	1,58	0,76	0,60	0,54	0,06	0,26	0,18
Er	1,15	1,5	1,35	2,35	1,1	<0,5	1,7	<0,5	8,06	11,4	11,6	4,31	1,89	1,57	1,56	0,30	0,57	0,59
Tm	<,3	<0,3	<0,3	0,33	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	1,20	1,74	1,73	0,60	0,25	0,23	0,23	0,10	0,09	0,10
Yb	1,0	1,4	1,1	2,2	0,96	0,57	1,45	0,36	7,87	10,6	10,6	3,68	1,45	1,51	1,55	0,43	0,80	0,92
Lu	0,15	0,19	0,20	0,36	0,15	<0,15	0,19	<0,15	1,21	1,58	1,57	0,54	0,22	0,26	0,24	0,11	0,14	0,15
Y	12,4	16,1	12,9	23,4	12,1	5,0	15,7	2,7	78,4	111,0	110,0	40,8	16,8	14,3	14,5	2,34	7,32	6,70
ΣTR	129,7	180,2	159,3	273,5	137,0	39,2	173,1	11,1	385,6	537,0	570,7	245,2	186,6	131,3	134,5	15,3	32,1	30,4
Eu/Eu*	0,93	0,87	0,83	0,85	0,89	0,53	0,71	–	0,53	0,57	0,60	0,55	0,86	0,78	0,79	0,21	0,81	0,74
Eu/Sm	0,25	0,22	0,21	0,23	0,23	0,16	0,19	–	0,16	0,17	0,17	0,10	0,23	0,22	0,22	0,05	0,31	0,24
Rb/Sr	0,01	0,08	0,39	41,67	0,28	0,02	0,03	0,02	0,56	1,00	0,83	0,45	0,22	0,16	0,16	0,02	0,01	0,01
Mg#	0,75	0,62	0,68	0,40	0,65	0,54	0,78	0,54	0,10	0,13	0,10	0,25	0,67	0,61	0,60	0,73	0,70	0,66
K ₂ O/Na ₂ O	0,14	0,85	0,35	1,66	0,52	0,02	0,03	0,01	0,55	1,12	0,53	0,45	0,73	0,96	1,08	0,16	0,03	0,07
f	0,19	0,24	0,45	0,19	0,25	0,68	0,64	0,63	0,34	0,62	0,66	0,22	0,41	0,48	0,48	0,89	0,90	0,89

Примечание. Эффузивы: 491, 491-1 – Андриюшкинского месторождения; 674-1, 674-3, 675 – Верхне-Алиинского месторождения; 812, 813, 815, 817 – Балейского месторождения; 723, 723-1, 723-2, 723-3 – месторождения Погромное; 313, 314, 314-1 – Итакинского месторождения; 370, 371, 374 – Талатуйского месторождения.

$Mg\# = MgO / (MgO + FeO + 0,85Fe_2O_3)$ в молекулярных количествах, $Eu/Eu^* = Eu_n / [Sm_n \times Gd_n]^{1/2}$, $f = (Fe_2O_3 / FeO + Fe_2O_3) + 0,38 - SiO_2 / 200$ [28], Прочерк – нет данных.

Note. Effusives: 491, 491-1 – Andryushkinsky deposit; 674-1, 674-3, 675 – Verkhne-Aliinsky deposit; 812, 813, 815, 817 – Baleisky field; 723, 723-1, 723-2, 723-3 – Pogromnoe deposits, Itakinskigiy deposit; 370, 371, 374 – Talatuyisky deposit. $Mg\# = MgO / (MgO + FeO + 0,85Fe_2O_3)$ in molecular amounts, $Eu/Eu^* = Eu_n / [Sm_n \times Gd_n]^{1/2}$, $f = (Fe_2O_3 / FeO + Fe_2O_3) + 0,38 - SiO_2 / 200$ [28], dash – no data.

Таблица 2. Содержание петрогенных компонентов (%) редких, рудных и редкоземельных элементов в эффузивах рудных полей полиметаллических месторождений Восточного Забайкалья (g/t)

Table 2. Content of petrogenic components (%) of rare, ore and rare-earth elements in effusions of ore fields polymetallic deposits of Eastern Transbaikalia (g/t)

№ проб Samples no.	126	130	150	161	164	165	167	168	169	835	836	837	60	62	63	298	298-1	299	299-1
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
SiO ₂	51,7	63,2	49,6	55,0	53,3	54,5	55,5	55,10	49,30	67,10	67,20	66,40	49,70	49,30	57,90	60,60	60,40	60,00	68,10
TiO ₂	0,68	0,36	0,81	0,74	0,72	0,73	0,70	0,70	0,68	0,44	0,40	0,39	0,70	0,71	0,74	0,85	0,86	0,86	0,61
Al ₂ O ₃	12,2	13,3	11,4	14,5	14,5	14,2	14,70	14,70	14,20	15,90	16,40	15,70	10,60	10,70	12,90	17,10	17,30	17,20	14,90
Fe ₂ O ₃	3,24	1,67	3,00	2,23	2,20	2,32	2,69	2,94	3,51	1,69	2,74	2,35	1,13	0,32	0,27	1,92	2,54	2,16	1,33
FeO	2,54	2,12	1,94	4,75	5,00	4,86	3,50	3,61	4,40	0,43	0,35	0,31	5,59	6,19	4,29	2,85	2,18	2,59	3,37
MnO	0,11	0,33	0,53	0,14	0,12	0,13	0,09	0,10	0,13	0,06	0,03	0,09	0,30	0,31	0,12	0,08	0,08	0,08	0,08
MgO	5,51	1,57	7,33	7,08	6,22	6,74	5,60	5,67	7,93	1,07	0,40	0,65	9,05	8,66	5,91	2,34	2,31	2,33	1,33
CaO	6,38	2,26	4,76	7,78	8,36	7,99	6,73	6,68	4,20	0,52	0,64	2,45	14,97	17,56	10,55	4,45	4,55	4,68	1,04
Na ₂ O	2,25	1,04	0,28	3,24	3,46	3,50	2,85	2,88	1,93	1,38	3,41	2,63	0,66	0,80	0,71	4,06	4,12	4,43	3,07
K ₂ O	3,45	8,28	3,22	2,67	2,37	2,08	2,64	2,61	2,76	5,36	5,00	5,06	3,89	2,75	4,49	3,05	3,15	3,30	3,50
P ₂ O ₅	0,22	0,12	0,32	0,20	0,20	0,21	0,19	0,19	0,17	0,22	0,19	0,19	0,16	0,16	0,17	0,32	0,32	0,32	0,14
ППП	10,76	5,22	13,44	1,35	3,28	2,66	4,35	4,50	10,31	2,35	2,74	3,79	2,60	2,25	1,48	1,98	1,96	1,93	2,09
Σ	99,14	99,47	96,65	99,68	99,73	99,92	99,53	99,68	99,52	97,52	99,50	100,02	99,35	99,71	99,53	99,60	99,77	99,88	99,56
Rb	100	271	109	75	46	32	67	65	114	248	161	188	166	100	170	76	77	78	121
Sr	571	390	1738	665	627	545	475	474	266	165	390	360	423	447	189	955	1000	945	105
Zr	133	120	157	135	135	143	144	145	137	205	200	210	155	152	175	192	196	190	189
Nb	8,7	4,5	7,0	6,2	7,2	8,1	7,0	6,8	6,6	10	9	9	16	16	14	9,5	9,4	10	10
Sb	11	57	291	13	–	–	–	–	7	60	150	180	–	–	–	–	1,2	2,9	10,4
Ba	578	2260	66	1457	595	818	590	598	723	905	900	1030	1564	988	1291	1135	1171	1113	560
Th	10,0	5,6	8,4	8,0	6,1	8,7	8,7	7,9	6,5	16,0	24,0	23,0	25,0	25,0	24,0	11,0	9,6	8,6	10,0
U	3,6	2,6	3,5	2,9	3,1	3,1	2,6	2,7	2,5	–	–	–	5,0	3,3	0,7	2,8	2,4	1,1	1,5
La	30,2	17,8	28,4	24,9	22,3	27,2	24,6	25,8	26,2	46,4	50,1	47,8	25,3	39,3	54,8	38,5	39,1	39,7	35,8
Ce	58,6	32,8	55,9	48,4	46,3	52,2	50,0	48,6	49,1	84,0	87,5	84,5	62,5	82,9	107,0	73,8	75,2	75,3	72,6
Pr	7,3	3,85	6,5	5,6	5,7	5,9	6,04	5,8	5,6	7,8	7,9	7,7	6,20	7,60	9,70	8,01	8,47	8,70	8,09
Nd	26,8	14,7	28,7	23,1	21,4	25,1	24,0	23,3	23,4	30,4	30,1	29,5	31,5	35,6	38,2	39,2	39,2	38,7	36,0
Sm	4,31	2,63	5,15	4,0	3,4	4,5	4,6	4,3	4,5	5,5	5,4	5,4	7,30	7,70	7,10	7,98	7,99	8,14	8,22
Eu	1,26	0,71	1,4	1,16	1,14	1,25	1,18	1,14	1,17	1,02	1,05	1,09	1,49	1,40	1,1	1,75	1,74	1,76	1,29
Gd	4,0	2,0	4,3	3,9	3,6	4,3	4,0	3,8	4,1	3,1	2,8	3,0	6,1	6,3	4,3	5,12	5,18	5,09	6,11
Tb	0,51	0,39	0,73	0,70	0,45	0,56	0,66	0,60	0,65	<0,5	<0,5	<0,5	0,97	1,0	0,59	1,05	1,00	1,00	1,29
Dy	2,96	1,38	2,9	3,0	3,0	3,06	3,2	3,07	2,9	2,1	1,95	2,0	5,80	5,85	2,60	3,60	3,70	3,75	5,98
Ho	0,51	0,25	0,44	0,54	0,55	0,50	0,62	0,55	0,47	<0,5	<0,5	<0,5	1,20	1,20	0,50	0,77	0,73	0,82	1,42
Er	1,4	0,70	1,2	1,45	1,5	1,4	1,6	1,5	1,29	0,8	0,8	0,78	3,90	3,80	1,30	1,92	1,93	2,16	3,98
Tm	0,27	0,15	0,19	9,23	0,32	0,24	0,30	0,26	0,19	–	–	–	0,58	0,54	<0,3	0,24	0,22	0,29	0,68
Yb	1,14	0,66	1,0	1,3	1,28	1,3	1,48	1,4	1,14	0,71	0,73	0,72	3,5	3,4	1,1	1,55	1,54	1,71	3,93
Lu	0,14	0,07	0,09	0,14	0,15	0,16	0,17	0,15	0,14	<0,15	<0,15	<0,15	0,34	0,39	<0,15	0,24	0,24	0,28	0,62
Y	15,4	7,5	14,5	16,6	15,4	16,5	18,0	17,3	16,0	8,8	8,7	9,6	36,3	38,8	17,2	19,2	19,5	20,5	38,5
ΣPЗЭ	154,8	85,6	151,4	144,0	126,5	144,2	140,5	137,6	136,9	190,6	197,07	192,09	193,0	235,8	245,5	202,9	205,7	207,9	224,5
Eu/Eu*	0,65	0,94	0,91	0,90	1,00	0,87	0,84	0,86	0,83	0,76	0,82	0,83	0,83	0,83	0,70	0,83	0,83	0,70	0,83
Eu/Sm	0,29	0,27	0,27	0,29	0,33	0,28	0,26	0,26	0,26	0,19	0,19	0,20	0,22	0,22	0,16	0,22	0,22	0,16	0,22
Rb/Sr	0,17	0,69	0,06	0,11	0,07	0,06	0,14	0,14	0,43	1,50	0,41	0,52	0,10	0,08	0,38	0,10	0,08	0,38	0,10
Mg#	0,75	0,75	0,69	0,73	0,71	0,72	0,69	0,68	0,71	0,64	0,53	0,50	0,38	0,38	0,56	0,38	0,38	0,56	0,38
Na ₂ O/K ₂ O	0,65	0,12	0,08	1,21	1,46	1,68	1,07	1,10	0,70	0,26	0,68	0,52	1,31	1,34	0,88	1,31	1,34	0,88	1,31
f	0,68	0,50	0,74	0,43	0,43	0,43	0,53	0,56	0,57	0,85	0,92	0,93	0,61	0,53	0,32	0,61	0,53	0,32	0,61

Примечание. Эффузивы: 126, 130, 150, 161, 164, 165, 167, 168, 169 – Ново-Широкинского месторождения; 835, 836, 837 – Нойон-Тологойского месторождения; 60, 62, 63 – Акатуевского месторождения; 298, 298-1, 299, 299-1 – Шерловогорского месторождения.

Note. Effusives: 126, 130, 150, 161, 164, 165, 167, 168, 169 – Novo-Shirokinsky field; 835, 836, 837 – Noyon-Tologoysky field; 60, 62, 63 – Akatuevsky field; 298, 298-1, 299, 299-1 – Sherlovogorsky field.

Заключение

Таким образом, в Восточном Забайкалье в средне-позднеюрский период при коллизионных и постколлизионных процессах с сопутствующей вулканоплутонической деятельностью происходило формирование мезозойских вулканических образований. Анализ геохимического состава вулканических образований указывает на наличие поперечной геохимической зональности. От фронтальной зоны мезозойской вулканической дуги Забайкальского сегмента Монголо-Охотской сугуры к тыловым ее частям отмечается увеличение концентраций K, Ba, Rb, Sr, Sb, Ce, суммы редкоземельных элементов, отношений Rb/Sr, K/Na. Одновременно с этим увеличиваются глубины генерации магм вулканитов. Аналогичная зональность

вулканических образований характерна для Курильской островной дуги. Возникновение поперечной геохимической зональности и увеличение глубин генерации магм связывается с увеличением глубин погружения субдуцируемой плиты. Установлено, что вулканиты полиметаллических месторождений относительно вулканитов золоторудных месторождений характеризуются более значительной степенью окисленности железа и меньшей степенью дифференциации магматических очагов. Выявлена пространственная приуроченность золоторудных месторождений к фронтальной части мезозойской вулканической дуги, полиметаллических и оловополиметаллических месторождений – к тыловым ее частям.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Интерпретация геохимических данных / под ред. Е.В. Склярова. – М.: Интермет Инжиниринг, 2001. – 288 с.
2. Винокуров С.Ф. Европейские аномалии в рудных месторождениях и их геохимическое значение // Доклады Академии Наук. – 1996. – Т. 346. – № 6. – С. 792–795.
3. Геодинамика западной части Монголо-Охотского пояса и тектонические позиции рудных проявлений золота в Забайкалье / Ю.А. Зорин, В.Г. Беличенко, И.Г. Рутштейн, Л.Д. Зорина, А.М. Спиридонов // Геология и геофизика. – 1998. – Т. 39. – № 11. – С. 104–112.
4. Volunetz O.N. Geochemical types, petrology and genesis of late Cenozoic volcanic rocks from the Kurile-Kamchatka island-arc system // International Geology Review. – 1994. – V. 36. – P. 373–405.
5. Цуканов Н.В. Позднемеловой-эоценовый вулканизм Кроноцкой палеодуги (Камчатка) // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. – 2018. – № 2. – Вып. № 38. – С. 5–17.
6. Rear-arc vs. arc-front volcanoes in the Katmai reach of the Alaska Peninsula: a critical appraisal of across-arc compositional variation / W. Hildreth, J. Fierstein, D.F. Siems, J.R. Budahn, J. Ruiz // Contributions to Mineralogy and Petrology. – 2004. – V. 147. – P. 243–275.
7. Bindeman I.N., Bailey J.C. Trace elements in anorthite megacrysts from the Kurile Island Arc: a window to across arc geochemical variations in magma compositions // Earth and Planetary Science Letters. – 1999. – V. 69. – P. 209–226.
8. Kimura J.-I., Yoshida T. Contributions of slab fluid, mantle wedge and crust to the origin of Quaternary lavas in the NE Japan arc // Journal of Petrology. – 2006. – V. 47. – P. 2185–2232.
9. Ishikawa T., Tera F. Source, composition and distribution of the fluid in the Kurile mantle wedge: Constraints from across-arc variations of Br/Nb and B isotopes // Earth and Planetary Science Letters. – 1997. – V. 152. – P. 123–138.
10. Bailey J.C. Role of subducted sediments in the genesis of Kuril-Kamchatka island arc basalts: Sr isotopic and elemental evidence // Geochemical Journal. – 1996. – V. 30. – P. 289–321.
11. Bailey J.C., Frolova T.I., Burikova I.A. Mineralogy, geochemistry and petrogenesis of Kurile island-arc basalts // Contributions to Mineralogy and Petrology. – 1989. – V. 102. – P. 265–280.
12. Stern R.J. Subduction initiation: spontaneous and induced // Earth and Planetary Letters. 2004. – V. 226. – P. 275–292.
13. Drastic shift in lava geochemistry in the volcanic-front to rear-arc region of the Southern Kamchatka subduction zone: evidence for the transition from slab surface / S. Duggen, M. Portnyagin, J. Baker, D. Ulfbeck, K. Hoernle, D. Garbe-Schönberg, N. Grassineau // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2007. – V. 71. – P. 452–480.
14. Defant M.J., Jackson T.E., Drummond M.S. The geochemistry of young volcanism throughout western Panama and southeastern Costa Rica: an overview // Journal of the Geological Society (London). – 1992. – V. 149. – P. 569–579.
15. Generation of silicic melts in the early Izu-Bonin arc recorded by detrital zircons in proximal arc volcanoclastic rocks from the Philippine Sea / A.P. Barth, K. Tani, S. Meffre, J.L. Wooden, M.A. Coble, J.L. Wooden, R.J. Arculus, O. Ishizuka, J.T. Shukle // Geochemistry, Geophysics, Geosystems. – 2017. – V. 18. – P. 3576–3591.
16. Вулканогенные пояса окраинно-морской литосферы северо-востока России и их рудоносность / А.А. Сидоров, А.В. Волков, А.Д. Чехов, Н.Е. Савва, В.Ю. Алексеев, К.В. Уютнов // Вулканология и сейсмология. – 2011. – № 6. – С. 21–35.
17. Галямов А.Л., Волков А.В., Сидоров А.А. Пространственные соотношения золоторудных месторождений и мелового гранитоидного магматизма Чукотки // Доклады Академии Наук. – 2018. – Т. 482. – № 4. – С. 421–425.
18. Объяснительная записка к геологической карте масштаба 1:500000. – Чита, ГГУП «Читагеолсъемка», 1997. – 239 с.
19. Зорина Л.Д., Санин Б.П. Петрохимия и геохимические особенности Широкинского вулканоплутонического комплекса (Восточное Забайкалье) // Геохимия. – 1980. – № 2. – С. 217–225.
20. Семинский Ж.В. Рудные пояса Байкало-Забайкальского региона. Ч. II // Известия Сибирского отделения РАН. Геология, поиски и разведка полезных ископаемых. 2018. – Т. 41. – № 2. – С. 9–28.
21. Абрамов Б.Н. Андрушкинское золоторудное месторождение: геохимические особенности пород и руд (Восточное Забайкалье) // Руды и металлы. – 2016. – № 3. – С. 15–22.
22. Ступак Ф.М., Кудряшова В.А., Лебедев В.А. О юрском вулканизме и вулканах Шадаронской впадины Юго-Восточного Забайкалья // Вулканология и сейсмология. – 2016. – № 2. – С. 18–31.
23. Абрамов Б.Н. Нойон-Тологойское полиметаллическое месторождение: петрогеохимические особенности состава пород и руд // Геология и геофизика. 2017. – Т. 58. – № 2. – С. 215–230.
24. Кхлиф Н., Сасим С.А., Андреева Ю.С. Вещественные особенности и петрогенезис вулканитов кайласской и тургинской свит Александрово-Заводской рифтогенной впадины Юго-Восточного Забайкалья // Известия Иркутского государственного университета. Серия: Науки о Земле. – 2017. – Т. 18. – С. 108–129.
25. Широкинский рудный узел (Восточное Забайкалье): условия образования, геохимия пород и руд, связь с магматизмом / Б.Н. Абрамов, Ю.А. Калинин, К.Р. Ковалев, В.Ф. Посохов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2017. – Т. – 328. – № 6. – С. 6–17.
26. Великославинский С.Д., Крылов Д.П. Геодинамическая типизация магматических пород среднего состава по геохимическим данным // Петрология. – 2015. – Т. 23. – № 5. – С. 451–458.
27. Peccerillo R., Taylor S.R. Geochemistry of Eocene calc-alkaline volcanic rocks from the Kastamonu area, northern Turkey // Contributions to Mineralogy and Petrology. – 1976. – V. 58. – P. 63–81.
28. Меркулова Т.В., Мишин Л.Ф. Окислительно-восстановительные процессы в мезозойско-кайнозойских вулканоплутонических системах и их роль в формировании региональных гравитаци-

- онных и магнитных аномалиях Дальнего Востока // Тихоокеанская геология. – 2015. – Т. 34. – № 6. – С. 112–124.
29. Мишин Л.Ф., Романовский Н.П. Окислительно-восстановительные обстановки формирования и металлогеническая специализация рудно-магматических систем юга Дальнего Востока // Тихоокеанская геология. – 1992. – № 6. – С. 31–42.
30. Вулканизм Южного Урала / И.В. Серавкин, А.М. Косарев, Л.И. Салихов, С.Е. Знаменский, З.И. Родичев, М.В. Рыкус. – М.: Наука, 1990. – 197 с.

Поступила 22.02.2020 г.

Информация об авторах

Абрамов Б.Н., доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории геохимии и рудогенеза Института природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН.

UDC 559.424 (571.55)

ON TRANSVERSE PETROGEOCHEMICAL ZONALITY OF MESOZOIC VOLCANITES IN THE ORE FIELDS OF THE TRANSBAIKALIAN SEGMENT OF THE MONGOLO-OKHOTSK FOLD BELT

Bair N. Abramov,
b_abramov@mail.ru

Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology, SB RAS,
16a, PO box 1032, Nedorezov street, Chita, 672014, Russia.

The relevance of the work is caused by the need to study the regularities of mineralization formation in the Transbaikalian segment of the Mongol–Okhotsk fold belt.

The aim of the work is to establish the conditions of formation, to identify the presence of transverse geochemical zonation in the Mesozoic volcanic arc of the Transbaikalian segment of the Mongol–Okhotsk fold belt.

Methods. The elemental composition of the rock was determined by the X-ray fluorescence method (GIN SB RAS, Ulan-Ude). Concentrations of rare-earth elements were determined by the method of sorption-atomic emission analysis with inductive-plasma (GIN SB RAS, Ulan-Ude). Silicate analysis was performed by the standard method of «wet chemistry» (GIN SB RAS, Ulan-Ude).

Results. The author has established the transverse geochemical zonation of the Mesozoic volcanites of the Transbaikalian segment of the Mongol–Okhotsk folded belt, expressed in increasing concentrations from the frontal part of the volcanic arc of the Mongol–Okhotsk folded belt to its rear parts concentrations of K, Rb, Sr, Zr, Sb, Ba, Th, U, Ce relations K/Na , Th/U , Rb/Sr , ΣTR . The spatial confinement of gold deposits to the frontal part of the Mesozoic volcanic arc, polymetallic and tin-polymetallic deposits to its rear parts is noted. Volcanites of polymetallic deposits are characterized by a higher degree of iron differentiation and a low degree of differentiation of magma chambers. Iron acid (a measure of oxidation states), the ratio to silicic acid rocks in the volcanites of gold ore deposits, varies from 0,19 to 0,90 (the average value is 0,53), in volcanites of polymetallic deposits – from 0,32 to 0,93 (average – 0,58). Such a pattern is typical for volcanics of island arcs of the continent-ocean transition zones. It was revealed that as the distance from the frontal part of the volcanic arc increases, the depths of magma generation of volcanic rocks of the Transbaikalian segment of the Mongol–Okhotsk folded belt increase. Such a pattern is characteristic to the Kuril-Kamchatka island arc. This is explained by increase in the depths of the magma generation zone with increasing distance from the frontal part of the subduction zone. The depths of magma generation in volcanic gold deposits, according to Rb-Sr ratios, are 15–20 km or more, and polymetallic and tin-polymetallic deposits are 20–30 km or more.

Key words:

Volcanites of the Transbaikalian segment of the Mongol–Okhotsk fold belt, transverse geochemical zonation, gold and polymetallic deposits, magma generation depths, Eastern Transbaikalia.

REFERENCES

1. *Interpretatsiya geokhimicheskikh dannyykh* [Interpretation of geochemical data]. Ed. by E. V. Sklyarov. Moscow, Internet Engineering Publ., 2001. 288 p.
2. Vinokurov S.F. Evropeevye anomalii v rudnykh mestorozhdeniyakh i ikh geokhimicheskoe znachenie [Europium anomalies in ore deposits and their geochemical significance]. *Doklady Earth Sciences*, 1996, vol. 346, no. 6, pp. 792–795.
3. Zorin Yu.A., Belichenko V.G., Rutshtein I.G., Zorina L.D., Spiridonov A.M. Geodinamika zapadnoy chasti mongolo-Okhotskogo poyasa i tektonicheskie pozitsii rudnykh proyavleniy zolota v Zabaykalye [Geodynamics of the Western part of the Mongol–Okhotsk belt and tectonic position of ore manifestations of gold in Transbaikalia]. *Russian Geology and Geophysics*, 1998, vol. 39, no. 11, pp. 104–112.
4. Volunetz O.N. Geochemical types, petrology and genesis of late Cenozoic volcanic rocks from the Kurile-Kamchatka island-arc system. *International Geology Review*, 1994, vol. 36, pp. 373–405.
5. Tsukanov N.V. Upper Cretaceous-Eocene volcanism of the Kronotskiy paleoarc (Kamchatka). *Bulletin of the Kamchatka regional organization educational and scientific center. Series: Earth Sciences*, 2018, no. 2 (38), pp. 5–21. In Rus.
6. Hildreth W., Fierstein J., Siems D.F., Budahn J.R., Ruiz J. Rear-arc vs. arc-front volcanoes in the Katmai reach of the Alaska Peninsula: a critical appraisal of across-arc compositional variation. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2004, vol. 147, pp. 243–275.
7. Bindeman I.N., Bailey J.C. Trace elements in anorthite megacrysts from the Kurile Island Arc: a window to across arc geochemical variations in magma compositions. *Earth and Planetary Science Letters*, 1999, vol. 69, pp. 209–226.
8. Kimura J.-I., Yoshida T. Contributions of slab fluid, mantle wedge and crust to the origin of Quaternary lavas in the NE Japan arc. *Journal of Petrology*, 2006, vol. 47, pp. 2185–2232.
9. Ishikawa T., Tera F. Source, composition and distribution of the fluid in the Kurile mantle wedge: Constraints from across-arc variations of Br/Nb and B isotopes. *Earth and Planetary Science Letters*, 1997, vol. 152, pp. 123–138.
10. Bailey J.C. Role of subducted sediments in the genesis of Kuril-Kamchatka island arc basalts: Sr isotopic and elemental evidence. *Geochemical Journal*, 1996, vol. 30, pp. 289–321.
11. Bailey J.C., Frolova T.I., Burikova I.A. Mineralogy, geochemistry and petrogenesis of Kurile island-arc basalts. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1989, vol. 102, pp. 265–280.
12. Stern R.J. Subduction initiation: spontaneous and induced. *Earth and Planetary Science Letters*, 2004, vol. 226, pp. 275–292.
13. Duggen S., Portnyagin M., Baker J., Ulfbeck D., Hoernle K., Garbe-Schönberg D., Grassineau N. Drastic shift in lava geochemistry in the volcanic-front to rear-arc region of the Southern Kamchatka subduction zone: evidence for the transition from slab surface. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, vol. 71, pp. 452–480.
14. Defant M.J., Jackson T.E., Drummond M.S. The geochemistry of young volcanism throughout western Panama and southeastern Costa Rica: an overview. *Journal of the Geological Society (London)*, 1992, vol. 149, pp. 569–579.
15. Barth A.P., Tani K., Meffre S., Wooden J.L., Coble M.A., Wooden J.L., Arculus R.J., Ishizuka O., Shukle J.T. Generation of silicic melts in the early Izu-Bonin arc recorded by detrital zircons in proximal arc volcanoclastic rocks from the Philippine Sea. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2017, vol. 18, pp. 3576–3591.
16. Sidorov A.A., Volkov A.V., Chekhov A.D., Savva N.E., Alekseev V.Yu., Uytunov K.V. Volcanogenic belts of the Marginal sea lithosphere in the Russian Northeast and their ore potential.

- Journal of Volcanology and Seismology*, 2011, vol. 5, no. 6, pp. 386–398. In Rus.
17. Galyamov A.L., Volkov A.V., Sidorov A.A. Prostranstvennyye sootnosheniya zolotorudnykh mestorozhdeniy i melovogo granitoidnogo magmatizma Chukotki [Spatial relations between gold deposits and Cretaceous granitoid magmatism in Chukotka]. *Doklady Earth Sciences*, 2018, vol. 482, no. 4, pp. 42–425.
 18. *Obyasnitelnaya zapiska k geologicheskoy karte masshtaba 1:500000* [Explanatory note to the geological map scale 1:500000]. Chita, Chitageolsemka Publ., 1997. 239 p.
 19. Zorina L.D., Sanin B.P. Petrokhimiya i geokhimicheskie osobennosti Shirokinskogo vulkanoplutonicheskogo kompleksa (Vostochnoye Zabaykalye) [Petrochemistry and geochemical features of the Shirokinskiy volcanoplutonic complex (Eastern Transbaikalia)]. *Geochemistry International*, 1980, no. 2, pp. 217–225.
 20. Seminsky Zh.V. Ore belts of the Baikal-Transbaikal region. P. II. *Proc. of the Siberian Department of the Section of Earth Sciences RANS. Geology, Exploration and Development of Mineral Deposits*, 2018, vol. 41, no. 2, pp. 9–28. In Rus.
 21. Abramov B.N. Andryushkinskiy gold deposit: geochemical features of rocks and ores (Eastern Transbaikalia). *Ores and metals*, 2016, no. 3, pp. 15–22. In Rus.
 22. Stupak F.M., Kudryashova V.A., Lebedev V.A. O yurskom vulkanizme i vulkanakh Shadaronskoy vpadiny Yugo-Vostochnogo Zabaykalya [On the Jurassic volcanism and volcanoes of the Shadaron depression in the South-Eastern Transbaikalia]. *Journal of Volcanology and Seismology*, 2016, vol. 10, no. 2, pp. 86–99.
 23. Abramov B.N. The Noion-Tologoi polymetallic deposit: formation conditions and petrogeochemical peculiarities of rocks and ores (Eastern Transbaikalia). *Russian Geology and Geophysics*, 2017, vol. 58, no. 2, pp. 177–189. In Rus.
 24. Khelif N., Sasim S.A., Andreeva U.S. Elemental features and petrogenesis of the volcanic rocks of the Kailassk and Turginsk suites of the Alexandrovo-Zavodsk depression, South-East Transbaikalia area. *Bulletin of Irkutsk state University. Series: Earth Sciences*, 2017, vol. 19, pp. 108–129. In Rus.
 25. Abramov B.N., Kalinin Yu.A., Kovalev K.R., Posokhov V.F. Shirokinskiy ore cluster (Eastern Transbaikalia): conditions of formation, geochemistry of rocks and ores, connection with magmatism. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2017, vol. 328, no. 6, pp. 6–17. In Rus.
 26. Velikoslavinskiy S.D., Krylov D.P. Geodinamicheskaya tipizatsiya magmaticheskikh porod srednego sostava po geokhimicheskim dannym [Geodynamic typification of medium composition magmatic rocks based on geochemical data]. *Petrologiya*, 2015, vol. 23, no. 5, pp. 413–420.
 27. Peccerillo R., Taylor S.R. Geochemistry of Eocene calc-alkaline volcanic rocks from the Kastamonu area, northern Turkey. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1976, vol. 58, pp. 63–81.
 28. Merkulova T.V., Mishin L.F. Oxidation-reduction processes in Mesozoic-Cenozoic volcano-plutonic systems and their role in the Formation of regional gravity and magnetic anomalies, the Far East. *Russian Journal of Pacific Geology*, 2015, vol. 34, no. 6, pp. 112–124. In Rus.
 29. Mishin L.F., Romanovskiy N.P. Okislitelno-vosstanovitelnye obstanovki formirovaniya i metallogenicheskaya spetsializatsiya rudno-magmaticheskikh sistem yuga Dalnego Vostoka [Redox conditions of formation and metallogenic specialization of ore-magmatic systems in the south of the Far East]. *Russian Journal of Pacific Geology*, 1992, no. 6, pp. 31–42.
 30. Seravkin I.V., Kosarev A.M., Salikhov L.I., Znamenskiy S.E., Rodichev Z.I., Rykus M.V. *Vulkanizm Yuzhnogo Urala* [South Ural volcanism]. Moscow, Nauka Publ., 1990. 197 p.

Received: 22 February 2020.

Information about the authors

Bair N. Abramov, Dr. Sc., leading researcher, Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology, SB RAS.

УДК 622.24; 519.868

РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ОПУСКНОГО ТЕЧЕНИЯ ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ В СКВАЖИНЕ С УЧЕТОМ ПРОТАИВАНИЯ МНОГОЛЕТНЕМЕРЗЛЫХ ПОРОД

Мусакаев Наиль Габсалямович^{1,2},
musakaev@ikz.ru

Бородин Станислав Леонидович¹,
borodin@ikz.ru

¹ Тюменский филиал Института теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН, Россия, 625026, г. Тюмень, ул. Таймырская, 74.

² Тюменский государственный университет, Россия, 625003, г. Тюмень, ул. Володарского, 6.

Актуальность исследования обусловлена необходимостью расчетов параметров закачиваемого в нефтесодержащей пласт теплоносителя на всем протяжении его движения от выхода из нагревателя или парогенератора до пористого коллектора. Основным используемым сегодня методом разработки залежей высоковязких и битумных нефтей является закачка в нефтяной пласт теплового агента (горячая вода или пар). При таком способе повышения нефтеотдачи пластов происходит снижение вязкости нефти и увеличивается коэффициент извлечения нефти. Повышение коэффициента извлечения нефти может привести к рентабельности разработки месторождений с высоковязкими нефтями. Поскольку для производства горячей пароводяной смеси нужны достаточно большие энергетические затраты, и для эффективного теплового воздействия на нефтяную залежь требуется при достаточно высоких скоростях закачки значительный объем теплоносителя, то для успешной реализации данного метода разработки необходимы предварительные расчеты на базе адекватной математической модели, в которой учтены различные аспекты изучаемого процесса.

Целью исследования является анализ влияния различных факторов на характер распределения по глубине скважины параметров теплоносителя, а также интенсивность протаивания многолетнемерзлых пород.

Объекты: гидродинамические и теплофизические процессы, протекающие при движении теплоносителя в нагнетательной скважине, с учетом теплового взаимодействия с окружающей горной породой.

Методы. Теоретическое исследование выполнено на базе методов механики многофазных систем и вычислительной математики. Задача нахождения параметров опускного двухфазного потока в нагнетательной скважине разбивается на две части. В первой части определяются термодинамические параметры стационарного нисходящего течения горячей пароводяной смеси в подъемной колонне скважины с учетом тепловых потерь в окружающие горные породы. Во второй исследуется нестационарное распространение в горной породе теплоты, поступающей от скважины, с учетом возможного протаивания многолетнемерзлых пород. С учетом найденного распределения температуры в окружающих породах происходит переход к первой части.

Результаты. Приведена математическая модель опускного течения теплоносителя в нагнетательной скважине с учетом внешнего теплообмена скважинного продукта с окружающими горными породами (в том числе и многолетнемерзлыми). На ее базе численно изучено влияние различных факторов (массовый расход и сухость нагнетаемого пара, различная толщина теплоизолирующего материала на внешней поверхности подъемной колонны и т. п.) на изменение термодинамических параметров двухфазного потока по глубине скважины, а также темпы растепления многолетнемерзлых пород. Получены зависимости радиуса протаявшей зоны в мерзлых грунтах от массового расхода закачиваемого теплоносителя, а также от различного заполнения кольцевого зазора скважины.

Ключевые слова:

Численное исследование, многолетнемерзлые породы, теплоноситель, двухфазное течение, теплопередача.

Введение

В последнее десятилетие в мире наблюдается достаточно устойчивая тенденция к росту потребления нефти для нужд энергетики и химической промышленности [1, 2]. При этом большинство исследователей полагают, что только 20–30 % от оставшихся мировых запасов нефти может быть извлечено с помощью традиционных методов разработки нефтяных месторождений. Поэтому в мире разрабатываются и применяются различные методы, позволяющие повысить коэффициент извлечения нефти (КИН) [3]. Также активно прорабатываются вопросы извлечения нефти из месторождений с трудно извлекаемыми запасами углеводородного сырья. К таким месторождениям относятся залежи высоковязких и битумных

нефтей (тяжелые нефти). Ряд отечественных нефтедобывающих компаний проводят исследования по совершенствованию способов и мероприятий, направленных на экономически обоснованную добычу углеводородного сырья из таких месторождений [3–6]. Основным используемым сегодня методом разработки таких залежей является закачка в нефтяной пласт теплового агента (горячая вода или пар) [6–9]. На этот способ в настоящее время приходится до 90 % всей нефти, добываемой из месторождений с тяжелыми нефтями.

При закачке теплоносителя в пласт происходит повышение температуры пористого коллектора и насыщающего флюида [6, 10]. Это приводит к довольно резкому снижению вязкости тяжелой нефти,

увеличивая ее подвижность. Соответственно возрастает скорость фильтрационного течения и увеличивается КИН. Как следствие, становится экономически оправданной разработка месторождений с тяжелыми нефтями.

Производство теплоносителя требует достаточно больших затрат энергии. Кроме того, для эффективного теплового воздействия на нефтяную залежь требуется значительный объем теплоносителя при достаточно высоких скоростях закачки газожидкостной смеси в пласт. При использовании в качестве теплоносителя пара необходимо, чтобы он на входе в пласт имел высокую степень сухости (массовая доля пара в двухфазной смеси «вода-пар»). Все это указывает на необходимость проведения оптимизации данного теплового метода разработки нефтяных месторождений. Поэтому нужны расчеты параметров закачиваемого теплоносителя (температура, паросодержание и т. д.) на всем протяжении его движения от выхода из нагревателя или парогенератора до пористого пласта [7, 11]. Такие расчеты должны быть выполнены на основе адекватной математической модели, в которой учтены различные аспекты изучаемого процесса.

В работе проведено численное исследование гидродинамических и теплофизических процессов, протекающих при движении теплоносителя в нагнетательной скважине, с учетом теплового взаимодействия с окружающей горной породой. Так как рассматривается случай эксплуатации нагнетательной скважины в районах вечной мерзлоты, то для адекватного моделирования газожидкостного течения произведен учет нестационарного теплообмена скважинного продукта с многолетнемерзлыми породами.

Основные допущения и уравнения

При проведении численного исследования рассмотрим в следующем виде постановку задачи об опускном течении теплоносителя (пароводяная смесь) в подъемной колонне от устья к забою нагнетательной скважины. Значения параметров закачиваемого в пласт теплоносителя являются известными на устье скважины (на выходе из парогенератора или нагревателя), его массовый расход $m = \text{const}$. Принимаются следующие обозначения: r – радиальная ось, эта координата отсчитывается от оси вертикальной скважины; z – вертикальная ось, и ее начало находится на устье.

При создании математической модели использованы упрощающие допущения [12], которые для изучаемого процесса формулировались так: в каждом сечении скважины температура обеих фаз (воды и пара) одинакова; конденсация пара или испарение воды происходит в равновесном режиме; теплопроводность вдоль оси z пренебрежимо мала по сравнению с конвективным теплопереносом в этом направлении [13]; породы, окружающие скважину, однородны и изотропны; при растеплении многолетнемерзлых пород отсутствует массоперенос жидкой фазы; сезонные изменения температуры на земной поверхности не учитываются [14]. Так как переходные про-

цессы, связанные с остановкой или пуском в эксплуатацию скважины, как правило, носят кратковременный характер, то будем полагать, что двухфазный поток в скважине является установившимся. При описании теплоотдачи в системе «скважина – окружающая горная порода» рассмотрим квазистационарное распределение температуры. Это допущение вполне оправданно, так как согласно приведенным в работе [15] оценкам, влияние нестационарного характера температурных полей в данной системе на коэффициент теплоотдачи является малозначительным.

Система уравнений, на основе которой можно описать опускное двухфазное течение в нагнетательной скважине, имеет в одномерном приближении следующий вид [16–19]:

$$\begin{aligned} \frac{dp}{dz} &= -F_w + \rho g, \\ mc \frac{dT}{dz} &= \frac{m_v}{\rho_v^0} \frac{dp}{dz} - L_{lv} \frac{dm_v}{dz} - Q_w, \\ \rho &= \rho_l (1 - \alpha) + \rho_v \alpha, \quad \rho_l = \text{const}, \quad \rho_v = \frac{p}{Z_v R_v T}, \\ Z_v &= \left[0,17376 \cdot \ln \left(\frac{T}{T_k} \right) + 0,73 \right]^{\frac{p}{p_k}} + 0,1 \cdot \frac{p}{p_k}, \\ F_w &= \frac{\lambda_w}{4r_w} \left(\rho_l \frac{(1 - \varphi)^2}{1 - \alpha} + \rho_v \frac{\varphi^2}{\alpha} \right) W^2, \\ \lambda_w &= 0,067 \left(\frac{158}{\text{Re}} + \frac{\varepsilon}{r_w} \right)^{1/5}, \quad Q_w = 2\pi r_w q_w, \\ m_l + m_v &= m = \text{const}, \quad mc = m_l c_l + m_v c_v, \\ m_l &= \rho_l (1 - \varphi) S W, \quad m_v = \rho_v \varphi S W, \\ k_v &= \frac{m_v}{m}, \quad \varphi = \left(1 + \frac{\rho_v m_l}{\rho_l m_v} \right)^{-1}, \\ W &= \frac{1}{S} \left(\frac{m_l}{\rho_l} + \frac{m_v}{\rho_v} \right), \quad S = \pi r_w^2, \end{aligned}$$

где p и T – давление и температура пароводяного потока; r_w – внутренний радиус подъемной колонны; c_j , m_j , μ_j и ρ_j – удельная теплоемкость при постоянном давлении, массовый расход, коэффициент динамической вязкости и плотность водяного пара ($j=v$) и воды ($j=l$), соответственно; Re – число Рейнольдса; ε – размер шероховатости; λ_w – коэффициент трения между пароводяным потоком и внутренней поверхностью подъемной колонны; φ и α – объемное расходное и объемное паросодержание; R_v и Z_v – газовая постоянная водяного пара и его коэффициент сверхсжимаемости [20]; T_k и p_k – эмпирические критические параметры для пара; L_{lv} – удельная теплота парообразования; k_v – массовая доля насыщенного пара во влажном (сухость пара); q_w – удельная (на единицу площади) интенсивность отвода теплоты от двухфазного потока.

На величину температуры двухфазного потока в подъемной колонне скважины влияет температура на внешней поверхности скважины $T_c(z)$ [21], значение которой существенным образом зависит от распределения температуры в горных породах. Основные уравнения, описывающие распространение теплоты в породах, в том числе и многолетнемерзлых (с учетом возможного их протаивания), окружающих нагнетательную скважину, представлены в ряде публикаций, например, в [9]. В настоящей работе решение этой системы уравнений осуществлено на базе неявной схемы с использованием метода энтальпий [17].

Результаты расчетов

Значения параметров теплоносителя по глубине нагнетательной скважины для текущего момента времени t определяются с учетом известных значений на устье скважины на основе интегрирования вышеприведенной системы уравнений. При этом величина q_w находится с учетом известного распределения температуры $T_c(z)$ (в начальный момент времени она принимается равной геотермальной). Затем с учетом вычисленных значений $T(z)$ решается нестационарная задача о распространении в окружающей породе теплоты, т. е. для следующего временного шага осуществляется нахождение для каждого значения z распределения температуры в горных породах, в том числе и $T_c(z)$ (для зоны распространения ММП также вычисляется радиус талой зоны $\theta(z)$) [17].

Была разработана программа по нахождению параметров потока двухфазной смеси в нагнетательной скважине, и на ее основе проведены вычислительные эксперименты. При проведении расчетов были приняты следующие значения параметров (если не оговорено дополнительно) [13, 22–24]: $m=1$ кг/с, $r_w=0,031$ м, $\lambda_l=0,5$ (кг·м)/(с³·К), $\lambda_v=0,05$ (кг·м)/(с³·К), $R_v=461$ м²/(с²·К), $T_k=647$ К, $p_k=21,8$ МПа, $\varepsilon=10^{-5}$ м, $g=9,8$ м/с²; параметры теплоносителя на устье $p_{or}=9,6$ МПа, $k_{or}=0,9$; температура теплоносителя на устье соответствует равновесной температуре парообразования при $p=p_{or}$; $r_c=0,125$ м; $\mu_l=10^{-4}$ кг/(м·с); $\mu_v=10^{-5}$ кг/(м·с); коэффициент теплопроводности металлических труб $\lambda_{met}=45$ (кг·м)/(с³·К) и бетонного кольца $\lambda_b=1,1$ (кг·м)/(с³·К); глубина скважины $H=1000$ м; глубина залегания многолетнемерзлых пород $h=200$ м. На внешней поверхности подъемной колонны нет теплоизоляционного материала, в межтрубном пространстве скважины находится вода. Значения удельных теплоемкостей c_v и c_l определялись путем интерполяции табличных данных.

Параметрами процесса закачки теплоносителя в нефтенасыщенный пласт можно управлять, меняя на устье скважины массовый расход и сухость нагнетаемого пара. Вычислительные эксперименты с различными значениями массового расхода закачиваемого в пласт теплоносителя m приведены на рис. 1. Из данных, представленных на этом рисунке, видно, что при движении теплоносителя от устья к забою нагнетательной скважины происходит уменьшение массовой концентрации пара, обусловленное его конденсацией.

Но использование парогенератора с производительностью 3,6 т/ч обеспечивает доставку пара к забою скважины. Также из рис. 1 видно, что через сутки после начала закачки теплового агента наблюдается уменьшение температуры пароводяной смеси как по глубине, так и на забое скважины, связанное с уменьшением количества сконденсированного пара вследствие меньших потерь теплоты, благодаря прогреву окружающих пород. Данный прогрев и соответствующее снижение количества сконденсированного пара обуславливает меньшие значения плотности двухфазной смеси, а это способствует, в свою очередь, снижению градиента давления. Также стоит отметить, что отдача теплоты в окружающие породы при наличии пара компенсируется выделением скрытой теплоты его конденсации (температура продолжает расти). После полной конденсации пара происходит резкое падение температуры в стволе скважины (линия 1). В результате теплообмена скважинного продукта с окружающими мерзлыми породами происходит их протаивание в радиусе примерно 35 см от оси скважины, при этом изменение массового расхода практически не оказывает влияния на величину радиуса талой зоны θ (расчетная разница – 2 мм).

На рис. 2 представлены зависимости температуры и массовой концентрации пара на забое скважины от величины массового расхода закачиваемого теплоносителя m . Видно, что изменение температуры имеет немонотонный характер. При низких значениях m весь пар успевает сконденсироваться в скважине (рис. 1, линия 1), при этом наблюдаются наименьшие значения температуры. Максимум на кривой $T(m)$ соответствует случаю полной конденсации пара непосредственно на забое. При дальнейшем увеличении расхода температура на забое скважины постепенно уменьшается, но при этом в пласт доставляется все большее количество пара. Поступивший на забой пар сконденсирован и выделит энергию уже непосредственно в пласте, что более благоприятно скажется на повышении эффективности разработки месторождения, нежели поступление горячей воды.

Можно отметить меньшую степень прогрева пород, залегающих в зоне распространения многолетнемерзлых пород (ММП) (рис. 3), по сравнению с остальным горным массивом, располагающимся ниже этой зоны, что обусловлено дополнительными тепловыми потерями вследствие плавления льда.

На рис. 4 приведены результаты расчетов с различными значениями массовой концентрации пара k_{or} на устье скважины. Анализ полученных данных показал, что для принятых в работе значений параметров для обеспечения доставки пара к забою скважины необходимо, чтобы величина k_{or} превышала 0,6. При более низких значениях полная конденсация пара происходит до достижения забоя.

Из рис. 4 видно, что с ростом величины k_{or} улучшаются показатели теплового воздействия, а именно, достигаются большие значения массовой концентрации пара на забое скважины. При этом растет количество теплоты, поступившей в пласт, т. к. пар содер-

жит большее количество теплоты, чем вода (при одинаковой температуре) благодаря запасу энергии фазового перехода [6]. Но наряду с этим положительным

аспектом увеличения значения k_{or} необходимо учитывать и отрицательные стороны, связанные с дополнительными затратами на повышение сухости пара.

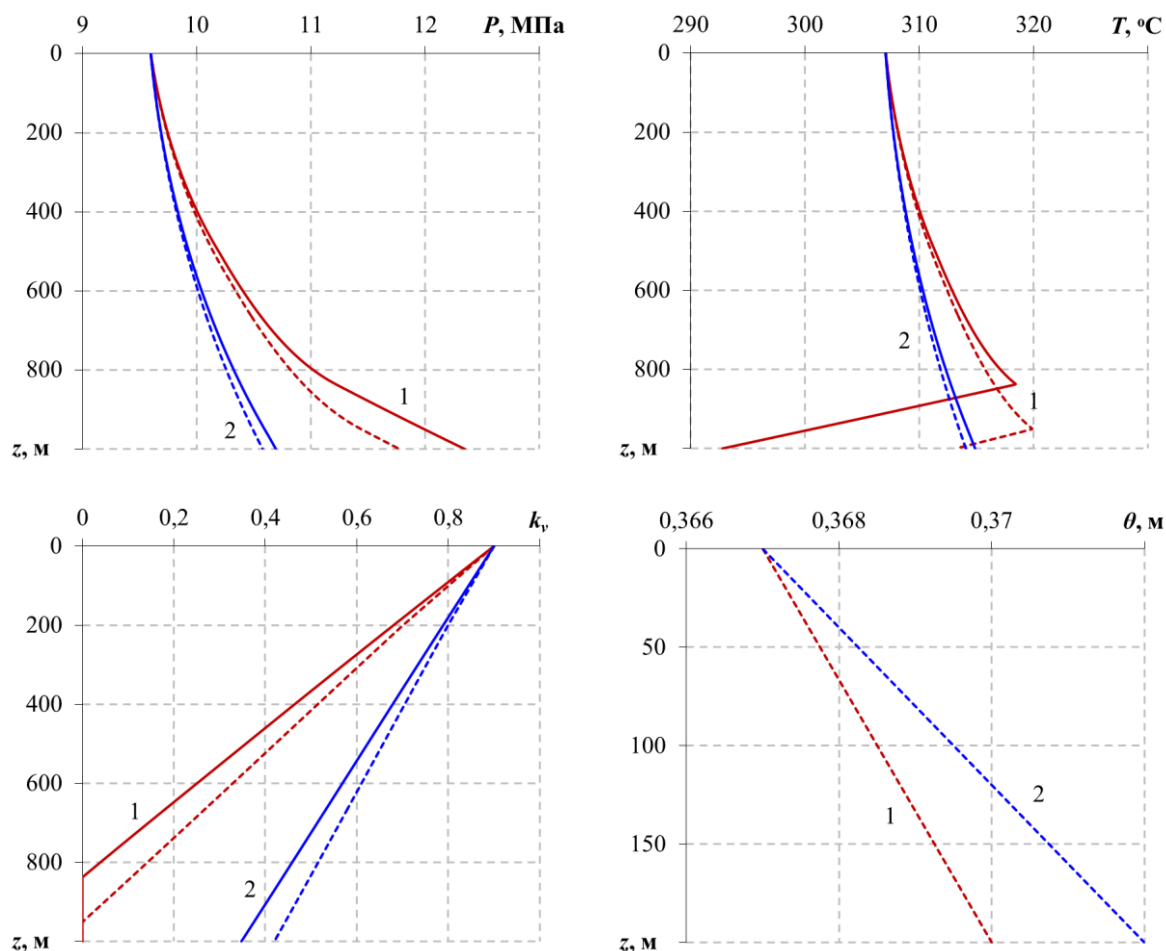


Рис. 1. Изменение по координате z давления p , температуры T , массовой концентрации пара k_v и радиуса талой зоны θ при различных значениях m . Линии 1 и 2 соответствуют $m=1,8$ и $3,6$ т/ч. Сплошная линия – начальный момент времени, штриховая – через сутки после начала закачки теплоносителя

Fig. 1. Change of pressure p , temperature T , steam mass content k_v and the thawed zone radius θ on coordinate z at various values of m . Lines 1 and 2 correspond to $m=1,8$ and $3,6$ t/h. The solid line is the initial time moment; the dashed line is a day after the start of the heat-transfer agent injection

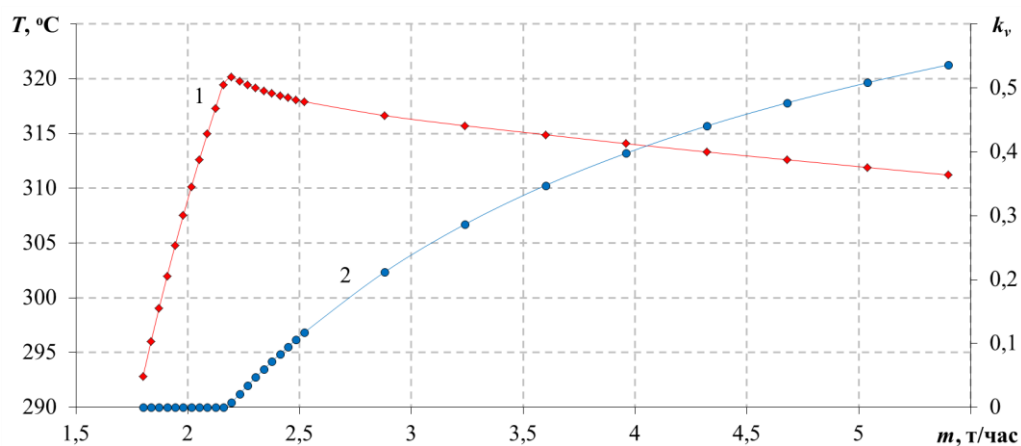


Рис. 2. Изменение температуры T (1) и массовой концентрации пара k_v (2) на забое скважины в зависимости от массового расхода (точки – отдельные расчеты, для удобства восприятия соединены линией)

Fig. 2. Change in temperature T (1) and steam mass content k_v at the well bottom depending on the mass flow rate (points are separate calculations, for convenience of perception they are connected by a line)

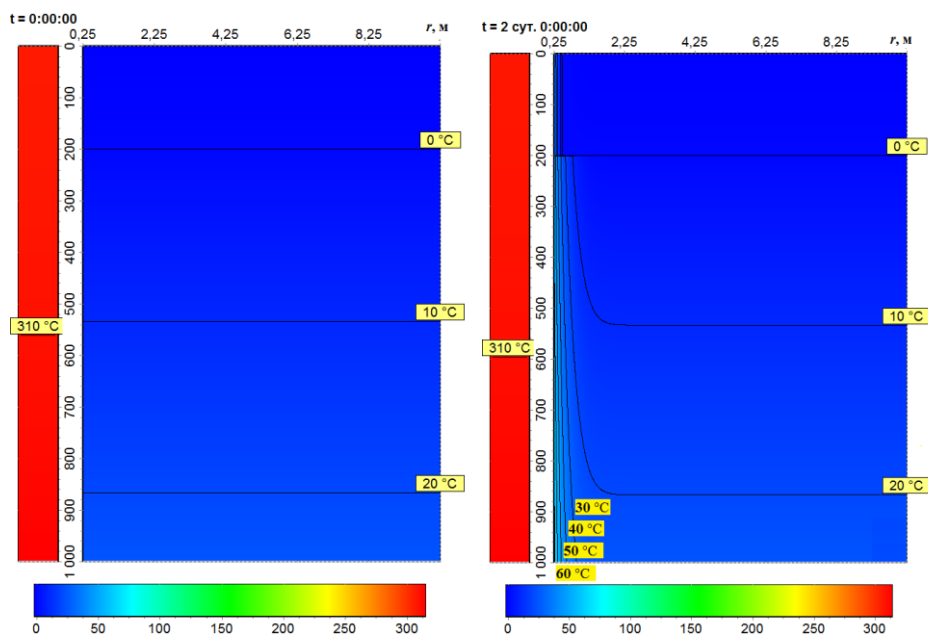


Рис. 3. Распределения температуры в скважине и окружающих породах в начальный момент времени (слева) и через 2 суток закачки теплоносителя (справа)

Fig. 3. Temperature distribution in the well and surrounding rocks at the initial time moment (left) and after two days of the heat-transfer agent injection (right)

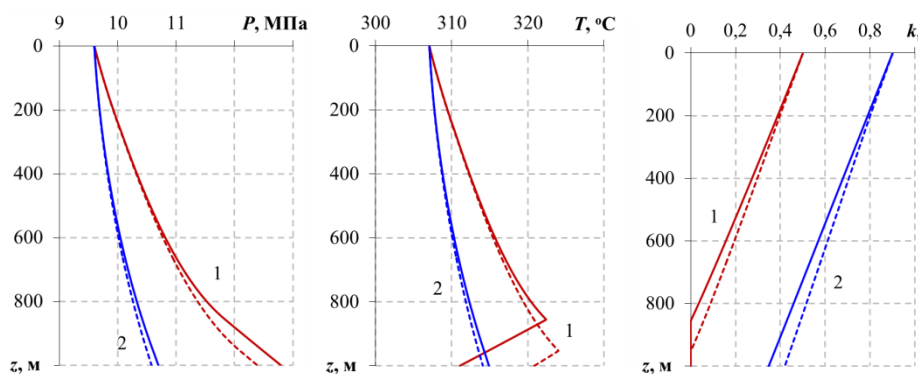


Рис. 4. Изменение по координате z давления p , температуры T и массовой концентрации пара k_v при различных значениях k_{or} . Линии 1 и 2 соответствуют $k_{or}=0,5$ и $0,9$. Остальные обозначения те же, что и на рис. 1

Fig. 4. Change of pressure p , temperature T and steam mass content k_v on coordinate z for various values of k_{or} . Lines 1 and 2 correspond to $k_{or}=0,5$ and $0,9$. The remaining notation is the same as in Fig. 1

Для повышения эффективности технологии закачки теплоносителя в нефтенасыщенный пласт необходимо доставить двухфазную смесь к забою скважины с более высокими значениями сухости пара k_v [6, 7]. Этого можно достичь, прежде всего, за счет снижения теплопотерь в окружающие горные породы при движении теплоносителя от устья к забою нагнетательной скважины. Одним из способов снижения таких теплопотерь является покрытие внешней поверхности подъемной колонны теплоизолирующим материалом. На рис. 5 представлено изменение с глубиной параметров теплоносителя и радиуса протаявшей зоны через сутки после начала закачки при различной толщине теплоизолирующего материала с коэффициентом теплопроводности $0,03 \text{ (кг}\cdot\text{м)/(с}^3\cdot\text{К)}$.

Анализ рис. 5 показывает, что нанесение на внешнюю поверхность подъемной колонны теплоизолирующего материала приводит к снижению темпера-

туры двухфазной смеси по глубине скважины, что обусловлено меньшим количеством сконденсированного пара. Следовательно, использование теплоизоляционных труб позволяет увеличить глубину проникновения пара и его количество, что положительно сказывается на параметрах теплоносителя, непосредственно подаваемого в пласт. Также стоит отметить, что с увеличением толщины теплоизолирующего слоя на внешней поверхности подъемной колонны уменьшается радиус протаявшей зоны, что определяется, в первую очередь, уменьшением передачи через систему труб скважины теплоты от потока теплоносителя в окружающий грунт. Но нанесение на внешнюю поверхность подъемной колонны теплоизолирующего материала зачастую бывает экономически неоправданным из-за дополнительных материальных и трудовых затрат на производство и монтаж подобного оборудования [14].

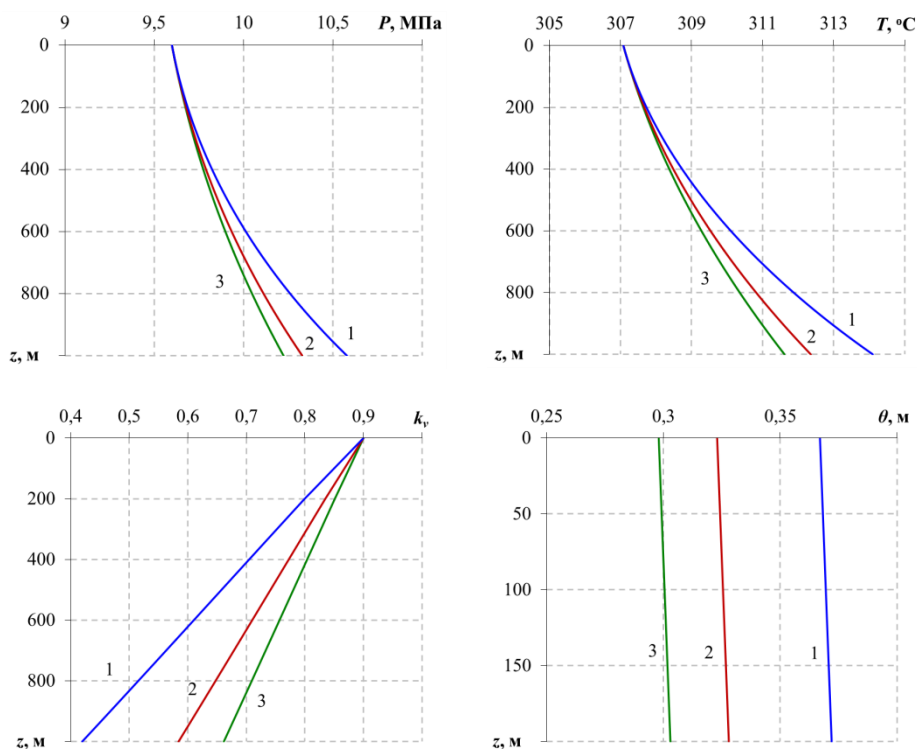


Рис. 5. Изменение по координате z давления p , температуры T , массовой концентрации пара k_v и радиуса талой зоны θ при различной толщине теплоизоляции Δh через 1 сутки после начала закачки. Линиям 1, 2 и 3 соответствуют $\Delta h=0, 2$ и 4 мм; остальной объем кольцевого зазора скважины заполнен водой

Fig. 5. Change of pressure p , temperature T , steam mass content k_v and the thawed zone radius θ on coordinate z at various values of the heat insulation material thickness Δh after 1 day of the heat transfer agent injection. Lines 1, 2 and 3 correspond to $\Delta h=0, 2$ and 4 mm; the rest space of the well annulus is filled with water

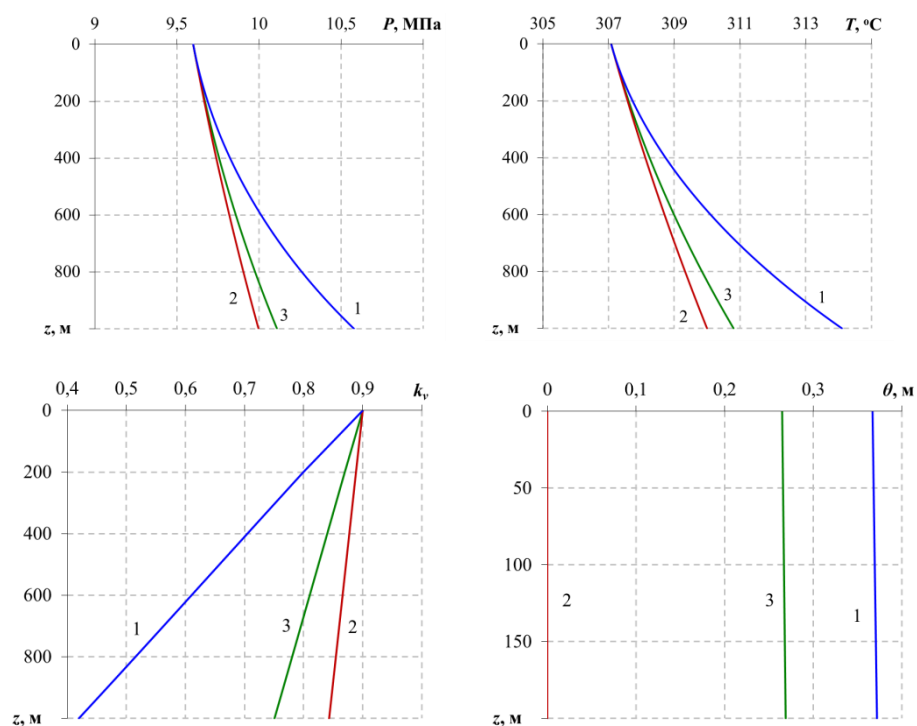


Рис. 6. Изменение по координате z давления p , температуры T , массовой концентрации пара k_v и радиуса талой зоны θ при различных веществах в межтрубном пространстве (через 1 сутки). Линии 1, 2 и 3 соответствуют воде ($\lambda=0,5$ (кг·м)/(с³·К)), азоту ($\lambda=0,03$ (кг·м)/(с³·К)) и азоту в состоянии термогравитационной конвекции

Fig. 6. Change of pressure p , temperature T , steam mass content k_v and the thawed zone radius θ on coordinate z at different substances in the well annular space (after 1 day). Lines 1, 2 and 3 correspond to water ($\lambda=0,5$ (kg·m)/(s³·K)), nitrogen ($\lambda=0,03$ (kg·m)/(s³·K)) and nitrogen in thermogravitational convection

Еще одним пассивным методом снижения теплоотдачи от нагнетательной скважины является подача в затрубное пространство флюида с меньшим коэффициентом теплопроводности. На рис. 6 представлено изменение с глубиной параметров теплоносителя и радиуса протаявшей зоны при различном заполнении кольцевого зазора: газ, вода и газ с учетом его термоконвективного движения. В качестве параметров газа в расчетах принимались параметры азота, который является инертным газом и препятствует образованию в затрубном пространстве скважины водяного конденсата [7]. Подавления термогравитационной конвекции в кольцевом зазоре, как правило, достигают за счет использования пакеров [13].

Из рис. 6 видно, что заполнение неподвижным газом затрубного пространства скважины приводит к нужному результату – более высокие на забое значения массовой концентрации пара, что в условиях данной задачи является целесообразным. Также в этом случае радиус протаявшей зоны θ имеет меньшие значения, чем при заполнении кольцевого зазора водой или газом, находящимся в состоянии термогравитационной конвекции.

Из рис. 6 видно, что при термоконвективном движении газа в затрубном пространстве скважины показатели теплового воздействия ухудшаются (меньшие

забойные значения паросодержания) вследствие повышения теплопередачи через систему труб скважины.

Заключение

Представлена система уравнений, на основе которой возможен расчет термодинамических параметров опускного течения горячей пароводяной смеси в подъемной колонне нагнетательной скважины. Показано, что с течением времени после начала закачки теплоносителя вследствие прогрева окружающих скважину пород постепенно растет паросодержание двухфазной смеси на забое скважины. При этом происходит снижение плотности двухфазной смеси и соответствующее уменьшение градиента давления. Расчетным путем установлено, что увеличение массового расхода закачиваемого теплоносителя приводит к уменьшению градиента давления, снижению градиента температуры (до наступления полной конденсации), увеличению количества пара, доставляемого в пласт, и практически не влияет на радиус протаявания мерзлых пород. Показано, что проведение мероприятий по снижению теплопотерь в окружающие горные породы позволяет обеспечить доставку двухфазной смеси к забою скважины с более высокими значениями паросодержания.

Исследование выполнено за счет гранта Российской государственной программы фундаментального научного исследования (проект № 18-19-00049).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Economics, fundamentals, technology, finance, speculation and geopolitics of crude oil prices: an econometric analysis and forecast based on data from 1990 to 2017 // Z. Hai-Ling, L. Chang-Xin, Z. Meng-Zhen, S. Yi // *Petroleum Science*. – 2018. – V. 15. – № 2. – P. 432–450.
2. Hune N.J. *Nontechnical guide to petroleum geology, exploration, drilling and production*. – Tulsa, Oklahoma, US: Pennwell Books, 2012. – 724 p.
3. Тер-Саркисов Р.М. *Разработка и добыча трудноизвлекаемых запасов углеводородов*. – М.: Недра, 2005. – 407 с.
4. Yanyong W., Shaoran R., Liang Z. Mechanistic simulation study of air injection assisted cyclic steam stimulation through horizontal wells for ultra heavy oil reservoirs // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2019. – V. 172. – P. 209–216.
5. Rodionov S.P., Pyatkov A.A., Kosyakov V.P. Influence of fractures orientation on two-phase flow and oil recovery during stationary and non-stationary waterflooding of oil reservoirs // *AIP Conference Proceedings*. – 2018. – V. 2027. – 030044.
6. Антониади Д.Г. *Научные основы разработки нефтяных месторождений термическими методами*. – М.: Недра, 1995. – 405 с.
7. Бурже Ж., Сурио П., Комбарну М. *Термические методы повышения нефтеотдачи пластов*. – М.: Недра, 1989. – 422 с.
8. Малофеев Г.Е., Мирсагетов О.М., Чоловская И.Д. *Нагнетание в пласт теплоносителей для интенсификации добычи нефти и увеличения нефтеотдачи*. – М.-Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2008. – 220 с.
9. Thomas S. Enhanced oil recovery – an overview // *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*. – 2008. – V. 63. – № 1. – P. 9–19.
10. Шагапов В.Ш., Юмагулова Ю.А., Гиззатуллина А.А. Фильтрация высоковязкой нефти в пласте при тепловом воздействии // *Инженерно-физический журнал*. – 2018. – Т. 91. – № 2. – С. 319–328.
11. Willhite G.P. Over-all heat transfer coefficients in steam and hot water injection wells // *Journal of Petroleum Technology*. – 1967. – V. 19. – № 5. – P. 607–615.
12. Самарский А.А., Михайлов А.П. *Математическое моделирование. Идеи. Методы. Примеры*. – М.: Физматлит, 2001. – 320 с.
13. Кутушев А.Г., Русанов А.С. Неизотермическое движение парожидкостной смеси в скважине // *Известия вузов. Нефть и газ*. – 2008. – № 4. – С. 39–45.
14. Медведский Р.И. *Строительство и эксплуатация скважин на нефть и газ в вечномёрзлых породах*. – М.: Недра, 1987. – 230 с.
15. Пудовкин М.А., Саламатин А.Н., Чугунов В.А. *Температурные процессы в действующих скважинах*. – Казань: Изд-во Казанского университета, 1977. – 168 с.
16. Нигматулин Р.И. *Динамика многофазных сред*. Ч. I. – М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1987. – 464 с.
17. Мусакаев Н.Г., Бородин С.Л., Родионов С.П. Математическая модель двухфазного нисходящего течения теплоносителя в нагнетательной скважине // *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Математическое моделирование и программирование*. – 2019. – Т. 12. – № 3. – С. 52–62.
18. Чисхолм Д. *Двухфазные течения в трубопроводах и теплообменниках*. – М.: Недра, 1986. – 204 с.
19. Musakaev N.G., Borodin S.L. Mathematical model of the two-phase flow in a vertical well with an electric centrifugal pump located in the permafrost region // *Heat and Mass Transfer*. – 2016. – V. 52. – № 5. – P. 981–991.
20. Shagapov V.Sh., Urazov R.R., Musakaev N.G. Dynamics of formation and dissociation of gas hydrates in pipelines at the various modes of gas transportation // *Heat and Mass Transfer*. – 2012. – V. 48. – № 9. – P. 1589–1600.
21. Базаров А.А., Данилушкин А.И. Моделирование тепловых и гидравлических процессов в магистральном газопроводе // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2017. – Т. 328. – № 6. – С. 81–90.
22. Mathematical modelling of two-phase flow in a vertical well considering paraffin deposits and external heat exchange / V.Sh. Shagapov, N.G. Musakaev, N.S. Khabeev, S.S. Bailey // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – 2004. – V. 47. – № 4. – P. 843–851.
23. Saputelli L. Proxy-based metamodelling optimization of gas-assisted-gravity-drainage process // *Journal of Petroleum Technology*. – 2017. – V. 69. – № 10. – P. 92–94.
24. Федоров К.М., Шевелёв А.П. Расчет тепловых потерь при закачке насыщенного пара в скважину // *Известия вузов. Нефть и газ*. – 2005. – № 4. – С. 37–43.

Поступила 22.02.2020 г.

Информация об авторах

Мусакаев Н.Г., доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник Тюменского филиала Института теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН; профессор кафедры прикладной и технической физики Тюменского государственного университета.

Бородин С.Л., кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Тюменского филиала Института теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН.

UDC 622.24; 519.868

CALCULATION OF THERMODYNAMIC PARAMETERS OF THE HEAT TRANSFER AGENT DOWNWARD FLOW IN A WELL, TAKING INTO ACCOUNT PERMAFROST MELTING

Nail G. Musakaev^{1,2},
musakaev@ikz.ru

Stanislav L. Borodin¹,
borodin@ikz.ru

¹ Tyumen Branch of the Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 74, Taymyrskaya street, Tyumen, 625026, Russia.

² University of Tyumen, 6, Volodarsky street, Tyumen, 625003, Russia.

The relevance of the research is caused by the necessity of calculating the parameters of a heat-transfer agent pumped into an oil-containing reservoir throughout its movement from the exit from a heater or steam generator to the porous collector. The main method used today for developing the deposits of highly viscous and bituminous oils is the injection of thermal agent (hot water or steam) into such deposits. With thermal method of enhanced oil recovery, oil viscosity decreases and oil recovery factor increases. Increased oil recovery factor can lead to the profitability of the development of fields with highly viscous oils. Since the production of a hot steam-water mixture requires sufficiently high energy costs and for effective thermal effects on the oil reservoir a considerable amount of heat-transfer agent is required at sufficiently high injection rates, for the successful implementation of this development method, preliminary calculations are needed, which are based on an adequate mathematical model that takes into account various aspects the studied process.

The main aim of the research is to analyze the influence of various factors on the nature of the distribution of heat-transfer agent parameters along the well depth, as well as the permafrost melting intensity.

Objects: hydrodynamic and thermophysical processes occurring during heat-transfer agent movement in an injection well, taking into account thermal interaction with the surrounding rock.

Methods. This theoretical study was performed on the basis of the methods of the mechanics of multiphase systems and computational mathematics. The task of finding the parameters of the downward two-phase flow in an injection well is divided into two parts. In the first part, the thermodynamic parameters of steady-state downward flow of a hot steam-water mixture in a well are determined taking into account heat losses to the surrounding rocks. In the second part, non-stationary propagation of heat, coming from the well product, in the surrounding rock is investigated, taking into account possible thawing of permafrost. The surrounding rocks temperature distribution found in the second part then used in the first part.

Results. The paper introduces the mathematical model of the downward flow of a heat-transfer agent in an injection well, taking into account the external heat exchange of the well product with surrounding rocks (including permafrost). Using this mathematical model, the influence of various factors (mass flow rate, dryness of injected steam, different thickness of heat insulating material on the outer surface of the well lifting column, etc.) on the change in thermodynamic parameters of the two-phase flow along the well depth and on the melting of permafrost was numerically studied. The authors have obtained the dependences of the thawed zone radius in permafrost on the mass flow rate, as well as on the different filling of the well annular space.

Key words:

Numerical research, permafrost, heat-transfer agent, two-phase flow, heat transfer.

This work was financially supported by the grant of Russian Science Foundation (project 18-19-00049).

REFERENCES

- Hai-Ling Z., Chang-Xin L., Meng-Zhen Z., Yi S. Economics, fundamentals, technology, finance, speculation and geopolitics of crude oil prices: an econometric analysis and forecast based on data from 1990 to 2017. *Petroleum Science*, 2018, vol. 15, no. 2, pp. 432–450.
- Hyne N.J. *Nontechnical guide to petroleum geology, exploration, drilling and production*. Tulsa, Oklahoma, US, Pennwell Books, 2012. 724 p.
- Ter-Sarkisov R.M. *Razrabotka i dobycha trudnoizvlekayemykh zapasov uglevodorodov* [Development and production of hard-to-recover hydrocarbon reserves]. Moscow, Nedra Publ., 2005. 407 p.
- Yanyong W., Shaoran R., Liang Z. Mechanistic simulation study of air injection assisted cyclic steam stimulation through horizontal wells for ultra heavy oil reservoirs. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2019, vol. 172, pp. 209–216.
- Rodionov S.P., Pyatkov A.A., Kosyakov V.P. Influence of fractures orientation on two-phase flow and oil recovery during stationary and non-stationary waterflooding of oil reservoirs. *AIP Conference Proceedings*, 2018, vol. 2027, 030044.
- Antoniadi D.G. *Nauchnye osnovy razrabotki neftyanykh mestorozhdeniy termicheskimi metodami* [Scientific basis for development of oil fields by thermal methods]. Moscow, Nedra Publ., 1995. 405 p.
- Burger J., Sourieau P., Combarous M. *Thermal methods of oil recovery*. Paris, Editions Technip, 1985. 448 p.
- Malofeyev G.E., Mirsayetov O.M., Cholovskaya I.D. *Nagnetanie v plast teplonositeley dlya intensivifikatsii dobychi nefi i uvelicheniya nefteotdachi* [Injection of coolants into the reservoir for intensification of oil production and increased oil recovery]. Izhevsk, Institut kompyuternykh issledovaniy Publ., 2008. 220 p.
- Thomas S. Enhanced oil recovery – an overview. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*, 2008, vol. 63, no. 1, pp. 9–19.

10. Shagapov V.Sh., Yumagulova Y.A., Gizzatullina A.A. High-viscosity oil filtration in the pool under thermal action. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 2018, vol. 91, no. 2, pp. 300–309. In Rus.
11. Willhite G.P. Over-all heat transfer coefficients in steam and hot water injection wells. *Journal of Petroleum Technology*, 1967, vol. 19, no. 5, pp. 607–615.
12. Samarskiy A.A., Mihailov A.P. *Matematicheskoe modelirovanie. Idei. Metody. Primery* [Mathematical modeling. Ideas. Methods. Examples]. Moscow, Fizmatlit Publ., 2001. 320 p.
13. Kutushev A.G., Rusanov A.S. Non-isothermal motion of vapor-liquid mixture in a well. *Oil and Gas Studies*, 2008, no. 4, pp. 39–45. In Rus.
14. Medvedskiy R.I. *Stroitelstvo i ekspluatatsiya skvazhin na neft i gaz v vechnomerzlykh porodakh* [Construction and operation of oil and gas wells in permafrost]. Moscow, Nedra Publ., 1987. 230 p.
15. Pudovkin M.A., Salamatin A.N., Chugunov V.A. *Temperaturnyye protsessy v deystvuyushchikh skvazhinakh* [Thermal processes in operating boreholes]. Kazan, Kazan University Publ., 1977. 168 p.
16. Nigmatulin R.I. *Dynamics of multiphase media*. New York, Hemisphere Publ. Corp., 1991. 464 p.
17. Musakaev N.G., Borodin S.L., Rodionov S.P. Mathematical model of the downward two-phase flow of a heat-transfer agent in an injection well. *Bulletin SUSU MMCS*, 2019, vol. 12, no. 3, pp. 52–62. In Rus.
18. Chisholm D. *Two-phase flow in pipelines and heat exchangers*. London, Longman Higher Education, 1983. 304 p.
19. Musakaev N.G., Borodin S.L. Mathematical model of the two-phase flow in a vertical well with an electric centrifugal pump located in the permafrost region. *Heat and Mass Transfer*, 2016, vol. 52, no. 5, pp. 981–991.
20. Shagapov V.Sh., Urazov R.R., Musakaev N.G. Dynamics of formation and dissociation of gas hydrates in pipelines at the various modes of gas transportation. *Heat and Mass Transfer*, 2012, vol. 48, no. 9, pp. 1589–1600.
21. Bazarov A.A., Danilushkin A.I. Modeling of thermal and hydraulic processes in the main gas pipeline. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2017, vol. 328, no. 6, pp. 81–90. In Rus.
22. Shagapov V.Sh., Musakaev N.G., Khabeev N.S., Bailey S.S. Mathematical modelling of two-phase flow in a vertical well considering paraffin deposits and external heat exchange. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2004, vol. 47, no. 4, pp. 843–851.
23. Saputelli L. Proxy-based metamodeling optimization of gas-assisted-gravity-drainage process. *Journal of Petroleum Technology*, 2017, vol. 69, no. 10, pp. 92–94.
24. Fedorov K.M., Shevelev A.P. Calculation of heat loss during the injection of saturated steam into the well. *Oil and Gas Studies*, 2005, no. 4, pp. 37–43. In Rus.

Received: 22 February 2020.

Information about the authors

Nail G. Musakaev, Dr. Sc., chief researcher, Tyumen Branch of the Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences; professor, University of Tyumen.

Stanislav L. Borodin, Cand. Sc., senior researcher, Tyumen Branch of the Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

УДК 556.04

МАРКЁРЫ БИОГЕОХИМИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА В РАЙОНЕ ХВОСТОХРАНИЛИЩА СУЛЬФИДНЫХ РУД

Турбинский Виктор Владиславович¹,
vvturbinski@mail.ru

Бортникова Светлана Борисовна²,
BortnikovaSB@ipgg.sbras.ru

Никифорова Наталья Германовна¹,
natnik@ngs.ru

Огудов Александр Степанович³,
ogudov.tox@yandex.ru

Айзман Роман Иделевич⁴,
aizman.roman@yandex.ru

Корнеева Татьяна Владимировна²,
korneevatv@ipgg.sbras.ru

Франовский Сергей Юрьевич⁵,
franovsky.sergey@gmail.com

¹ Новосибирский государственный медицинский университет Минздрава России, Россия, 630091, г. Новосибирск, Красный проспект, 52.

² Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 3.

³ Новосибирский научно-исследовательский институт гигиены Роспотребнадзора, Россия, 630108, г. Новосибирск, ул. Пархоменко, 7.

⁴ Новосибирский государственный педагогический университет, Россия, 630126, г. Новосибирск, ул. Виллюйская, 28.

⁵ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Россия, 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, 1, стр. 12.

Актуальность. Хвостохранилища горнодобывающих предприятий являются источниками загрязнений окружающей среды химическими элементами и служат существенным фактором риска для хозяйственно-питьевого водопользования и здоровья населения. На примере воды гидроотвала на хвостохранилище в пос. Комсомольск (Кемеровская обл.), вмещающего отходы цианирования золото-арсенопирит-кварцевых руд, показано воздействие мышьяка и сурьмы на организмы теплокровных животных.

Цель: обоснование маркёров мониторинга окружающей среды и теплокровных организмов в условиях риска воздействия хвостохранилища отходов обогащения сульфидных руд.

Методы исследования включали в себя отбор проб воды из гидроотвала с целью перорального введения экспериментальным животным (самцы белых крыс линии Вистар с массой тела 250–290 г). Воду анализировали на ряд химических элементов методом ИСП-AES. Далее после препарирования животных определяли элементный состав тканей. Анализ осуществлялся методом РФА-СИ на станции элементного анализа VEPP-3 (ИЯФ СО РАН). Обработка эмиссионных спектров производилась с помощью программы AXIL.

Результаты. По данным элементного состава тканей органов – печени, почек, сердца, лёгких, щитовидной железы, крови, мочи и кала – самцов белых крыс линии Вистар обоснованы маркёры экспозиции комбинированного действия сурьмы (42–61 мкг/кг/сут) и мышьяка (10,0–15,0 мкг/кг/сут). Установлено, что воздействие сурьмы и мышьяка в исследуемых дозах приводит как к их накоплению в тканях органов животных, так и к изменению баланса Zn, Cu, Fe, Mn, Sr, Ni, Pb. Рассчитаны коэффициенты абсорбции и элиминации As и Sb для тканей внутренних органов при пероральном поступлении в организм, а также показана корреляция между содержанием As и другими элементами в органах экспериментальных животных в разные сроки эксперимента как маркёры реакции организма.

Ключевые слова:

Сульфидные руды, хвостохранилища, дренажные воды, сурьма, мышьяк, питьевая вода, ткани органов, константа абсорбции, константа элиминации.

Введение

Проблема влияния кислых дренажных вод с мест складирования отходов переработки руд на водные объекты является многие годы предметом исследователей [1–5]. Установлено, что попадание рудных и примесных элементов в окружающую природную среду сопровождается образованием техногенных биогеохимических провинций, опасных для животных, растений и здоровья населения. Эта опасность может проявляться на значительном удалении от

складированных отходов [6–10]. Токсическому воздействию подвержены буквально все представители биосферы [11], а сложный состав токсичных элементов в каждом хвостохранилище образует индивидуальные свойства токсичности, не поддающиеся расчётному прогнозированию, и нуждающиеся в экспериментальном обосновании [12].

Биогеохимические условия горнорудного производства служат и предметом междисциплинарных исследований [13–15]. Использование новых методов

биогеохимической индикации позволяет изучить специфические реакции растений и животных на изменение содержания микроэлементов – Pb, Cd, Cu, Zn и As, в почвах и организмах по сравнению с фоновыми территориями. Выявлена активизация синтеза серо-содержащих веществ в листьях ивы, облепихи и мать-и-мачехи при максимальном содержании тяжелых металлов в почвах [16]. Определение адаптационной изменчивости систем организма в условиях геохимических аномалий среды обитания человека является необходимым условием выработки эффективных мер по профилактике нарушений здоровья населения, проживающего на территориях биогеохимических провинций [17–20].

Цель данного исследования заключалась в обосновании маркёров мониторинга окружающей среды и теплокровных организмов в условиях риска воздействия хвостохранилища отходов обогащения сульфидных руд.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи: 1) определение изменения элементного состава тканей органов белых крыс линии Вистар при пероральном поступлении воды из гидроотвала Комсомольского хвостохранилища; 2) гигиеническая оценка риска для здоровья населения в результате загрязнения подземных источников питьевого водоснабжения фильтрационными водами с территории хвостохранилища; 3) обоснование маркёров биогеохимического мониторинга.

Объекты, материалы и методы исследований

Исследование было проведено применительно к хранилищу отходов цианирования золото-арсенопирит-кварцевых руд (рис. 1), расположенному в пос. Комсомольский (Кемеровская обл.). Хвостохранилище представляет собой естественную котловину, заполняющуюся с 1964 г. общим стоком золото-

извлекательного завода. Площадь хвостохранилища 146 тыс. м², объем около 810 тыс м³. Количество накопленного материала около 1,1 млн м³. С трех сторон оно ограждено рельефом, а с четвертой – насыпной дамбой. В результате складирования отходов над поверхностью твердой части (составляющей около 3,5 млн т) образовалось техногенное озеро, площадь которого около 60 тыс. м² и средняя глубина около 2 м. Оно пополнялось за счет поступления технологических растворов, представляющих собой отходы золотоизвлекательного завода, а после его остановки, в 1999 г., – сезонными осадками [21, 22]. Хвостохранилище расположено в черте населённого пункта – пос. Комсомольск, и гидроотвал, со временем превратившийся в своеобразное техногенное озеро, активно используется местным населением в хозяйственно-бытовых целях: в летний период в нём купаются дети, пасётся домашний скот, жители посёлка вылавливают рыбу и на берегах устраивают пикники.

Предыдущими исследованиями было показано, что высокоминерализованные растворы из хвостохранилища просачиваются по природному разлому на глубине 20 м и поступают в горизонты подземных вод, являющиеся источником питьевого водоснабжения посёлка [22]. В результате в подземной воде из скважины питьевого водоснабжения пос. Комсомольский по ул. К. Маркса содержание мышьяка почти в 10 раз превышало предельно допустимую концентрацию [23], а в подземной воде из скважины питьевого водоснабжения по ул. Восточная приближалось к предельно допустимому. Эти обстоятельства: использование гидроотвала в качестве мест отдыха и опасные концентрации мышьяка в питьевых водах, определили необходимость проведения токсикологического гигиенического исследования влияния этих вод на организмы теплокровных животных.

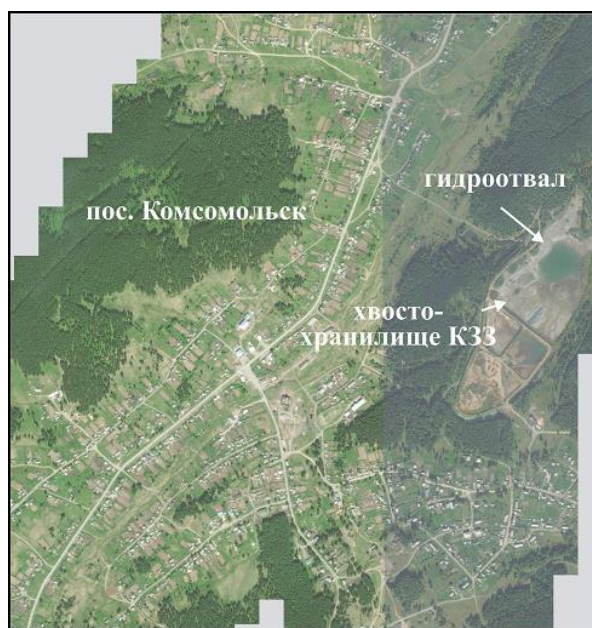


Рис. 1. Географическое положение объекта исследования и космоснимок расположения хвостохранилища

Fig. 1. Geographic location of the object of study and the satellite image of the tailings location

Для проведения экспериментов с лабораторными животными была взята вода из гидроотвала (50 л), в которой, согласно предыдущим оценкам [21, 22], концентрации мышьяка и сурьмы существенно превышали ПДКхпн [23]. Для периода восстановления после затравки использовалась водопроводная вода г. Новосибирска.

В воде для экспериментов (из гидроотвала и водопровода) были определены концентрации химических элементов в ИНХ СО РАН (аналитик О.В. Шуваева) методом ICP-AES, прибор IRIS фирмы *Jarell Ash Corporation* (США), ошибка определения составляет 5–10 %.

Схема экспериментов была следующая. Животные (самцы белых крыс линии Вистар с массой тела 250–290 г) были разделены на две группы: опытную и контрольную, для каждого этапа эксперимента.

Контрольная группа животных получала из поилок водопроводную питьевую воду.

Опытная группа животных получала для питья воду из гидроотвала (1 и 2 этапы):

- на первом этапе в течение 1 недели, после чего были отобраны и препарированы 4 животных;
- на втором этапе в течение следующих 2-х недель животные пили ту же воду (в целом получился период 3 недели экспозиции), после чего также были отобраны 4 животных для анализа; Затем следовал период восстановления (3 и 4 этапы):
- на третьем этапе животные пили водопроводную воду 2 недели, отобраны 4 животных;
- на четвёртом этапе – ещё 2 недели чистой воды, т. е. в сумме восстановительный период составил 4 недели, также отобрано 4 животных.

Дозы сурьмы и мышьяка, воздействующие на организм экспериментальных животных при пероральном поступлении, составили: сурьмы – 42–61 мкг/кг/сут, мышьяка – 10,0–15,0 мкг/кг/сут.

Содержание и использование лабораторных животных осуществлялось в соответствии с правилами, принятыми в ФГБОУ ВО «Новосибирский государственный медицинский университет» Минздрава РФ. Экспериментальные животные содержались группами по 8 голов в клетке, установленных на специальных стандартных стеллажах, с ежедневным контролем объёма выпитой воды из поилок.

Отбор образцов органов и тканей проводили после вскрытия предварительно наркотизированных крыс внутрибрюшинным введением нембутала в дозе 4 мг/100 г массы тела. Сбор мочи проводили с помощью обменных клеток в которые животных помещали с утра на 4–4,5 часа. Для определения элементного состава тканей были отобраны образцы печени, почек, сердца, легкого, бедренной мышцы, щитовидной железы, цельной крови, мочи и кала. Непосредственно после препарирования каждый из отобранных образцов взвешивался на лабораторных весах с фиксацией сырого веса и затем образцы высушивались при комнатной температуре до постоянного веса.

Для анализа были взяты навески 30 мг сухого вещества тканей, и на лабораторном прессе изготовле-

ны таблетки. Анализ осуществлялся методом РФА-СИ (рентгено-флуоресцентный анализ с использованием синхротронного излучения). Анализ проводился согласно инструкциям [24] и методом РФА-СИ [25] на станции элементного анализа VEPP-3 (ИЯФ СО РАН). При расчете концентраций использовался метод внешних стандартов. Обработка эмиссионных спектров производилась с помощью программы AXIL. Для образцов тканей использовались стандартные образцы SRM 1566a – Oyster Tissue, SRM 1577 – Bovine Liver [26], A-13 – Animal Blood.

Расчёт индексов опасности содержания химических элементов в подземных водах и питьевой воде пос. Комсомольский производили в соответствии с [27] по формуле (1):

$$HI = \sum HQ_i, \quad (1)$$

где HI – индекс опасности действия нескольких веществ, $HQ = AD/RfD$; где HQ – коэффициент опасности действия вещества; AD – среднесуточная доза элемента, поступающего с перорально с водой, мг/кг/сут; RfD – референтная (безопасная) доза перорального поступления, мг/кг/сут.

Для обоснования маркёров экспозиции и ответа рассчитывали средние значения показателя в группе (M), величину стандартной ошибки средней ($\pm m$), достоверность различия средних $p \leq 0,05$.

Анализ токсикокинетики сурьмы и мышьяка проводили по параметрам [28]:

- константы скорости абсорбции (Ka), элиминации (Kel):

$$\frac{dC}{dt} / C_t = -Ka, el,$$

где dC – разность концентрации элемента до и после затравки, а также после затравки и на момент периода восстановления; dt – продолжительность затравки (21 сутки) или периода восстановления (28 суток); C_t – концентрация элемента на рассматриваемый период времени.

- клиренса (скорости элиминации), Cl :

$$Cl = Ka, el * Vd,$$

где Vd – объёмная доза; $Vd = D/C_0$, где D – доза введённого вещества, мг/кг; C_0 – исходная концентрация вещества в ткани.

- периода полувыведения ($t_{1/2}$) – время уменьшения (увеличения) концентрации вдвое:

$$t_{1/2} = \ln 2 / Ka, el = 0,693 / Ka, el$$

где 2 – двухкратное (увеличение) снижение концентрации; Ka, el – константа скорости абсорбции, элиминации.

Минеральный обмен в организме – строго регулируемый механизм, где все звенья взаимосвязаны [28, 29, 30]. Поэтому поступление в организм дополнительного вещества, тем более токсичного, вносит изменение прежде всего в механизмы регуляции [31–34]. Одним из наиболее наглядных выражений состояния регуляторных систем служит характеристика связи между различными элементами. В связи с

этим, для анализа влияния мышьяка и сурьмы на организм крыс нами была исследована корреляция между содержанием мышьяка и других элементов в тканях органов экспериментальных животных в зависимости от периода проведения эксперимента (до затравки, во время затравки и после затравки).

Статистическую обработку результатов исследования проводили с помощью прикладных программ MS Excel.

Результаты исследования

Состав воды

Вода из гидроотвала Комсомольского хвостохранилища, которой поились животные на первых двух этапах эксперимента, содержит значительно повышенные, по сравнению с кларковыми значениями, концентрации элементов: S (в виде сульфат-иона вследствие окисления сульфидных минералов, содержащихся в отходах), Ca, Fe, Mn, Ni, Cu, Sr (табл. 1). Наибольшее превышение над кларками определено для мышьяка и сурьмы, поступающих в воду гидроотвала из вещества отходов. Концентрации этих двух элементов и железа превышают ПДКхпн вод (раз): 1,16 (Fe), 170 (Sb), 21 (As). Расположение хвостохранилища в черте посёлка в непосредственной близости от жилой зоны и наличие природного разлома под его дренажной системой определили

миграцию техногенных растворов в горизонты грунтовых вод. Вследствие этого в питьевых водах двух скважин было обнаружено повышенное содержание мышьяка (табл. 1): в скважине по ул. К. Маркса почти 10-кратное превышение ПДКхпн, в скважине по ул. Восточная содержание мышьяка приближалось к ПДКхпн.

Для гигиенической оценки уровня загрязнения воды гидроотвала и питьевых водозаборов была использована методология оценки риска с расчётами коэффициентов опасности по каждому элементу, установлением критических органов и систем организма на которые могут воздействовать исследуемые элементы и оценки индекса опасности суммарного воздействия разных элементов по критическим органам и системам организма.

По степени опасности для здоровья населения анализ коэффициентов опасности отдельных элементов и суммарного индекса опасности действия нескольких элементов на отдельные органы и системы организма показал, что превышение допустимого значения коэффициента опасности отмечается только для сурьмы и мышьяка (табл. 2). Суммарный индекс опасности воздействия на организм сурьмы и мышьяка вод гидроотвала превышает допустимый уровень более, чем в 20–60 раз для различных систем организма.

Таблица 1. Концентрации (C) и коэффициенты опасности (HQ) химических элементов в воде гидроотвала хвостохранилища и подземных водах пос. Комсомольский

Table 1. Concentrations (C) and hazard factors (HQ) of chemical elements in the water of the tailings dump and underground waters of Komsomolsky village

Элементы Elements	Кларк [35], мг/дм ³ Clark [35], mg/dm ³	ГН 2.1.5.1315-03, ЛП.В. мг/дм ³ , л.п.в. GN 2.1.5.1315-03 mg/dm ³ , lsh	РfDo, P 2.1.10.1920-04 (прил. 2), мг/кг/сут R 2.1.10.1920-04 (attach.2), Mg/kg/day	Питьевая вода Drinking water		Гидроотвал Hydraulic dump		Скважина по ул. К. Маркса (выве- дена из эксплуатации) Well on the K. Marks street (decommissioned)		Скважина по ул. Восточная Well on the Vos- tochnaya street	
				C, мг/дм ³ C, mg/dm ³	HQ	C, мг/дм ³ C, mg/dm ³	HQ	C, мг/дм ³ C, mg/dm ³	HQ	C, мг/дм ³ C, mg/dm ³	HQ
S	3,7	–	–	5,8	–	97	–	9,3	–	7,6	–
Cl	7,8	350*орг	–	12	–	5,8	–	28	–	12	–
K	2,3	20**физ	–	2,3	–	3,1	–	1,4	–	1,5	–
Ca	15	130**физ	41,4	15	0,010	86	0,059	66	0,046	79	0,055
Ti	0,003	0,1 общ.	4,0	0,002	0,000014	0,0053	0,00001	0,0042	0,00001	0,002	0,00001
Cr	0,001	0,05 с.т.	0,005	<0,001	0,0028	0,0012	0,007	0,0011	0,006	0,0004	0,002
Mn	0,007	0,1 орг.окр.	0,14	0,0068	0,0013	0,02	0,004	<0,0002	0,00003	0,0015	0,0003
Fe	0,04	0,3 орг.окр.	0,3	0,1	0,0095	0,35	0,033	0,36	0,034	0,62	0,059
Ni	0,0003	0,02 с.т.	0,02	<0,001	0,00071	0,012	0,017	0,006	0,009	0,0011	0,002
Cu	0,007	1,0 с.т.	0,019	0,01	0,015	0,07	0,105	<0,002	0,002	<0,002	0,002
Zn	0,02	1,0 общ.	0,3	0,03	0,0028	0,042	0,004	0,0031	0,0003	0,0020	0,0002
Rb	0,001	0,1 с.т.	–	<0,001	–	0,0021	–	0,004	–	0,002	–
Sr	0,07	7,0 с.т.	0,6	0,3	0,014	0,31	0,015	0,25	0,012	0,25	0,012
Mo	0,0006	0,07 с.т.	0,005	<0,001	0,0028	0,0016	0,009	0,0009	0,005	0,001	0,006
As	0,002	0,01 с.т.	0,0003	<0,001	0,047	0,21	20,0	0,089	8,4	0,0083	0,79
Pb	0,001	0,01 с.т.	0,0035	<0,001	0,0040	0,001	0,008	0,00075	0,006	<0,0002	0,001
Sb	0,00007	0,005 с.т.	0,0004	<0,008	0,28	0,85	60,7	0,00028	0,020	0,00025	0,018

Примечание: * – по п. 3.4.1. (табл. 2) СанПиН 2.1.4.1074-01. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Гигиенические требования к обеспечению безопасности систем горячего водоснабжения. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы; ** – по п. 4.7. (табл. 5) СанПиН 2.1.4.1116-02. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды, расфасованной в емкости. Контроль качества.

Note: * – paragraph 3.4.1. (Table 2) SanPiN 2.1.4.1074-01. Hygienic requirements for water quality of centralized drinking water supply systems. Quality control. Hygienic requirements for ensuring the safety of hot water systems. Sanitary and epidemiological rules and regulations; ** – according to the paragraph 4.7. (Table 5) SanPiN 2.1.4.1116-02. Drinking water. Hygienic requirements for the quality of water packaged in containers. Quality control.

Таблица 2. Индексы опасности суммарного действия нескольких веществ (НИ) для критических органов и систем организма сточных вод в питьевой воде (1), гидроотвала (2), подземных вод из скважин по ул. К.Маркса (3) и Восточная (4)

Table 2. Danger indices of the total action of several substances (NI) for critical organs and body systems of wastewater in drinking water (1), hydraulic dump (2), underground water from wells of K. Marks street (3) and Vostochnaya street (4)

Критические органы и системы организма Critical organs and systems of the body	1	2	3	4
Печень/Liver	0,019	0,13	0,02	0,01
Почки/Kidneys	0,016	0,08	0,06	0,06
Гормональная система Hormonal system	0,052	20,01	8,48	0,79
Биохимические показатели крови (сахар, холестерин) Biochemical blood parameters (sugar, cholesterol)	0,30	60,79	0,07	0,07
Желудочно-кишечный тракт/Gastrointestinal tract	0,066	20,13	8,49	0,80
Центральная нервная система Central nervous system	0,053	20,01	8,48	0,79
Система крови/Blood system	0,019	0,07	0,05	0,06
Иммунная система Immune system	0,057	20,03	8,51	0,85
Сердечнососудистая система/Cardiovascular system	0,048	20,02	8,48	0,79
Костная система/Bone system	0,014	0,01	0,01	0,01
Периферическая нервная система Peripheral nervous system	0,052	20,01	8,48	0,79
Развитие/Evolution	0,0041	0,01	0,01	0,00
Кожа/Skin	0,057	20,03	8,51	0,85
Слизистые/Mucous	0,012	0,04	0,04	0,06
Репродуктивная система Reproductive system	0,0041	0,01	0,01	0,00

В подземной воде из скважины по улице К. Маркса содержание химических элементов, кроме мышьяка, соответствовало гигиеническим нормативам, а концентрация мышьяка превышала предельно допу-

стимулю в 8,9 раза. Органами и системами организма, для которых суммарный индекс опасности хронического перорального воздействия нескольких химических элементов подземных вод (НИ) из скважины по ул. К. Маркса превышает допустимый уровень (1,0), являются – гормональная (8,48), желудочно-кишечный тракт (8,49), центральная нервная система (8,48), иммунная система (8,51), сердечно-сосудистая система (8,48), нервная система (8,48), кожа (8,51).

В подземной воде из скважины по ул. Восточная содержание химических элементов не превышает гигиенических нормативов, а суммарный индекс опасности хронического перорального воздействия нескольких химических элементов для критических органов и систем не превышает допустимый уровень (1,0).

Принимая во внимание, что воды гидроотвала содержат большие концентрации сурьмы и мышьяка и в результате поступления дренажных вод с мест складирования отходов происходит загрязнение подземных вод мышьяком, для проведения санитарно-токсикологического эксперимента были выбраны стоки гидроотвала, как содержащие сурьму и мышьяк в повышенных концентрациях.

Изменения концентраций мышьяка и сурьмы в тканях органов

Уровни испытанных доз перорального поступления в организм лабораторных животных составили: 42–62 мкг/кг/сут сурьмы и 10–15 мкг/кг/сут мышьяка. Продолжительность затравки – 3 недели (21 день).

Результаты эксперимента показали, что содержание мышьяка во всех исследованных органах возрастало после 1 недели запаивания животных водой из гидроотвала, и ещё более – после 3-х недель (рис. 2). В наибольшей степени мышьяк накапливался в почках, сердце и щитовидной железе. Причём если в почках и сердце на первом этапе шло сравнительно небольшое накопление (содержание мышьяка увеличилось в 1,3 (29 %) и 1,1 (8,9 %) раза по сравнению с контролем, соответственно), то в щитовидной железе за это же время концентрация мышьяка возросла в 4,5 раза (340 %). На втором этапе эксперимента содержание мышьяка увеличилось от 1,5 раз (печень) до 5,2 раза (щитовидная железа).

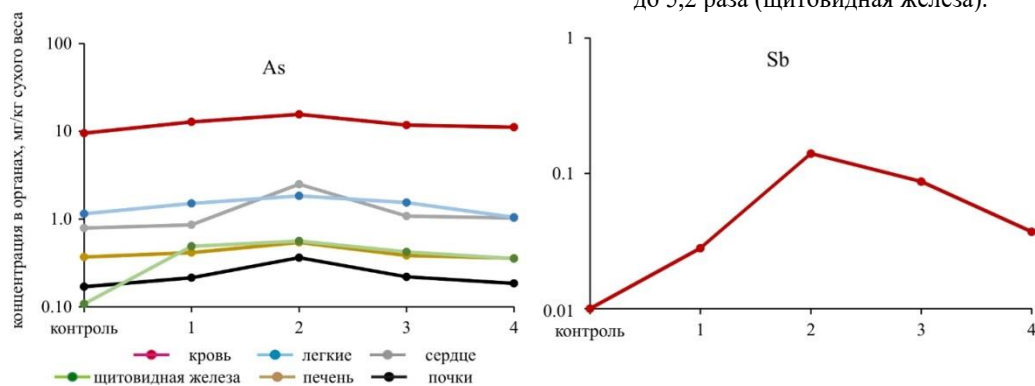


Рис. 2. Изменение содержания мышьяка в тканях органов и сурьмы в крови крыс самцов линии Вистар в эксперименте: 1 – после 1 недели перорального поступления As и Sb; 2 – после 3-х недель; 3 – после 2-х недель восстановительного периода; 4 – после 4-х недельного периода восстановления

Fig. 2. Change in arsenic content in the tissues of organs and antimony in the blood of rats of males of the Wistar strain in the experiment: 1 – after 1 week of oral intake of As and Sb; 2 – after 3 weeks; 3 – after 2 weeks of the recovery period; 4 – after a 4-week recovery period

Было отмечено и более высокое содержание мышьяка в моче опытной группы животных по сравнению с контролем (на 27 %), тогда как в кале, наоборот, у животных опытной группы содержание мышьяка было снижено по сравнению с контролем на 31 %. Таким образом, в результате питьевой нагрузки мышьяком в дозах на уровне 10–15 мг/кг/сут, по-видимому, в организме активизируются процессы его более активного поглощения из пищеварительного тракта.

Содержание сурьмы было определено только в крови (во всех остальных органах её содержание было ниже предела обнаружения), и установлено превышение над уровнем контроля в 2,8 раза на первом и в 14 раз на втором этапе. Следовательно, полученные данные показывают, что сурьма, как и мышьяк, хорошо усваивается организмом из пищеварительного тракта и поступает в кровь в значительных количествах.

В восстановительный период (3-й и 4-й этапы эксперимента) определено снижение концентраций мышьяка во всех органах. В печени, почках и легких содержание этого элемента в конце эксперимента (4 недели запаривания чистой водой) достигло контрольного уровня, а в щитовидной железе и крови осталось повышенным. Концентрация сурьмы в крови заметно снизилась, но осталась более чем в 3 раза выше контрольной.

Элементный состав тканей

Пероральное поступление воды гидроотвала в течение 3-х недель привело к существенным изменениям элементного состава тканей внутренних органов экспериментальных животных. Повышенные концентрации ряда элементов в воде гидроотвала привели к их накоплению в некоторых органах, а биохимические реакции в организмах животных и действие защитных механизмов выразились в неоднозначных тенденциях распределения элементов в тканях.

Как показали результаты анализа коэффициентов опасности элементов сточных вод гидроотвала, их вредное действие на организм при пероральном поступлении связано с повышенными концентрациями только мышьяка и сурьмы, концентрации которых в тканях органов экспериментальных животных увеличивались. Но пероральное воздействие повышенных концентраций мышьяка и сурьмы сопровождалось не только увеличением концентрации в тканях органов этих элементов, но и изменением содержания других элементов.

По направленности этих изменений органы разделились на три группы:

- 1) *печень и почки*: увеличение содержания элементов S, Ca, Ti, Mn, Ni после 3-х недель запаривания водой из гидроотвала и их снижение в восстановительный период (после 4-х недель чистой воды), рис. 3. Видимо, помимо накопления элементов, содержащихся в повышенных концентрациях в воде, в печени и почках, происходила активация процессов детоксикации, а затем поступление в организм животных чистой воды способствовало удалению лишних примесей.
- 2) *кровь и щитовидная железа*: в крови шло снижение концентраций S, Cr, Fe, Вг в течение всего эксперимента, как в главном депо, передающем часть элементов в процессы детоксикации; в то же время для элементов Ti, Mn, Cu, Zn, Mo после снижения содержания на 2-м этапе во время восстановительного периода (4-й этап) определено повышение концентраций (рис. 4); из щитовидной железы выносились S, Ca, Ti, Cr, Mn, Ni, Cu, Mo с увеличением на 4-м этапе содержания Ca, Mn, Cu. Повышение концентрации элементов в крови, щитовидной железе в восстановительном периоде после их снижения при интоксикации сурьмой и мышьяком свидетельствует о влиянии сурьмы и мышьяка на окислительно-восстановительные процессы, в которых эти элементы принимают участие.
- 3) *сердце, легкие, мышцы* (органы мишени и адаптации): в этих органах происходило накопление одних элементов и снижение концентраций других; в сердце на втором этапе увеличились концентрации S и Вг с последующим снижением, но уменьшились Cr, Mn, Fe, Ni, Cu (рис. 5). В легких вначале увеличивались, а затем снижались концентрации S, Ca, Ti, а элементы Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Mo выносились по ходу эксперимента. В мышцах возросли концентрации S, Ca, Ti, Cr, но снизились Fe, Ni, Cu.

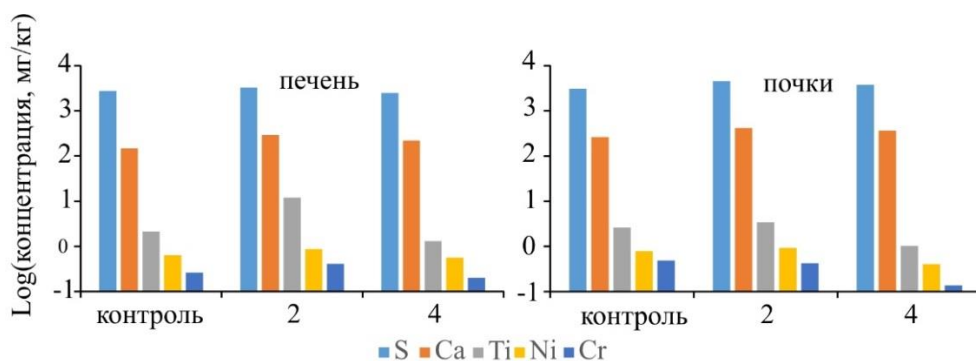


Рис. 3. Изменение концентраций элементов в тканях печени и почек в эксперименте: здесь и далее 2 – после 2-го этапа, 4 – после 4-го этапа

Fig. 3. Changes in concentrations of elements in the tissues of the liver and kidneys in the experiment: hereinafter, 2 – after the 2nd stage, 4 – after the 4th stage

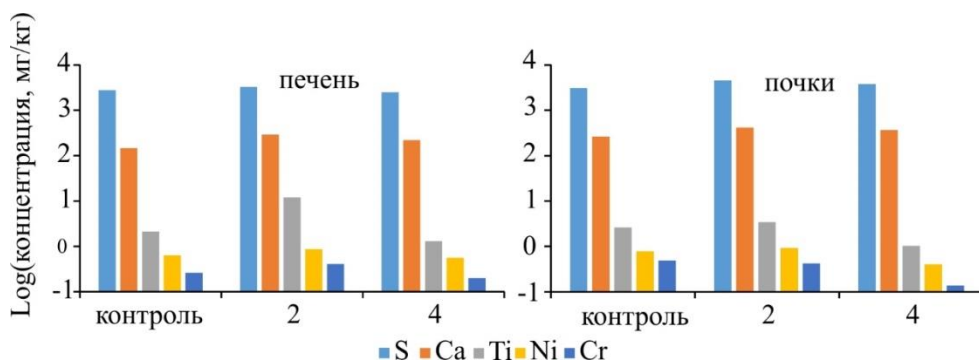


Рис. 4. Изменение концентраций элементов в крови и щитовидной железе в эксперименте

Fig. 4. Change in concentrations of elements in blood and thyroid in the experiment

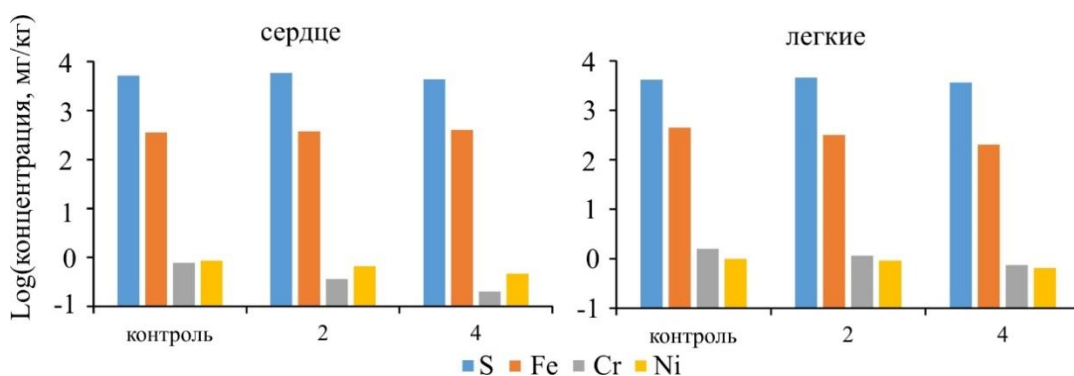


Рис. 5. Изменение концентраций элементов в тканях сердца и легких в эксперименте

Fig. 5. Change in concentrations of elements in the tissues of the heart and lungs in the experiment

Перераспределение элементов

Элементы, судя по направленности изменения их концентрации в тканях органов, активно перераспределялись в ходе эксперимента.

Сера – её содержание увеличивалось при запаивании водой гидроотвала в печени, почках, сердце, легких и мышцах, причём наиболее всего в почках – на 47 %, в то время как в остальных органах накопление не превышало 19 %. Мышьяк и сурьма по основному механизму токсического действия являются «тиоловыми ядами», взаимодействуя с SH-группами, выводят серу из биологических молекул в виде сульфатов, удаляемых через почки с мочой. Поэтому сера – показатель анаболических, синтетических процессов в составе белков и аминокислот, но и катаболических, в виде сульфатов. В восстановительный период шло вымывание серы до уровня ниже контрольного, но в почках концентрация осталась выше. При этом в крови и щитовидной железе концентрации серы снижались (на 11 и 39 %, соответственно), несмотря на высокое содержание этого элемента в воде, а в период восстановления происходило последующее снижение, в результате чего в конце эксперимента содержание серы в крови и щитовидной железе составляло на 38 и 41 % ниже контроля, что, по-видимому, можно отнести к потерям серы инактивированных SH-групп. Продолжение снижения содержания серы в восстановительном периоде, по-видимому, свидетельствует о тяжести поражения органа и недостаточности времени на восстановление, учитывая иммунотоксичность сурьмы и мышьяка [29]. Близкая тенденция наблюда-

лась для кальция и титана, за исключением того, что эти элементы снижают концентрации в сердце в период затравки, и ещё более – в восстановительный, при том, что в крови на протяжении всего эксперимента увеличивалась концентрация кальция. Калий и кальций в значительной мере регулируются гормональной системой и поэтому могут служить показателями стресса. Возрастание кальция в крови согласуется с состоянием стресса, тогда как снижение его концентрации в сердце, возможно, является особенностью его биохимической регуляции.

Элементы, концентрации которых возрастали в течение всего эксперимента (в 1-й и 2-й периоды затравки и далее – в восстановительный период), – это калий (во всех органах), цинк (в печени, почках, сердце и мышцах), селен (в почках, сердце, мышцах и щитовидной железе), бром и рубидий (во всех органах, кроме крови).

Для железа, марганца, хрома, меди, никеля, молибдена процессы выноса преобладали над накоплением в большинстве органов. При этом железо, вымываясь из печени, легких, мышц и крови, концентрировалось в сердце и щитовидной железе. Содержание марганца возрастало в период затравки и снижалось в восстановительный период в почках и печени, во всех других органах шло постепенное снижение его концентраций.

Выявленные различия содержания элементов в тканях органов экспериментальных животных указывают на очевидную реакцию стресса в силу повышения содержания в тканях органов и крови элементов,

задействованных в механизмах гормональной регуляции гомеостаза – кальций, хлор, калий. В то же время снижение концентрации в органах и увеличение в моче – хрома, железа, марганца, свидетельствуют о реализации механизма их замещения сурьмой и мышьяком в ферментных системах организма.

По истечении 2-х недель восстановительного периода различия в элементном составе тканей органов по сравнению с периодом затравки заключались:

- в снижении уровня содержания кальция, стронция с повышенного на пониженный в тканях щитовидной железы соответственно (на 15–39, 81 %) при сохранении повышенного уровня стронция только в тканях сердца (на 22 %);
- снижении уровня содержания хрома (на 19–52 %), молибдена (на 48 %), никеля (на 20–51 %)
- нормализации содержания хлоридов, кроме тканей лёгкого и щитовидной железы, где повышенный уровень сохранялся (на 27–38 %);
- увеличении уровня калия (на 28–56 %), рубидия (на 19–21 %) почти во всех исследованных органах;
- колебании уровня содержания железа от пониженного на 30 % в тканях мышц до повышенного в тканях щитовидной железы на 22 %.

В целом в конце эксперимента, по истечении 4-х недель восстановительного периода, была отмечена нормализация содержания хрома в тканях органов за исключением крови, где дефицит хрома по сравнению с контролем составил 27 %. Но при этом сохранялся повышенный уровень калия в тканях всех исследованных органов, что соответствовало сохраняющемуся повышенному уровню мышьяка в тканях сердца (на 30 %). Отличительной особенностью элементного состава тканей органов в этот период наблюдения стало системное снижение уровня содержания титана в печени, почках, легких, мышцах, щитовидной железе, крови на 25–50 %. В моче, как и после 2-х недель восстановительного периода, было отмечено повышенное выведение из организма меди, железа, калия, марганца, никеля, свинца и пониженное выведение хрома, концентрация которого в тканях щитовидной железы превышала уровень контроля на 23 %.

Расчёты параметров токсикокинетики мышьяка и сурьмы во внутренних органах самцов белых крыс линии Вистар (табл. 3) при пероральном поступлении показали, что их абсорбция тканями внутренних органов происходит с меньшей скоростью, чем выведение (константы абсорбции меньше, чем константы элиминации, а период полунакопления продолжительнее периода полувыведения). Наиболее высокая скорость абсорбции мышьяка в щитовидной железе и сердце (период полунакопления 18 и 23 суток, период полувыведения, соответственно 12 и 14 суток). Наименее интенсивны обменные процессы мышьяка наблюдались в тканях мышц и лёгкого. В мышце период полунакопления составляет 58 суток, а полувыведения – 49 суток. В тканях лёгкого, соответственно, – 49 и 26 суток.

Таблица 3. Параметры токсикокинетики мышьяка и сурьмы при подостром пероральной затравке самцов белых крыс линии Вистар

Table 3. Parameters of toxicokinetics of arsenic and antimony in subacute oral inoculation of male Wistar white rats

Элемент Element	Орган Organ	Вид кинетики Kinetics	KE	Cl	t1/2, сут
As	Печень Liver	Абсорбция Absorption	0,01 4	0,56	49
		Элиминация Elimination	0,01 8	0,50	39
	Почки Kidneys	Абсорбция Absorption	0,02 4	2,00	29
		Элиминация Elimination	0,03 2	1,33	22
	Сердце Heart	Абсорбция Absorption	0,03 1	0,52	23
		Элиминация Elimination	0,05 1	0,31	14
	Лёгкое Lung	Абсорбция Absorption	0,01 4	0,17	49
		Элиминация Elimination	0,02 7	0,22	26
	Мышцы Muscle	Абсорбция Absorption	0,01 2	0,86	58
		Элиминация Elimination	0,01 4	0,77	49
	Щитовидная железа Thyroid	Абсорбция Absorption	0,03 8	5,25	18
		Элиминация Elimination	0,06 0	1,59	12
	Кровь Blood	Абсорбция Absorption	0,01 5	0,02	45
		Элиминация Elimination	0,01 5	0,01	48
Моча Urine	Абсорбция Absorption	0,02 4	2,00	29	
	Элиминация Elimination	0,03 2	1,33	22	
Sb	Кровь Blood	Абсорбция Absorption	0,03 2	27,6 6	22
		Элиминация Elimination	0,05 8	16,5 8	12
	Мышцы Muscle	Абсорбция Absorption	0,01 6	9,68	44
		Элиминация Elimination	0,02 4	9,52	29

Установлено, что обмен сурьмы протекает в организме крыс с большей скоростью, чем обмен мышьяка. Так, константа скорости абсорбции сурьмы в крови (0,032) превышает константу мышьяка (0,015) более чем в два раза. А константа скорости элиминации сурьмы в крови (0,058) превышает аналогичный параметр мышьяка (0,015) почти в четыре раза. В мышечной ткани константа скорости абсорбции сурьмы (0,016) также превышает константу скорости абсорбции мышьяка (0,012), но в меньшей мере. Такая же закономерность отмечается для константы скорости элиминации сурьмы и мышьяка в мышечной ткани.

Соотношение величин поступления и выведения химического элемента в организме определяется в конечном итоге особенностью метаболических процессов, количеством субстрата для взаимодействия [28, 30, 31]. И если принять, что абсорбция в большей степени зависит от способности элемента проникать в

ткань органа, то элиминация – это свойство ткани избавляться от продуктов метаболизма [32, 33]. В связи с этим были рассчитаны соотношения констант абсорбции и элиминации для мышьяка и сурьмы в тканях разных органов. Расчёты показали, что только константа абсорбции и элиминации мышьяка в крови близки друг к другу (0,015). Во всех других случаях скорость абсорбции меньше скорости элиминации. И эта разница возрастает в ряду органов для мышьяка: кровь, печень, почки, моча, щитовидная железа, сердце, лёгкие; для сурьмы в ряду органов: мышцы, кровь.

Расчет коэффициентов линейной корреляции между содержанием мышьяка в тканях органов белых крыс линии Вистар до, во время и после перорального поступления мышьяка и сурьмы (табл. 4.) в дозах 0,015 и 0,061 мг/кг/сут показал, что в интактном организме белых крыс существует статистически достоверная связь содержания в тканях органов мышьяка с хлоридами ($r=+0,66$; $p<0,01$), калием ($r=-0,71$; $p<0,005$), железом ($r=0,97$; $p<0,0001$), ртутью ($r=0,61$; $p<0,05$).

Таблица 4. Корреляция между содержанием мышьяка и отдельными элементами в тканях органов белых крыс линии Вистар до и во время затравки мышьяком и сурьмой в дозах 0,015 и 0,061 мг/кг/сут соответственно и в период восстановления

Table 4. Correlation between the arsenic content and individual elements in the tissues of the organs of white rats of the Wistar line before and during seeding with arsenic and antimony at doses of 0,015 and 0,061 mg/kg/day, respectively, and during the recovery period

Время эксперимента Experiment time	Статистический параметр Statistical parameter	Cl	K	Fe	Hg	Sb
Фон Background	r	0,66	0,71	0,97	0,61	н.о.
	t	2,87	3,56	34,79	2,39	н.о.
	p	0,0075	0,0013	0,0000	0,023	н.о.
1 неделя затравки 1 week of inoculating	r	0,65	-0,07	0,75	0,38	0,75
	t	2,71	0,18	4,30	1,07	4,24
	p	0,011	0,89	0,0002	0,29	0,0002
3 недели затравки 3 weeks of inoculating	r	0,52	-0,12	0,87	0,39	0,72
	t	1,77	0,31	8,70	1,14	3,69
	p	0,087	0,74	0,0000	0,26	0,0009
Восстановительный период/Recovery period						
2 недели 2 weeks	r	0,39	-0,10	0,79	-0,15	0,21
	t	1,11	0,25	5,13	0,38	0,53
	p	0,27	0,82	0,00002	0,76	0,60
4 недели 4 weeks	r	0,28	-0,04	0,80	0,61	н.о.
	t	0,74	0,11	5,36	2,39	н.о.
	p	0,47	0,92	0,00001	0,024	н.о.

Примечание: r – коэффициент линейной парной корреляции, t – коэффициент Стьюдента, p – достоверность коэффициента корреляции.

Note: r – coefficient of linear pair correlation, t – Student's coefficient, p – correlation coefficient reliability.

С началом затравки мышьяком и сурьмой (через 1 неделю) произошло изменение связей между со-

держанием мышьяка и другими элементами. При сохранившихся связях мышьяка с хлоридами и железом потеряла статистическую достоверность зависимость между мышьяком и калием, мышьяком и ртутью и появилась связь между содержанием мышьяка и сурьмы. В период продолжения затравки связи между мышьяком и железом, мышьяком и сурьмой сохранились, но исчезла связь между мышьяком и хлоридами. По истечении 2-х недель восстановительного периода было отмечено исчезновение связи между мышьяком и сурьмой, а по истечении 4-х недель восстановления вновь появилась связь между содержанием мышьяка и ртути, тогда как восстановления связей мышьяка с хлоридами и калием не произошло.

Анализ связи между содержанием мышьяка и других элементов в тканях различных органов белых крыс показал, что перечень элементов, с которыми мышьяк вступает во взаимодействие значительно расширился. Также отличительной чертой анализа в разрезе органов стало появление обратных связей (табл. 5).

В крови содержание мышьяка было прямо связано с содержанием сурьмы, что, несомненно, логично, так как сурьма поступала в организм вместе с мышьяком, эта зависимость лишь подтверждает актуальность перорального пути поступления сурьмы в теплокровный организм. Также с мышьяком в крови был связан молибден ($r=-0,682$) и свинец ($r=-0,81$), но направленность связи была обратная, что свидетельствует о конкурентных отношениях этих элементов за субстрат взаимодействия.

В легочной ткани содержание мышьяка было связано с содержанием серы ($r=0,70$), молибдена ($r=-0,75$), свинца ($r=0,82$). В бедренной мышце содержание мышьяка было связано с содержанием серы ($r=0,82$), титана ($r=0,77$), хрома ($r=-0,91$), меди ($r=-0,73$), ртути ($r=0,75$). В печени – с марганцем ($r=0,74$), никелем ($r=0,86$), медью ($r=-0,79$), свинцом ($r=0,58$). В почках – с серой ($r=0,81$), марганцем ($r=0,71$), никелем ($r=0,62$), свинцом ($r=0,91$). В сердце – с серой ($r=0,74$), хлоридами ($r=0,77$), бромом ($r=0,79$), ртутью ($r=0,90$). В щитовидной железе – с марганцем ($r=-0,92$), медью ($r=-0,92$), цинком ($r=0,83$), свинцом ($r=0,63$).

Таким образом, элементы, связанные с поступлением мышьяка в органы только прямыми связями, – сера (лёгкие, мышцы, почки, сердце), хлориды (сердце), титан (мышцы), никель (печень, почки), цинк (щитовидная железа), а только обратными – молибден (кровь, лёгкие), медь (мышцы, печень, щитовидная железа), хром (мышцы). И только марганец (прямая связь в печени и почках и обратная в щитовидной железе) и свинец (прямая связь в лёгких, печени, почках, щитовидной железе и обратная в крови) имеют как прямые, так и обратные связи с содержанием мышьяка.

Если исходить из того, что прямая связь содержания элемента с мышьяком – это отражение активности восстановительных процессов, а обратная зависимость характеризует проявление токсичности и вытеснение мышьяком биологически активных элементов, то можно отметить, что только в почках и сердце испытанные

дозы мышьяка не привели к эффектам токсического действия. Проявление токсичности мышьяка в отношении других органов выражалось в нарушении про-

цессов с участием молибдена и свинца в крови, молибдена в лёгких, хрома и меди в мышцах, меди в печени, меди и марганца в щитовидной железе.

Таблица 5. Связь содержания мышьяка с другими элементами в тканях органов белых крыс линии Вистар при подострой (3 недели) пероральной загрузке мышьяком и сурьмой в дозах 0,015 и 0,061 мг/кг/сут соответственно и 4-х недельном восстановительном периоде

Table 5. Association of arsenic content with other elements in the tissues of the organs of white Wistar rats with subacute (3 weeks) oral seeding with arsenic and antimony in doses of 0,015 and 0,061 mg/kg/day, respectively, and in a 4-week recovery period

Орган Organ	Статистический параметр Statistical parameter	S	Cl	Ti	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	Br	Mo	Hg	Pb	Sb
Кровь Blood	r	-0,02	0,55	-0,26	-0,10	-0,52	-0,63	-0,19	-0,08	-0,29	-0,682	-0,04	-0,81	0,98
	p	–	–	–	–	–	–	–	–	–	<0,05	–	<0,05	<0,05
Лёгкие Lungs	r	0,70	0,30	0,54	-0,17	0,14	0,02	-0,17	-0,58	0,10	-0,75	0,003	0,82	–
	p	<0,05	–	–	–	–	–	–	–	–	<0,05	–	<0,05	–
Мышцы Muscle	r	0,82	0,45	0,77	-0,91	-0,40	-0,51	-0,73	-0,40	-0,20	0,45	0,75	0,47	–
	p	<0,05	–	<0,05	<0,05	–	–	<0,05	–	–	–	<0,05	–	–
Печень Liver	r	0,45	0,26	0,11	0,45	0,74	0,86	-0,79	-0,16	-0,14	-0,31	Н.д. N.d.	0,58	–
	p	–	–	–	–	<0,05	<0,05	<0,05	–	–	–	Н.д. N.d.	0,09	–
Почки Kidney	r	0,81	0,38	0,33	0,28	0,71	0,62	-0,29	0,03	-0,05	-0,37	-0,15	0,91	–
	p	<0,05	–	–	–	<0,05	0,07	–	–	–	–	–	<0,05	–
Сердце Heart	r	0,74	0,77	-0,25	-0,31	-0,03	-0,29	-0,54	0,18	0,79	-0,37	0,90	-0,39	–
	p	<0,05	<0,05	–	–	–	–	–	–	<0,05	–	<0,05	–	–
Щитовидная железа Thyroid	r	-0,49	0,22	0,24	0,06	-0,92	-0,61	-0,92	0,83	0,06	-0,45	-0,54	0,63	–
	p	–	–	–	–	<0,05	–	<0,05	<0,05	–	–	–	0,059	–

Примечание: Н.д. – нет данных

Note: N.d. – not determined.

Следовательно, подострое пероральное комбинированное воздействие сурьмы и мышьяка в дозах 0,061 и 0,015 мг/кг/сут вызывает элементный дисбаланс в органах: молибдена и свинца в крови, молибдена в лёгких, хрома и меди в мышцах, меди в печени, меди и марганца в щитовидной железе.

Заключение

1. Маркёрами экспозиции перорального поступления в теплокровный организм соединений мышьяка является увеличение его концентрации в тканях всех исследованных органов: печени, почек, сердца, крови, легких, щитовидной железы; сурьма накапливалась в крови.
2. Маркёрами ответа организма на подострое пероральное поступление соединений мышьяка и сурьмы служат:
 - уменьшение концентрации элементов в крови (на 18–38 % – хром, медь, железо, марганец, молибден, никель, титан);

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Salomons W. Environmental impact of metals derived from mining activities: Processes, predictions, prevention // Journal of Geochemical Exploration. – 1995. – V. 52. – № 1–2. – P. 5–23.
2. The hydrogeochemistry of the Nickel Rim mine tailings impoundment, Sudbury, Ontario / R. Johnson, D. Blowes, W. Robertson, J. Jambor // Journal of Contaminant Hydrology. – 2000. – V. 41. – № 1–2. – P. 49–80.
3. Akcil A., Koldas S. Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies // Journal of Cleaner Production. – 2006. – V. 14. – № 12–13. – P. 1139–1145.
4. Lottermoser B. Mine wastes. – Berlin, Heidelberg: Springer, 2003. – 311 p.

- элементный дисбаланс в органах: молибдена и свинца в крови, молибдена в лёгких, хрома и меди в мышцах, меди в печени, меди и марганца в щитовидной железе.
3. Скорость элиминации мышьяка и сурьмы преобладает над абсорбцией в ряду органов: для мышьяка – кровь, печень, почки, щитовидная железа, сердце, лёгкие; для сурьмы – мышцы, кровь.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-17-00134).

Конфликт интересов отсутствует.

Авторы выражают слова искренней благодарности главе Комсомольского поселения Васильеву А.М. за поддержку и оказание содействия в планировании и организации данного исследования, ректору ФГБОУ ВО «НГМУ» профессору, д.м.н. Маринкину И.О. за предоставление экспериментальных животных, оборудования и помещений вивария.

5. Hydrological modeling of a watershed affected by acid mine drainage (Odiel River, SW Spain). Assessment of the pollutant contributing areas / L. Galván, M. Ollas, C. Cánovas, A. Sarmiento, J. Nieto // Journal of Hydrology. – 2016. – V. 540. – P. 196–206.
6. Ковальский В.В. 60 лет биогеохимии в СССР. Биогеохимическое районирование и геохимическая экология // Тр. Биогеохим. лаб. – М.: Наука, 1985. – Т. 20. – С. 5–24.
7. Корнеева Т.В., Юркевич Н.В., Аминов П.Г. Геохимические особенности миграционных потоков в зоне влияния горнопромышленного техногенеза (г. Медногорск) // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2017. – Т. 328. – № 2. – С. 85–94.
8. Огулов А.С., Турбинский В.В. Комплексные геохимические исследования в проектировании санитарно-защитных зон гор-

- но-обогатительных комбинатов // ИнтерЭкспо Гео – Сибирь. – 2017. – № 3. – С. 210–214.
9. Трофимович Е.М., Гурвич С.М. Охрана водных объектов при добыче и обогащении руд и углей. – М.: Недра, 1985. – 192 с.
 10. Geochemical and mineralogical aspects of sulfide mine tailings / M. Lindsay, M. Moncur, J. Bain, J. Jambor, C. Ptacek, D. Blowes // Applied Geochemistry. – 2015. – V. 57. – P. 157–177.
 11. Иванов В.В., Малинецкий Г.Г. Россия: XXI век. Стратегия прорыва: Технологии. Образование. Наука. – М.: ЛЕНАНД, 2016. – 304 с.
 12. Копанев В.А., Гинзбург Э.Х., Семенова В.Н. Метод вероятностной оценки токсического эффекта / отв. ред. Ю.С. Каган. – Новосибирск: Наука: Сиб. отд-ние, 1988. – 122 с.
 13. Ермаков В.В. Геохимическая экология и биогеохимические критерии оценки экологического состояния таксонов биосферы // Геохимия. – 2015. – № 3. – С. 203–221.
 14. Nagajyoti P., Lee K., Sreekanth T. Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review // Environmental Chemistry Letters. – 2010. – V. 8. – № 3. – P. 199–216.
 15. Health risk from heavy metals via consumption of food crops in the vicinity of Dabaoshan mine, South China / P. Zhuang, M. McBride, H. Xia, N. Li, Z. Li // Science of The Total Environment. – 2009. – V. 407. – № 5. – P. 1551–1561.
 16. Биогеохимическая дифференциация живого вещества и биоразнообразия в условиях ардонского полиметаллического субрегиона биосферы / В.В. Ермаков, С.Ф. Тютиков, А.П. Дегтярёв, В.А. Сафонов, В.В. Данилова, С.Д. Хушвахтова, У.А. Гуляева, Е.В. Кречетова // Геохимия. – 2018. – № 4. – С. 336–350.
 17. Актуальные проблемы профилактической медицины в Уральском регионе / В.Б. Гурвич, Э.Г. Плутко, С.В. Кузмин, К.П. Селянкина, В.В. Рыжов, Н.П. Макаренко, В.Г. Надеенко // Сборник научных трудов и научно-практических работ, посвященный 80-летию госсанэпидслужбы России. – Асбест: ГОУП Асбестов. тип., 2002. – С. 76–81.
 18. Ермаков В.В., Ковальский Ю.В. Техногенез и биогеохимическая эволюция таксонов биосферы // Биогеохимия техногенеза и современные проблемы геохимической экологии (в двух томах). – Барнаул: Институт водных и экологических проблем СО РАН, 2015. – Т. 1. – С. 8–12.
 19. Зайцева Н.В., Устинова О.Ю. Медико-профилактические технологии для задач управления риском нарушений здоровья населения, ассоциированных с воздействием факторов среды обитания // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 10-4. – С. 665–670.
 20. Химический элементный состав органов и тканей человека и его экологическое значение / Л.П. Рихванов, Н.В. Барановская, Т.Н. Игнатова, А.Ф. Судыко, Г.П. Сандимирова, Н.Н. Пахомова // Геохимия. – 2011. – № 7. – С. 779–784.
 21. Геохимические особенности техногенного озера, содержащего отходы цианирования золото-арсенопирит-кварцевых руд / О.Л. Гаськова, С.Б. Бортникова, А.А. Айрияц, Ю.П. Колмогоров, М.В. Пашков // Геохимия. – 2000. – № 3. – С. 317–328.
 22. Characterization of a gold extraction plant environment in assessing the hazardous nature of accumulated wastes (Kemerovo region, Russia) / S. Bortnikova, V. Olenchenko, O. Gaskova, N. Yurkevich, N. Abrosimova, E. Shevko, A. Edelev, T. Korneeva, I. Provornaya, L. Eder // Applied Geochemistry. – 2018. – V. 93. – P. 145–157.
 23. Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. – М.: Минюст РФ, 2003. – 468 с.
 24. Определение основных компонентов силикатных горных пород рентгеноспектральным флуоресцентным методом. Инструкция НСАМ 202РС / И.В. Сорокин, В.А. Симаков, Л.И. Земцова, Б.А. Цимошенко. – М.: ВИМС, 1983. – 29 с.
 25. Baryshev V.B., Kulipanov G.N., Scrinsky A.N. X-ray fluorescence elemental analysis using synchronous radiation // Handbook of Synchrotron Radiation / Eds. G. Brown, D. Moncton. – Amsterdam: Elsevier, 1991. – V. 3. – P. 639–641.
 26. NIST. Standard Reference Materials. Catalog 1995-96. NIST Special Publication 260 / Ed. by N.M. Trahey. – Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, 1995. – 167 p.
 27. Руководство по оценке риска для здоровья населения при воздействии химических веществ, загрязняющих окружающую среду. Р 2.1.10.1920-04. – М.: Федеральный центр госстандартизации Минздрава России, 2004. – 143 с.
 28. Современное представление о токсикодинамике и токсикокинетике. URL: <http://myzooplanet.ru/farmakologiya-toksikologiya-veterinarnaya/sovremennoe-predstavlenie-toksikodinamike-15583.html> (дата обращения 22.12.2018).
 29. Землянова М.А., Кольдибекова Ю.В. Современные подходы к оценке нарушений метаболизма ксенобиотиков при поступлении в организм из внешней среды // Экология человека. – 2012. – № 8. – С. 8–14.
 30. Макдермотт М. Секреты эндокринологии / Пер. с англ. – М.; СПб: Бином, Невский диалект, 2000. – 464 с.
 31. Турбинский В.В., Бортникова С.Б. О соотношении мышьяка и сурьмы в биогеохимических провинциях как факторов риска здоровью // Анализ риска здоровью. – 2018. – № 3. – С. 136–143.
 32. Antimony speciation in the environment: recent advances in understanding the biogeochemical processes and ecological effects / M. He, N. Wang, X. Long, C. Zhang, C. Ma, Q. Zhong, A. Wang, Y. Wang, A. Pervaiz, J. Shan // Journal of Environmental Sciences. – 2019. – V. 75. – P. 14–39.
 33. Ткачева Т.А., Карпухина Е.А., Каютина С.В. Оценка потенциального риска развития вредных эффектов при воздействии химического фактора на основе различных токсикологических параметров // Медицина труда и промышленная экология. – 2008. – № 6. – С. 69–74.
 34. Monomethylated trivalent arsenic species disrupt steroid receptor interactions with their DNA response elements at non-cytotoxic cellular concentrations / J. Gosse, V. Taylor, B. Jackson, J. Hamilton, J. Bodwell // Journal of Applied Toxicology. – 2013. – V. 34. – № 5. – P. 498–505.
 35. Taylor S.R., McLennan S.M. The continental crust: its composition and evolution. – United States, 1985. – 312 p.

Поступила 13.03.2020 г.

Информация об авторах

Турбинский В.В., доктор медицинских наук, доцент, профессор кафедры гигиены и экологии Новосибирского государственного медицинского университета Минздрава России.

Бортникова С.Б., доктор геолого-минералогических наук, профессор, заведующая лабораторией геоэлектрохимии Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука Сибирского отделения Российской академии наук.

Никифорова Н.Г., доктор биологических наук, профессор, заведующая кафедрой гигиены и экологии Новосибирского государственного медицинского университета Минздрава России.

Озудов А.С., кандидат медицинских наук, заведующий отделом токсикологии Новосибирского научно-исследовательского института гигиены Роспотребнадзора.

Айзман Р.И., доктор биологических наук, профессор, заведующий кафедрой анатомии, физиологии и безопасности жизнедеятельности Новосибирского государственного педагогического университета.

Корнеева Т.В., кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник лаборатории геоэлектрохимии Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН.

Франовский С.Ю., аспирант факультета почвоведения Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

UDC 556.04

MARKERS OF BIOGEOCHEMICAL MONITORING IN THE SULPHIDE ORES TAILINGS AREA

Viktor V. Turbinskiy¹,
vvturbinski@mail.ru

Svetlana B. Bortnikova²,
BortnikovaSB@ipgg.sbras.ru

Natalya G. Nikiforova¹,
natnik@ngs.ru

Alexandr S. Ogudov³,
ogudov.tox@yandex.ru

Roman I. Aizman⁴,
aizman.roman@yandex.ru

Tatyana V. Korneeva²,
korneevatv@ipgg.sbras.ru

Sergey Yu. Franovsky⁵,
franovsky.sergey@gmail.com

¹ Novosibirsk State Medical University of the Ministry of Health of Russia,
52, Krasny avenue, Novosibirsk, 630091, Russia.

² Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS,
3, Koptuyug avenue, Novosibirsk, 630090, Russia.

³ Novosibirsk Scientific Research Institute of Hygiene, Rospotrebnadzor,
7, Parkhomenko street, Novosibirsk, 630108, Russia.

⁴ Novosibirsk State Pedagogical University,
28, Vilyuyskaya street, Novosibirsk, 630126, Russia.

⁵ Lomonosov Moscow State University,
bld. 12, 1, Leninskie Gory, Moscow, 119991, Russia.

Relevance. Sulfide mining tailings as a source of chemical element pollution of the environment are a significant risk to household water use and public health. On the example of the sulfide tailings impoundment at the Komsomolsk settlement (Kemerovo region), containing cyanidation wastes of gold-arsenopyrite-quartz ores, the effects of arsenic and antimony on warm-blooded animals is shown. The elemental markers of wastewater toxicity were substantiated in the experiment on laboratory animals.

The aim of the research is to substantiate the environmental monitoring markers and warm-blooded organisms under the risk of exposure to tailings of sulfide ore dressing waste.

The methods of the research included sampling water from a hydraulic dump to use it as a drink for experimental animals (male Wistar white rats weighing 250–290 g). Water was analyzed for a number of chemical elements by ICP-AES. Further, after preparation of the animals, the elemental composition of the tissues was determined. The analysis was performed by the XRD-SI method at the VEPP-3 elemental analysis station (INP SB RAS). The emission spectra were processed using the AXIL program.

The results. According to the elemental composition of tissues of organs – liver, kidneys, heart, lungs, thyroid gland – of male white Wistar rats, the markers of exposure of the combined action of antimony and arsenic in doses of 42–61 and 10–15 µg/kg/day, respectively, were determined. It was found that the effect of antimony and arsenic in the doses studied is accompanied by their accumulation in the tissues of animal organs, and changes in the balance of other elements – zinc, copper, iron, manganese, strontium, nickel, and lead. Coefficients of absorption and elimination of arsenic and antimony for tissues of internal organs at oral intake were calculated and the correlation of elements in different organs was shown.

Key words:

Sulfide ores, tailings, drainage waters, antimony, arsenic, drinking water, tissues of organs, absorption constant, elimination constant.

The research was financially supported by the RSF (grant no. 19-17-00134).

There is no conflict of interests.

The authors express thanks to A.M. Vasilyev, the head of Komsomolsky settlement for support and assistance in planning and arranging the research, to I.O. Marinkin, the rector of NGMU, professor, Dr. Sc., for the experimental animals, equipment and vivarium.

REFERENCES

1. Salomons W. Environmental impact of metals derived from mining activities: Processes, predictions, prevention. *Journal of Geochemical Exploration*, 1995, vol. 52, no. 1–2, pp. 5–23.
2. Johnson R., Blowes D., Robertson W., Jambor J. The hydrogeochemistry of the Nickel Rim mine tailings impoundment, Sudbury, Ontario. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2000, vol. 41, no. 1–2, pp. 49–80.
3. Akcil A., Koldas S. Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. *Journal of Cleaner Production*, 2006, vol. 14, no. 12–13, pp. 1139–1145.
4. Lottermoser B. *Mine Wastes*. Berlin; Heidelberg, Springer, 2003. 311 p.
5. Galván L., Ollas M., Cánovas C., Sarmiento A., Nieto J. Hydrological modeling of a watershed affected by acid mine drainage

- (Odiel River, SW Spain). Assessment of the pollutant contributing areas. *Journal of Hydrology*, 2016, vol. 540, pp. 196–206.
6. Kovalskiy V.V. 60 let biogeokhimii v SSSR. Biogeokhimicheskoe rayonirovanie i geokhimicheskaya ekologiya [60 years of biogeochemistry in the USSR. Biogeochemical zoning and geochemical ecology]. *Tr. Biogeokhim. lab.* Moscow, Nauka Publ., 1985. Vol. 20, pp. 5–24.
 7. Korneeva T.V., Yurkevich N.V., Aminov P.G. Geochemical features of migration flows in the impact zone of mining technogenesis (Mednogorsk). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2017, vol. 328, no. 2, pp. 85–94. In Rus.
 8. Ogudov A.S., Turbinskiy V.V. Integrated geochemical studies in the design of sanitary protection zones of mining and processing plants. *InterExpo Geo – Siberia*, 2017, no. 3, pp. 210–214.
 9. Trofimovich E.M., Gurvich S.M. *Okhrana vodnykh ob'ektov pri dobyche i obogashchenii rud i ugley* [Protection of water bodies during the extraction and concentration of ores and coal]. Moscow, Nedra Publ., 1985. 192 p.
 10. Lindsay M., Moncur M., Bain J., Jambor J., Ptacek C., Blowes D. Geochemical and mineralogical aspects of sulfide mine tailings. *Applied Geochemistry*, 2015, vol. 57, pp. 157–177.
 11. Ivanov V.V., Malinetskiy G.G. *Rossiya: XXI vek. Strategiya proryva: Tekhnologii. Obrazovaniye. Nauka* [Russia: XXI century. Breakthrough Strategy: Technology. Education. Science]. Moscow, LENAND Publ., 2016. 304 p.
 12. Kopanov V.A., Ginzburg E.Kh., Semenova V.N. *Metod veroyatnostnoy otsenki toksicheskogo effekta* [The method of probabilistic assessment of toxic effect]. Ed. by Yu.S. Kagan. Novosibirsk, Nauka Publ., 1988. 122 p.
 13. Ermakov V.V. Geochemical ecology and biogeochemical criteria for assessing the ecological state of biosphere taxa. *Geochemistry*, 2015, no. 3, pp. 203–221. In Rus.
 14. Nagajyoti P., Lee K., Sreekanth T. Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 2010, vol. 8, no. 3, pp. 199–216.
 15. Zhuang P., McBride M., Xia H., Li N., Li Z. Health risk from heavy metals via consumption of food crops in the vicinity of Dabaoshan mine, South China. *Science of the Total Environment*, 2009, vol. 407, no. 5, pp. 1551–1561.
 16. Ermakov V., Tyutikov S., Degtyarev A., Safonov V., Danilova V., Khushvaktova S., Gulyaeva U., Krechetova E. Biogeochemical differentiation of living matter and biodiversity in the Ardon polymetallic subregion of the biosphere. *Geochemistry International*, 2018, vol. 56, no. 4, pp. 318–331. In Rus.
 17. Gurvich V.B., Plotko E.G., Kuzmin S.V., Selyankina K.P., Ryzhov V.V., Makarenko N.P., Nadeenko V.G. Aktualnye problemy profilakticheskoy meditsiny v Uralskom regione [Actual problems of preventive medicine in the Ural region]. *Sbornik nauchnykh trudov i nauchno-prakticheskikh rabot, posvyashchenny 80-letiyu gossanepidsluzhby Rossii* [Proc. of scientific works dedicated to the 80th anniversary of State Sanitary and Epidemiological Service of the Russian Federation]. Asbest, GUP Asbestov. typ., 2002. pp. 76–81.
 18. Ermakov V.V., Kovalskiy Yu.V. Tekhnogenez i biogeokhimicheskaya evolyutsiya taksonov biosfery [Technogenesis and biogeochemical evolution of biosphere taxa]. *Biogeokhimiya tekhnogenez i sovremennyye problemy geokhimicheskoy ekologii* [Biogeochemistry of technogenesis and modern problems of geochemical ecology]. Barnaul, Institute of Water and Environmental Problems SB RAS, 2015. Vol. 1, pp. 8–12.
 19. Zaytseva N.V., Ustinova O.Yu. Medical and preventive technologies for the management of health disorders associated with the environmental impact. *Fundamental research*, 2014, no. 10 (P. 4), pp. 665–670. In Rus.
 20. Rikhanov L., Baranovskaya N., Ignatova T., Sudyko A., Sandimirova G., Pakhomova N. Trace elements in human organs and tissues and their significance for environmental monitoring. *Geochemistry International*, 2011, vol. 49, no. 7, pp. 738–742. In Rus.
 21. Gaskova O.L., Bortnikova S.B., Ayriyants A.A., Kolmogorov Yu.P., Pashkov M.V. Geokhimicheskie osobennosti tekhnogennoy ozera, soderzhashchego otkhody tsianirovaniya zoloto-arsenopirit-kvartsevykh rud [Geochemical features of a technogenic lake containing cyanidation wastes of gold-arsenopyrite-quartz ores]. *Geokhimiya*, 2000, no. 3, pp. 317–328.
 22. Bortnikova S., Olenchenko V., Gaskova O., Yurkevich N., Abrosimova N., Shevko E., Edelev A., Korneeva T., Provornaya I., Eder L. Characterization of a gold extraction plant environment in assessing the hazardous nature of accumulated wastes (Kemerovo region, Russia). *Applied Geochemistry*, 2018, vol. 93, pp. 145–157.
 23. *Gigienicheskie normativy GN 2.1.5.1315-03. Predelno dopustimyye kontsentratsii (PDK) khimicheskikh veshchestv v vode vodnykh ob'ektov khozyaystvenno-pityevogo i kulturno-bytovogo vodopolzovaniya* [Hygienic standards of GN 2.1.5.1315-03. The maximum permissible concentration of chemicals in the water of water bodies of domestic, drinking, and cultural and domestic water use]. Moscow, Minyust RF Publ., 2003. 468 p.
 24. Sorokin I.V., Simakov V.A., Zemtsova L.I., Tsimoshenko B.A. *Opreделение osnovnykh komponentov silikatnykh gornykh porod rentgenospektralnym fluoretsentnym metodom. Instruktsiya NSAM 202RS* [Determination of the main components of silicate rocks by the X-ray fluorescence method. Instruction NSAM 202RS]. Moscow, VIMS Publ., 1983. 29 p.
 25. Baryshev V.B., Kulipanov G.N., Scrinisky A.N. X-ray fluorescence elemental analysis using synchronous radiation. *Handbook of Synchrotron Radiation*. Eds. G. Brown, D. Moncton. Amsterdam, Elsevier, 1991. Vol. 3, pp. 639–641.
 26. *NIST. Standard Reference Materials. Catalog 1995–96. NIST Special Publication 260*. Ed. by N.M. Trahey. Gaithersburg, National Institute of Standards and Technology, 1995. 167 p.
 27. *Rukovodstvo po otsenke riska dlya zdorovya naseleniya pri vozdeystvii khimicheskikh veshchestv, zagryaznyayushchikh okruzhayushchuyu sredu. Rukovodstvo. R 2.1.10.1920-04* [Guidance on assessing public health risk from exposure to chemicals that pollute the environment. Leadership. R 2.1.10.1920-04]. Moscow, Federal Center for State Sanitary and Epidemiological Supervision of the Ministry of Health of Russia, 2004. 143 p.
 28. *Sovremennoe predstavlenie o toksikodinamike i toksikokinetike* [Modern understanding of toxicodynamics and toxicokinetics]. Available at: <http://myzooplanet.ru/farmakologiya-toksikologiya-veterinarnaya/sovremennoe-predstavlenie-toksikodinamike-15583.html> (accessed 22 December 2018).
 29. Zemlyanova M.A., Koldibekova Yu.V. Sovremennyye podkhody k otsenke narusheniy metabolizma ksenobiotikov pri postuplenii v organizm iz vneshney sredy [Modern approaches to assessing metabolic disorders of xenobiotics when ingested from the external environment]. *Ekologiya cheloveka*, 2012, no. 8, pp. 8–14.
 30. Makdermott M. *Sekrety endokrinologii* [Endocrinology secrets]. Moscow, St-Petersburg, Binom, Nevskiy dialekt Publ., 2000. 464 p.
 31. Turbinskiy V., Bortnikova S. O sootnoschenii myshyaka i surmi v biogeokhimicheskikh provintsiiyakh kak faktor riska zdorovyu [Proportions of arsenic and antimony in biogeochemical provinces as health risk factors]. *Health Risk Analysis*, 2018, no. 3, pp. 136–143. In Rus.
 32. He M., Wang N., Long X., Zhang C., Ma C., Zhong Q., Wang A., Wang Y., Pervaiz A., Shan J. Antimony speciation in the environment: Recent advances in understanding the biogeochemical processes and ecological effects. *Journal of Environmental Sciences*, 2019, vol. 75, pp. 14–39.
 33. Tkacheva T.A., Karpukhina E.A., Kayutina S.V. Otsenka potentsialnogo riska razvitiya vrednykh effektov pri vozdeystvii khimicheskogo faktora na osnove razlichnykh toksikologicheskikh parametrov [Assessment of potential risk of harmful effects when exposed to a chemical factor based on various toxicological parameters]. *Meditsina truda i promyshlennaya ekologiya*, 2008, no. 6, pp. 69–74.
 34. Gosse J., Taylor V., Jackson B., Hamilton J., Bodwell J. Monomethylated trivalent arsenic species disrupt steroid receptor interactions with their DNA response elements at non-cytotoxic cellular concentrations. *Journal of Applied Toxicology*, 2013, vol. 34, no. 5, pp. 498–505.
 35. Taylor S.R., McLennan S.M. *The continental crust: its composition and evolution*. United States, 1985. 312 p.

Received: 13 March 2020.

Information about the authors

Viktor V. Turbinskiy, Dr. Sc., associate professor, professor, Novosibirsk State Medical University of the Ministry of Health of Russia.

Svetlana B. Bortnikova, Dr. Sc., professor, head of laboratory, Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS.

Natalya G. Nikiforova, Dr. Sc., professor, head of the Department of hygiene and ecology, Novosibirsk State Medical University of the Ministry of Health of Russia.

Alexandr S. Ogudov, Cand. Sc., head of the Department of toxicology, Novosibirsk Scientific Research Institute of Hygiene, Rospotrebnadzor .

Roman I. Aizman, Dr. Sc., professor, head of the Department of anatomy, physiology and life safety, Novosibirsk State Pedagogical University.

Tatyana V. Korneeva, Cand. Sc., researcher, Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS.

Sergey Yu. Franovsky, postgraduate student, Lomonosov Moscow State University.

УДК 550.47

ЦЕРИЙ В КОМПОНЕНТАХ ЛАНДШАФТА ШЕРЛОВОГОРСКОГО ГОРНОРУДНОГО РАЙОНА (ЮГО-ВОСТОЧНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ)

Юргенсон Георгий Александрович¹,
yurgga@mail.ru

Солодухина Мария Анатольевна¹,
mabn@ya.ru

Филенко Роман Андреевич¹,
filrom@yandex.ru

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

Актуальность исследования заключается в необходимости познания биогеохимии лантаноидов в природно-антропогенном ландшафте.

Целью работы является изучение поведения церия в геосистеме уникального редкометалльно-олово-полиметаллического Шерловогорского горнопромышленного района в Юго-Восточном Забайкалье.

Методология исследования заключается в изучении поведения церия в звеньях цепи: горная порода (руда)→почва (технозем)→растение→корневая система→наземная часть. Отбор проб почвообразующих горных пород, руд, почв и растений проведен в течение полевых сезонов 2001–2016 гг. Пробы почв отобраны в соответствии с ГОСТ 17.4.4. 02-84, по искусственным обнажениям. В работе использованы данные анализа 37 проб горных пород и руд, 211 почв, 119 техноземов и 215 проб (3225 экземпляров) травянистых растений.

Методика работы заключалась в минералого-геохимическом изучении горных пород и руд с использованием оптической и электронной микроскопии. Химический состав горных пород, минералов, почв, техноземов и растений изучен методами ICP MS.

Результаты. Впервые изучено поведение церия в ландшафте Шерловогорского рудного поля. Основным источником церия в почвах и техноземах рудного района является монацит-(Се). Он находится в грейзенах и кварцево-жильных телах, локализованных в Шерловогорском гранитном массиве, окисленных рудах, хранящихся на складах некондиционных руд и отвалах. Другими носителями церия являются азардит и гоудейит. Он входит также в состав флюорита (8,2–1182 ppm), вольфрамита (0,4–11,1 ppm), глинистых остаточных полостей в жилах, продуктивных на камнесамоцветное сырье (3,3–206 ppm). Незначительны содержания церия в берилле (0,1–1,2 ppm) и топазе (0,2–2,81 ppm). Содержание Се в сульфидном минеральном комплексе в жилах с камнесамоцветным сырьем варьирует от 5,6 до 99,4 ppm. В мелкообломочном материале почв и техноземов содержание Се находится в пределах 0,0051–0,0384 %. В экспериментах показана возможность выноса церия на ландшафт водными растворами, содержащими до 0,73 ppm. На всех участках среднее содержание в почвах находится в пределах 3,3–310 ppm, а в техноземах – 30–377 ppm. Максимальное содержание церия (ppm) установлено в корнях травянистых растений (1,0–3,9) (КБП 0,02–0,03), а минимальное – в их наземных частях (0,8–1,4) (КБП 0,01–0,02). Это свидетельствует о весьма незначительном захвате его растениями и низком содержании в кормовой части пастбищных растений. Однако насколько это безопасно для домашних животных, пока не известно и требует специальных исследований.

Ключевые слова:

Церий, ландшафт, почва, технозем, растение, коэффициент биологического поглощения, накопление, органы растения, Шерловогорский горнорудный район, Забайкалье.

Введение

Существенным негативным фактором состояния окружающей среды являются отходы горного производства, в которых минералы-носители токсичных элементов находятся в измельченном состоянии, обладают значительно большей поверхностью и становятся объектом агрессивной деятельности воды, воздуха, углекислоты, микроорганизмов [1]. Особенно это относится к отвальным хвостам обогатительных фабрик. Интерес к содержанию лантаноидов вообще и церия в частности достаточно стабилен и особенно в последние годы в почвах в результате выветривания гранитоидов даны в [2–4]. По данным А.А. Ганзеева [5] из минералов щелочно-гранитных магматических систем, в частности кукульбейского интрузивного комплекса, к которому относятся граниты Шерловогорского массива, концентраторами легких редкоземельных элементов (РЗЭ) являются TR-

пирохлор, бастнезит, монацит, эшинит, чевкинит, развитых в Забайкалье. Концентрации и условия подвижности РЗЭ в почвах обсуждаются в мировой литературе: установлено, что содержания РЗЭ в почвах зависят от свойств почвообразующей породы, степени ее выветрелости, содержания глинистых минералов, органического вещества и других факторов и варьируют в пределах 0,2–86,4 ppm для почвы [5–11]. По данным В.В. Иванова, среднее содержание церия в почвах составляет 43±14 ppm [5]. Содержание церия в глинах рыхлого материала полостей из жил, продуктивных на камнесамоцветное сырье Шерловой Горы, находится в пределах 20–200 ppm [12]. Вариации содержания церия в техноземах хвостохранилищ ряда остановленных рудников составляют (ppm) 0,5–17,8 для золотополиметаллических руд, 7,9–72,9 – для золото-молибденовых. В ряде работ рассмотрена геохимия церия в водной среде [8–10, 13–16]. При

этом перенос водными потоками происходит преимущественно во взвешях [16]. Показано, что в озерных осадках могут формироваться фторкарбонаты РЗЭ [17]. Установлено, что относительная подвижность церия (удельная гидратация DH^0) Ce^{3+} достаточно высокая, так же как лантана и иттрия, и варьирует от 1 до 11 ккал/г [5]. Для Ce^{4+} она уменьшается от 11 до 27,5 [5]. О вероятных формах миграции РЗЭ имеются данные В.А. Чудаевой и О.В. Чудаева, свидетельствующие о содержании растворенного церия в кислых водах рек на 2–3 порядка выше, чем в щелочных [16].

Особенностью РЗЭ является их совместное нахождение в земной коре, и суммарное содержание La, Ce и Nd составляет около 10^{-3} % [5; 17–19]. Церий среди лантаноидов относится к самым распространенным, и его кларк земной коры равен 70 ppm [5; 17–19]. Токсичность стабильных изотопов Ce слабо изучена. Потенциал ионизации 20,08 кДж/моль. В земной коре, в отличие от лантана и других лантаноидов, проявляет валентность 3^+ и 4^+ . Химически активен и легко гидратируется, $Ce(OH)_3$ легко переходит в раствор. Основными минералами-носителями РЗЭ являются: монацит, ксенотим, фторкарбонаты, а также тантало-ниобаты. Среди монацитов преобладают их цериевые разновидности. Непосредственно в самих гранитоидах также преобладают РЗЭ цериевой подгруппы, тогда как в рудных минералах пегматитов и грейзенов относительно широко развиты менее распространенные тяжелые РЗЭ иттриевой подгруппы. Например, в вольфрамитах грейзенов Шерловой Горы резко преобладают тяжелые РЗЭ, что связано с накоплением их в остаточных расплавах [20, 21] и обусловлено, вероятно, лантаноидным сжатием, определяющим накопление в них тяжелых РЗЭ [22].

В условиях гипергенеза проявляется способность церия, как и всех лантаноидов, к комплексообразованию и, вероятно, выносу и миграции их при участии грунтовых вод и атмосферных осадков на ландшафте с образованием пока еще не выявленных элементарно-органических соединений и твердых минеральных фаз. Во всяком случае, первый опыт изучения минеральных форм редкоземельных элементов в зоне окисления, Шерловогорского месторождения, развивающейся в дезинтегрированном, в том числе глыбовом материале, образовавшемся в открытых горных выработках, показал их достаточно осязаемое развитие [23]. Согласно [6], РЗЭ могут мигрировать из верхних кислых горизонтов почв в более глубокие и сорбироваться гидроксидами железа и марганца. Известно также обогащение РЗЭ глинистой фракции почв [3], на что однозначно указывают также и наши данные [12].

На примере почв Западного Забайкалья выявлено, что концентрации легких РЗЭ возрастают по мере увеличения в профиле почвы содержания глинистых частиц, лессовых отложений, карбонатов, что может приводить к формированию комплексных карбонатных соединений, сорбции РЗЭ подстилающими по-

кровными суглинками [6, 24]. В серой лесной почве валовое содержание церия и его подвижных форм значительно варьировало по профилю [6, 24]: в верхнем горизонте валовое содержание элемента составляло 39,3 ppm и с глубиной возрастало до 62,3 ppm (горизонт Вк), а затем в нижнем слое почвы (57–75 см) происходило уменьшение валового содержания Ce до 54,9 ppm. По данным авторов [6, 24] легкие РЗЭ отличаются низкой миграционной способностью в щелочной среде, что подтверждено в результате изучения форм миграции церия и лантана в реках [16].

Тем не менее имеющиеся в литературе данные о поведении церия не дают основания проследить его поведение в компонентах ландшафта горнопромышленного района. В этом отношении весьма важным является изучение поведения химических элементов в системе горная порода (руда)→кора выветривания (зона окисления)→почва (технозем)→биота в определенном хорошо изученном горнопромышленном районе. Данные о РЗЭ в почвах и растениях имеются в незначительном числе работ [11, 25–27]. Установлена зависимость сверхкларковых содержаний токсикогенов в природных почвах и техноземах от рудно-формационной принадлежности разрабатываемых рудных месторождений. Выявлены типохимические особенности геотехногенных ландшафтов и отходов горного производства в них от геохимической специализации рудных месторождений и вмещающих их околорудных горных пород [1]. Тем не менее было показано, что прямой зависимости содержания этих элементов в растениях от содержания их в почвах нет. Способность растений усваивать эти элементы обусловлена долей их растворимых, прежде всего, водорастворимых форм. Поэтому коэффициенты поглощения их растениями обычно невелики [6].

Одним из наиболее изученных в смысле ландшафтно-геохимических исследований является Шерловогорский горнопромышленный район в Восточном Забайкалье. Здесь на протяжении почти 300 лет с перерывами производилась и производится добыча полезных ископаемых [28]. Однако, несмотря на относительно широкое развитие в его пределах редкометалльной минерализации и присутствие в грейзенах и жилах, содержащих монацит, редкоземельные арсенаты [24, 28, 29] и другие минералы, изучение РЗЭ и наиболее распространенного из них церия (соотношение содержаний Ce/La равно примерно 2) в ландшафте не производилось.

Распределение и поведение РЗЭ в почвах и растениях изучено крайне недостаточно [30, 31]. Поэтому целью исследования является выявление источников Ce и его содержания в почвах, техноземах и травянистых растениях степного природно-техногенного ландшафта Шерловогорского горнопромышленного района.

Объект, материалы и методы исследования

Шерловогорский горнопромышленный район (рис. 1) находится на Юго-востоке Забайкалья, в Борзинском районе Забайкальского края.



Рис. 1. Местоположение Шерловгорского горнопромышленного района
Fig. 1. Location of Sherlovogorsk mining region

Шерловгорский горнопромышленный район включает пять месторождений, представленных на геологической карте (рис. 2), сформировавшихся вследствие функционирования одноименной рудно-магматической системы в юрско-меловое время [28]. Абсолютный возраст её охватывает интервал 153–136 млн лет тому назад.

Основными структурными элементами рудного поля являются Шерловгорский гранитный массив кукульбейского магматического комплекса, с которым связано образование редкометалльно-олово-вольфрамово-висмутного оруденения с самоцветами месторождения Шерловая Гора, и тела субвулканических кислых образований, с которыми связано олово-полиметаллическое оруденение месторождений Сопка Большая и Восточная аномалия [23, 28]. Общая, генеральная, стадийность формирования месторождений заключается в том, что во времени грейзеновая стадия, с которой связано редкометалльно-олово-вольфрамово-висмутное оруденение с самоцветами, сменяется типично гидротермальным олово-полиметаллическим [23]. Продукты последнего в виде сульфидно-касситеритовой ассоциации (касситерит, арсенопирит, сфалерит, пирит, галенит, сульфосоли мышьяка и сурьмы) накладываются на минеральные ассоциации грейзеновых жил. Они широко

распространены в пределах рудного поля. Важнейшей особенностью всего рудного поля является геохимическая специализация с высокими содержаниями таких токсичных химических элементов, как мышьяк, сурьма, висмут, свинец, цинк, кадмий, вольфрам и молибден [1, 28, 29]. В связи с тем, что на месторождении интенсивно развита зона окисления, источниками указанных элементов в почвах являются их сульфатные и другие анионогенные формы, отличающиеся достаточной подвижностью [24, 28].

Здесь развит типичный природно-техногенный ландшафт, в состав которого входит карьер, хвостохранилище, отвалы бедных и забалансовых руд, а также группа олово-полиметаллических и редкометалльных с камнесамоцветным сырьем месторождений, разрабатывавшихся Шерловгорским ГОКом, деятельность которого прекращена в 1993 г. Техногенные массивы, образовавшиеся вследствие работы комбината, постепенно начали зарастать пионерными растениями, такими как полынь Гмелина, таран (горец) узколистый, дендрантема Завадского, мак голостебельный и др. [29].

Отбор проб почвообразующих горных пород, руд, почв и растений был проведен в течение полевых сезонов 2001–2016 гг. на территории Шерловгорского рудного района (рис. 3).

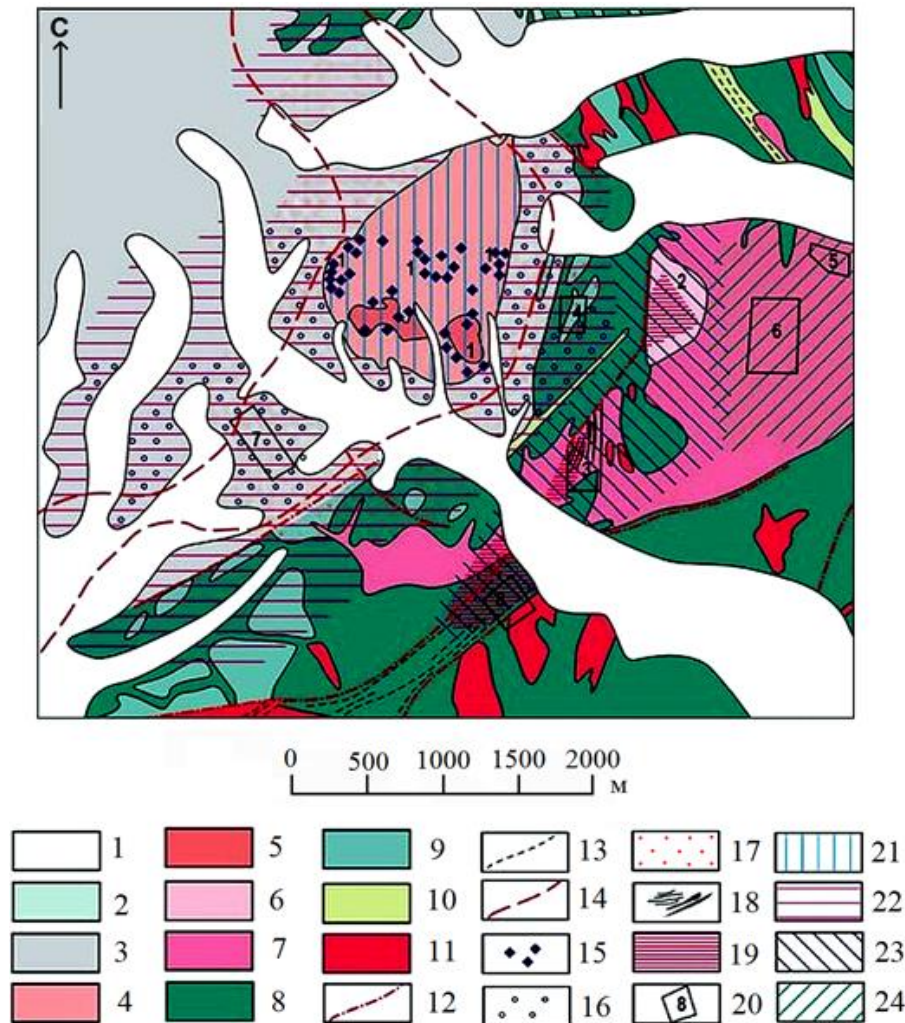


Рис. 2. Схематическая геологическая карта Шерловогорского рудного поля по [28]: 1) четвертичные отложения; 2) отложения нижнего мела, тургинский ярус: песчаники, аргиллиты, конгломераты; 3) нижний карбон: сланцево-песчаниковая толща с прослоями эффузивных пород и реже известняков с фауной турне-визейского возраста; 4) гранит-порфир и порфиридный гранит (Mz); 5) равномерно среднезернистый гранит; 6) эруптивная брекчия кварцевых порфиров II фазы (Mz); 7) субинтрузивные кварцевые порфиры I фазы; 8) диоритовые порфириды и порфириды, реже габбродиорит-порфириды, габбродиориты и диориты (Pz); 9) флюидалные порфириды, их туфы и туфобрекчии (Pz), 10) серпентиниты (по ультрабаазитам); 11) плагиограниты и граниты палеозоя; 12) разрывные нарушения; 13) зона смятия, расслаивания и дробления; 14) предполагаемое подземное продолжение Шерловогорского массива гранитов; 15) грейзеновые тела; 16) участки грейзенизации во вмещающих граниты породах; 17) зона контактового метаморфизма; 18) кварц-турмалиновые жилы с оловом; 19) зоны турмалинизации; 20) рудные участки и их номера: 1 – Шерловогорский грейзеново-вольфрамовый, 2 – Сопка Большая, 3 – Кварц-турмалиновый отрог, 4 – Аплитовый отрог, 5 – Северо-восточный, 6 – Восточный, 7 – верховье пади Заводской, 8 – Высокий; 21–24 – зоны минерализации: 21 – вольфрамитовая-грейзеновая в гранитах; 22 – кварц-полевошпат-вольфрамит-касситеритовая; 23 – турмалино-сульфидно-касситеритовая; 24 – сфалерит-галенитовая со слабым сульфидно-касситеритовым оруденением.

Fig. 2. Schematic geological map of Sherlovogorsk ore field by [28]. 1) Quarternary; 2) Lower Cretaceous, Turga Formation sandstone, mudstone and conglomerate; 3) Lower Carboniferous shale and sandstone sequence intercalated with volcanic rocks and less frequent Tournaisian-Vise fossils; 4) Mesozoic porphyry granite and porphyritic granite; 5) equigranular medium-grained granite; 6) Mesozoic eruption breccia of second-phase quartz porphyry; 7) subvolcanic first-phase quartz porphyry; 8) Paleozoic porphyry diorite and porphyries, less frequent porphyry gabbro-diorite, gabbro-diorite, and diorite; 9) Paleozoic flow porphyries, their tuff and tuff breccia; 10) serpentinite after ultramafic rocks; 11) Paleozoic plagiogranite and granite; 12) faults: (a) revealed, (b) presumable; 13) shear zone; 14) presumable underground continuation of the Sherlova Gora granite pluton; 15) greisen bodies; 16) greisenized zones within country rocks; 17) zone of contact metamorphism; 18) Sn-bearing quartz-tourmaline veins; 19) tourmaline zones; 20) ore areas and its numbers: 1 – Sherlova Gora greisen wolframite, 2 – Bolshaya Hill, 3 – Quartz-Tourmaline spur, 4 – Aplite spur, 5 – severo-vostochny, 6 – Vostochny, 7 – Upper Zavodskaya fold, 8 – Vysokaya; 21–24) Mineralized zones: 21) greisen wolframite within granite; 22) quartz-feldspar-wolframite-cassiterite; 23) tourmaline-sulfide-cassiterite; 24) sphalerite-galena with poor sulfide-cassiterite mineralization

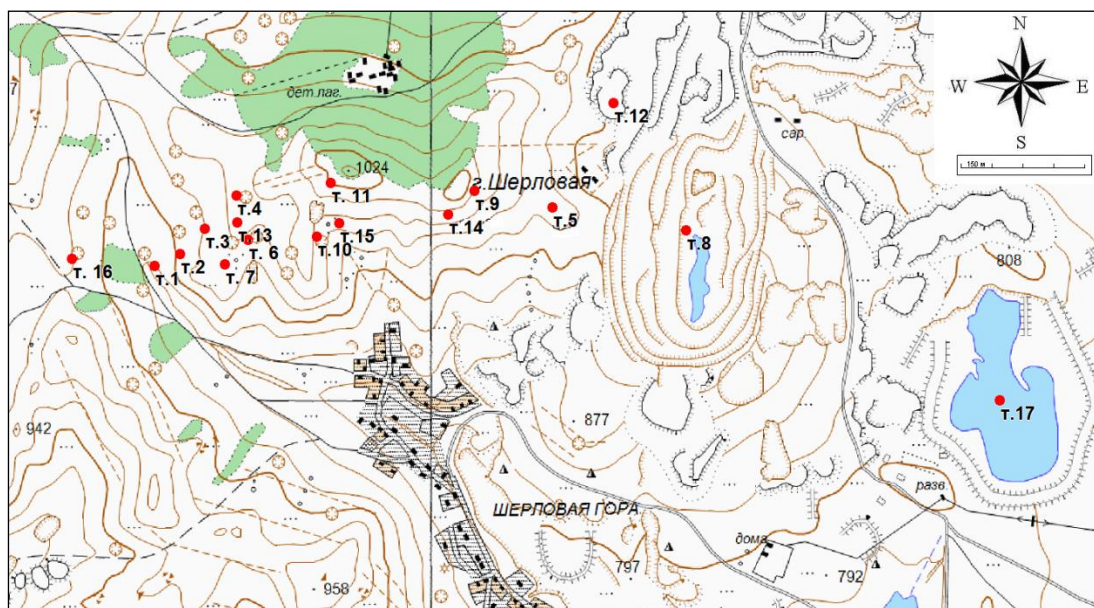


Рис. 3. Картосхема отбора проб. Места отбора проб: Т. 1–Т. 4 – точки профиля, Т. 5 – Аплитовый отрог, Т. 6 – жила Новая, Т. 7 – Карамышевский отрог, Т. 8 – карьер, Т. 9 – сопка Лукавая, Т. 10 – сопка Мелехинская, Т. 11 – сопка Обвинская, Т. 12 – отвалы, Т. 13 – участок Поднебесных, Т. 14 – участок Пятисотка, Т. 15 – участок Новикова, Т. 16 – фоновый участок, Т. 17 – хвостохранилище

Fig. 3. Sampling circuit. Sampling sites: Т. 1–Т. 4 – profile points, Т. 5 – Aplitovy spur, Т. 6 – Novaya Vein, Т. 7 – Karamyshevsky spur, Т. 8 – open pit, Т. 9 – Lukavaya hill, Т. 10 – Melekhinskaya hill, Т. 11 – Obvinskaya hill, Т. 12 – dumps, Т. 13 – Podnebesnykh site, Т. 14 – Pyatisotka site, Т. 15 – Novikova site, Т. 16 – background site, Т. 17 – tailing

Пробы почв отобраны в соответствии с ГОСТ 17.4.4.02-84, по искусственным обнажениям. На каждом участке наблюдения проводили по точкам, хорошо изученным в геологическом отношении, где отбирали объединенные пробы доминантных видов растений из каждого яруса, которые встречаются на всех участках. Растения делили на органы. Корни и наиболее запыленные части растений промывали сначала струей проточной воды, а затем дистиллированной, и высушивали до воздушно-сухого состояния. Каждая проба растений формировалась из 15 экземпляров с площади 10×10 м. В данной работе использованы результаты анализа 215 проб (3225 экземпляров) травянистых растений (типичная сухостепная растительность). Изучение горных пород, руд, почв и техноземов проводилось стандартными методами. Исследование минерального состава выполнено в иммерсионных препаратах, шлифах и аншлифах на поляризационном микроскопе Axio Scope.A1. Химический состав минералов определен с использованием растрового электронного микроскопа LEO 1430 VP (аналитики Е.А. Хромова, Е.В. Ходырева, ГИН СО РАН, г. Улан-Удэ, руководитель лаборатории к.т.н. С.В. Канакин). Глинистая фракция полостей в продуктивных жилах месторождения Шерловая Гора отмывалась дистиллированной водой, взмучивалась и отстаивалась для сохранения в суспензии лишь глинистых частиц. Химические анализы руд, горных пород и глин выполнены методом ICP MS в лаборатории ОАО «Восток лимитед», руководители Т.Л. Попова, А. Шацких. Содержание церия в горных породах, рудах, глинах, почвах и техноземах определено методом ICM40B,

НПО 0,1 ppm, в растворах и воде методом IMS84T, НПО – 0,01 ppb. Химический анализ растений произведен методом ICP-MS на спектрофотометре ICP-MS Elan 9000 PerkinElmer (США) методом кислотного разложения ПНД Ф 16.1:2.3:3.11-98, Стандартный образец: Тр-1 (ГСО № 8922-2007), в Хабаровском инновационно-аналитическом центре Института тектоники и геофизики им. Ю.А. Косыгина ДВО РАН, аналитики А.В. Штарева, В.Е. Зазулина, Л.С. Боковенко, А.Ю. Лушников, Д.В. Авдеев, Е.М. Голубева. Нижний порог определения (НПО) для церия ~0,001 мкг/кг. Часть анализов почв и техноземов произвели методом РФА (НПО для церия %) в ГИН СО РАН (г. Улан-Удэ) на спектрометре VRA-30, аналитики к.т.н. Б.Ж. Жалсараев, Ж.Ш. Ринчинова.

Диагностика минералов проводилась методами рентгено-структурного анализа в

Центре коллективного пользования «Геодинамика и геохронология» Института земной коры СО РАН. Образцы, истёртые в яшмовой ступке со спиртом до состояния пудры, исследованы методом порошковой дифракции на дифрактометре ДРОН-3.0, излучение – CuK α , Ni – фильтр, V=25 кВ, I=20 мА, в диапазоне 3–60°(2 θ), шаг сканирования – 0,05°. Полученные данные использованы для идентификации фазового состава образцов, используя программу поиска фаз с помощью минералогической базы данных PDF-2 (2007 г.). Для достоверности результатов рентгенофазового анализа дополнительно проведено рентген-флуоресцентное определение содержаний основных и примесных элементов на кристалл-дифракционном

спектрометре S8 Tiger (Bruker Nano GmbH, Германия). Для проведения дифрактометрических исследований глинистой составляющей выделялась тонкая фракция, для чего образцы были истерты резиновым пестиком в дистиллированной воде. Полученная суспензия нанесена на предметные стекла и высушена при комнатной температуре. Проводилось по 3 съемки для каждого образца: воздушно-сухого, насыщенного этиленгликолем и прокаленного до 550 °С. Аналитики З.Ф. Ущиповская, Т.С. Филева. Термогравиметрический анализ осуществлялся в Институте природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН (ИПРЭК СО РАН), в лаборатории геохимии и рудогенеза на приборе Netzsch STA 449F1. Условия выполнения: скорость 10 °С в мин, нагревание до 1000–1200 °С в потоке аргона или воздуха. Масса образца составляла 10–20 мг, использовался платиновый или корундовый тигель.

Результаты и их обсуждение

Изучен минеральный состав грейзенизированных гранитов, вмещающих продуктивные на Be, W, Bi, Sn и камнесамоцветное сырье кварцево-жильные тела, материал полостей в них, содержащиеся в них ассоциации глинистых минералов, минералы-носители церия, почвы и техноземы, травянистые растения. Наибольший вклад в содержание Ce в почвах вносят обломки грейзенизированных гранитов, грейзенов, рудных ассоциаций, содержащих 51–384 ppm Ce. Основным источником церия является монацит, присутствующий в грейзенах и кварцево-жильных телах, локализованных в Шерловогорском гранитном массиве, окисленных рудах, хранящихся на складах некондиционных руд и отвалах, в почвах, а также цериевые агардит и гоудейит. Наиболее важным из них является монацит-(Ce).

Монацит-(Ce) (Ce, La) PO_4 установлен на Шерловой Горе Е.И. Доломановой (1963), которая указывает на его широкую распространенность в качестве акцессорного минерала в гранитах и в рудных телах с камнесамоцветным сырьем. Обычно размеры кристаллов монацита варьируют от долей миллиметра до 5 мм. В рудных телах он находится преимущественно в прожилках кварцево-топазового, мусковит-флюоритового состава, также в кварцевых и плагиоклазовых агрегатах. Присутствует монацит и в сидерофиллитовых грейзенах. Относительно крупные его кристаллы находятся в кварцево-турмалиновой породе, во флюорит-биотитовых жилах, а также в крупнокристаллических кварцево-вольфрамитово-берилловых агрегатах продуктивных тел, залегающих в шерловогорских гранитах. Ассоциирует он с апатитом, биотитом, флюоритом, топазом, турмалином, молибденитом, вольфрамитом (рис. 4).

Наиболее крупные (до 4,1 см) темно-желтые до красновато-бурых толстотаблитчатые кристаллы монацита обнаружены нами в ассоциации с ферберитом, дымчатым кварцем, бериллом и сидерофиллитом в 2008 г. в одной из новых выработок Панкратова на южном склоне Сопки Лукавой на переходе к Золотому отрогу (рис. 4). Он присутствует также в турма-

лин-арсенопирит-топазово-кварцевой жиле, разрабатывавшейся М. Свиначевым и А. Панкратовым в карьере Докучаева на переходе к жиле Новиковской. Результаты электронно-зондового анализа (рис. 5) такой ассоциации приведены в табл. 1. Из неё видно, что кристаллы его от 50 до 100 микрон находятся в кварце (1, 2) и скородите, развившемся по арсенопириту в результате окисления последнего. С монацитом ассоциирует бесториевый циркон простого состава (% Zr 51,68; Si 33,25; O 15,07). Весь торий в этой системе захвачен монацитом.



Рис. 4. Кристаллы монацита (1) в ассоциации с ферберитом (2) и дымчатым кварцем (3) (7×6) см. Обр. ШГ-08-474. Шерловая Гора. Выработка Панкратова. Фото О.К. Смирновой

Fig. 4. Monazite crystals (1) in association with ferberite (2) and smoky quartz (3) (7×6) cm. Sample ShG-08-474. Sherlovaya Gora. Pankratov mining. Photo by O.K. Smirnova

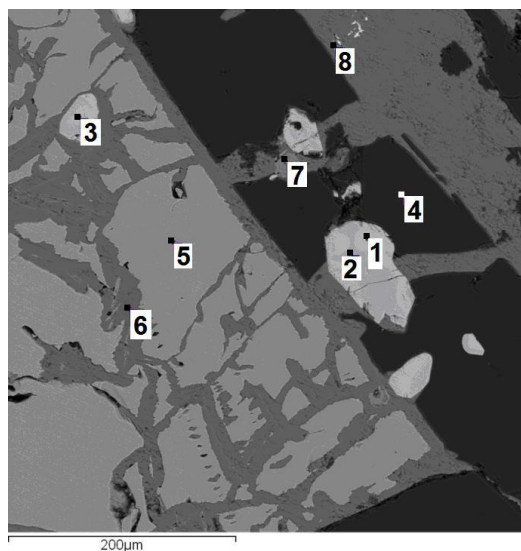


Рис. 5. Монацит (1, 2, 3) в ассоциации с кварцем (4), арсенопиритом (5), скородитом (6), цирконом (7), плумбозельтитом (8). Электронно-микроскопический снимок. Обр. ШГ-16/202. Шерловая Гора. Карьер Докучаева

Fig. 5. Monazite (1, 2, 3) in association with quartz (4), arsenopyrite (5), scorodite (6), zircon (7), plumboroseveltite (8). Image BSE. Sample ShG-16/202. Sherlovaya Gora. Dokuchaev quarry

Таблица 1. Химический состав монацита (Ce), приведенный к 100 %

Table 1. Monazite (Ce) chemical composition, reduced to 100 %

Образец Sample	Элемент и его содержание, мас. % Element and its content, wt. %										Сумма Total
	Ca	Ce	La	Pr	Nd	Sm	Gd	Th	P	O	
16/202-1	0,49	26,98	10,98	3,08	11,09	1,84	Н.о.	8,21	12,44	24,88	100,00
16/202-2	Н.о.	29,58	10,78	3,87	11,46	2,73	2,29	1,49	13,51	24,3	100,00
16/202-3	Н.о.	27,73	11,75	2,94	9,22	1,59	2,11	6,94	12,8	24,91	100,00
13/187-8	Н.о.	30,45	13,09	2,79	11,01	1,47	Н.о.	5,82	12,77	21,18	100,00

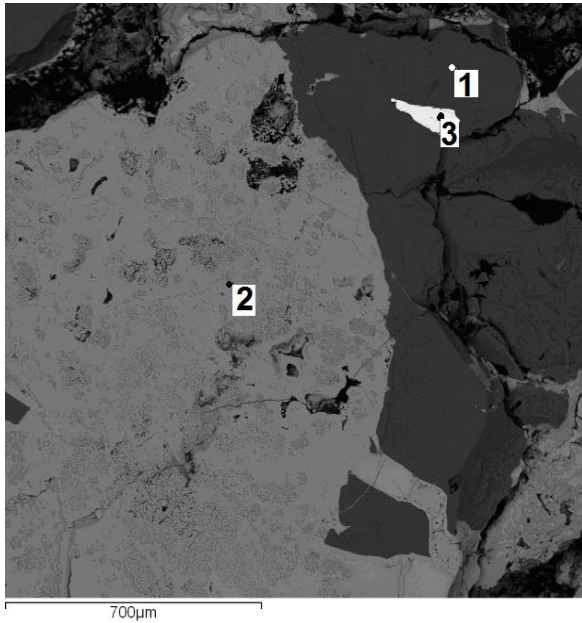


Рис. 6. Монацит в кварц-гетитовой ассоциации: 1 – кварц, содержащий 0,29 % Al; 2 – гетит, содержащий 0,38 % As; 3 – монацит (Ce_2O_3 33,09; La_2O_3 15,22; Pr_2O_3 3,03; Nd_2O_3 11,93; Sm_2O_3 1,58; ThO_2 6,14; P_2O_5 27,15). Обр. ШГ-13/187-8, Шерловая Гора, Сопка Мелехинская

Fig. 6. Monazite in the quartz-goethite association: 1 – quartz containing 0,29 % Al; 2 – goethite containing 0,38 % As; 3 – monazite (Ce_2O_3 33,09; La_2O_3 15,22; Pr_2O_3 3,03; Nd_2O_3 11,93; Sm_2O_3 1,58; ThO_2 6,14; P_2O_5 27,15). Sample ShG-13/187-8, Sherlovaya Gora, Melekhinskaya hill

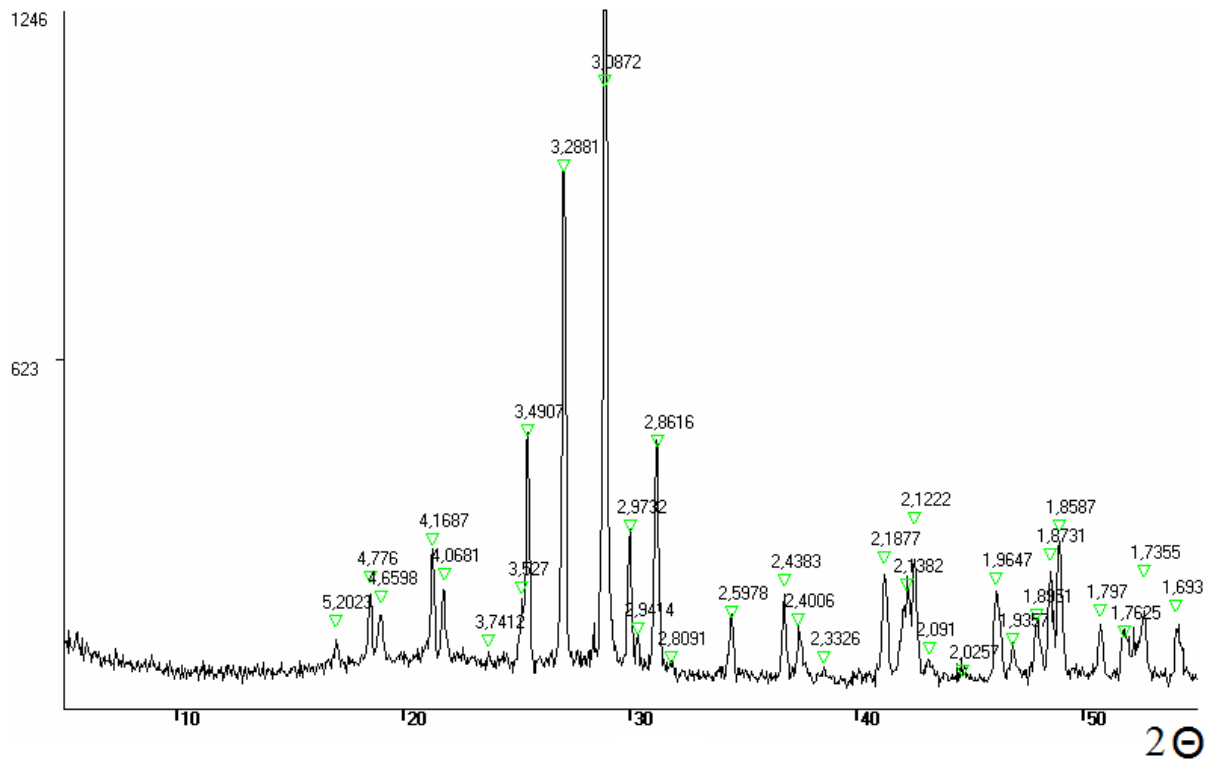


Рис. 7. Дифрактограмма монацита в ассоциации с ферберитом и кварцем. Параметры моноклинной элементарной ячейки монацита-(Ce) из образца ШГ-08-474 (Å): $a=6,78(1)$, $b=6,98(1)$, $c=6,45(1)$ Å, $\beta=103,62(8)^\circ$, $V=297(1)$ Å³

Fig. 7. Monazite diffractogram in association with ferberite and quartz. The parameters of the monoclinic unit cell monazite-(Ce) from sample ShG-08-474 (Å): $a=6,78(1)$, $b=6,98(1)$, $c=6,45(1)$ Å, $\beta=103,62(8)^\circ$, $V=297(1)$ Å³

Особенностью изученного монацита является почти равное с лантаном содержание неодима и резкое (почти в три раза) преобладание церия над лантаном. Обычно их содержания примерно равны (%): Ce_2O_3 – 34,99, La_2O_3 – 34,74 с небольшим преобладанием церия. При этом безгадолинийвый монацит содержит максимальное количество тория.

Дифрактограмма монацита из образца ШГ-08-474 (рис. 7), где он находится в ассоциации с ферберитом и кварцем (участок Лукаво-Золотая, выработка Панкратова) (табл. 2), также свидетельствует о принадлежности монацита к цериевой разновидности.

Агардит и *гоудейит* известны в окисленных рудах Шерловогорского месторождения и впервые подробно описаны А.В. Касаткиным, К.И. Клопотовым и Я. Плашилом [24]. Агардит развит в Северо-Восточном и Южном отвалах окисленных руд в виде сплошных тонких корочек «...бирюзового цвета площадью до нескольких см^2 » [24. С. 101]. Встречаются также сферолиты и сростки мелких игольчатых кристалликов минерала различных оттенков зеленого цвета: голубовато-зеленых, бледно-зеленых, травяно-зеленых до бирюзового. Длина кристаллов не превышает 0,6 мм при толщине 1–5 мкм. Блеск стеклянный, иногда шелковистый. Они прозрачны, сгруппированы в тонковолокнистые агрегаты. Церий, по данным [24. С. 101], определен лишь в пяти образцах из 21 проанализированных в количестве 0,13–1,38 %. Параметры гексагональной элементарной ячейки составляют: $a=13,5635(5)$ Å, $c=5,8938(6)$ Å, $V=939,01(8)$ Å³. В гоудейите этими авторами установлен церий в трех образцах из девяти проанализированных в количестве 0,36–0,73 %.

Глины в полостях кварцево-жильных тел. Церий достаточно распространен в рыхлом материале в пределах рудного поля (до 0,3 %). Широко распространенными носителями церия являются глины, входя-

щие в состав рыхлых отложений в полостях жильных тел, продуктивных на вольфрам, висмут, олово и бериллий и содержащих ювелирные разности берилла, топаза и кварца. Окраска глин варьирует от почти белых каолининовых до бурых с высоким содержанием железа – смектитовых. Глина цементирует фрагменты кристаллов кварца, топаза, берилла, вольфрамита, флюорита или их сростков с сульфидами и поздними карбонатами как в песчаной, так и более крупных фракциях. Среди глин выявлены каолининовые (образец ШГ-12/209, рис. 8), смектитовые, смешано-слоистые (рис. 9).

Рентгенофазовым анализом установлены: кварц, смектит, смешано-слоистый смектит-хлорит и каолинит. Примесь кварца и берилла не искажает содержания церия. Эта ассоциация содержит (ppm) Ce (28,7), La (31,9), Lu (0,83), Tb (1,68), Y (80), Yb (5,5), Zr (49,9), Hf (2,56), U (15,4), Th (4,9).

Содержание церия в отмученных пробах глин варьирует от 0,05 до 310 ppm, составляя в среднем 72,2 ppm. Флюорит содержит 6,32–117,8 ppm Ce, вольфрамит – 0,88–4,17 ppm. Существенно меньший вклад в содержания церия в почвах вносят тончайшие обломки сульфидов (халькопирит, пирит, галенит, сфалерит и др.), входящие в состав олово-полиметаллических руд. Присутствуют среди них и мельчайшие обломки грейзенов и грейзенизированных гранитов, горных пород среднего состава (диориты и их вулканические аналоги). В результате экспериментов определено, что церий вымывается из глин водой с $\text{pH}=6,9$ – $7,2$. Содержание его в промывных растворах широко варьирует в пределах 0,01–256 ppb (0,01–256 мкг/л). Это позволяет полагать вынос его на ландшафт в местах выхода на дневную поверхность вскрытых эрозией жильных тел, содержащих рыхлый материал полостей в них, а также техногенно-делювиальные скопления в местах разработки рудных тел.

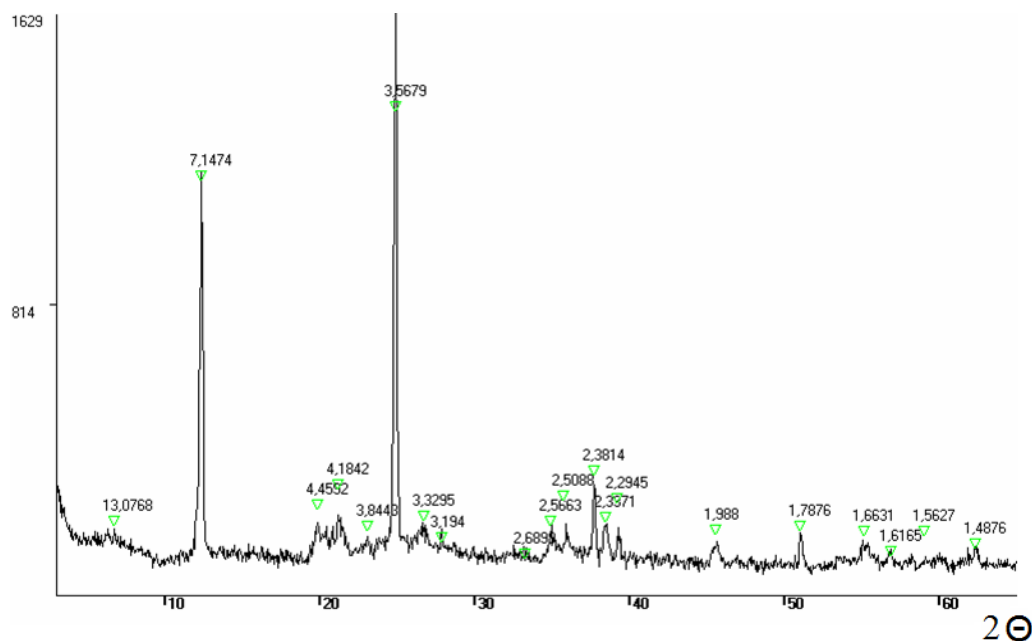


Рис. 8. Дифрактограмма каолинита со следами кварца и полевого шпата
Fig. 8. Diffraction pattern of kaolinite with traces of quartz and feldspar

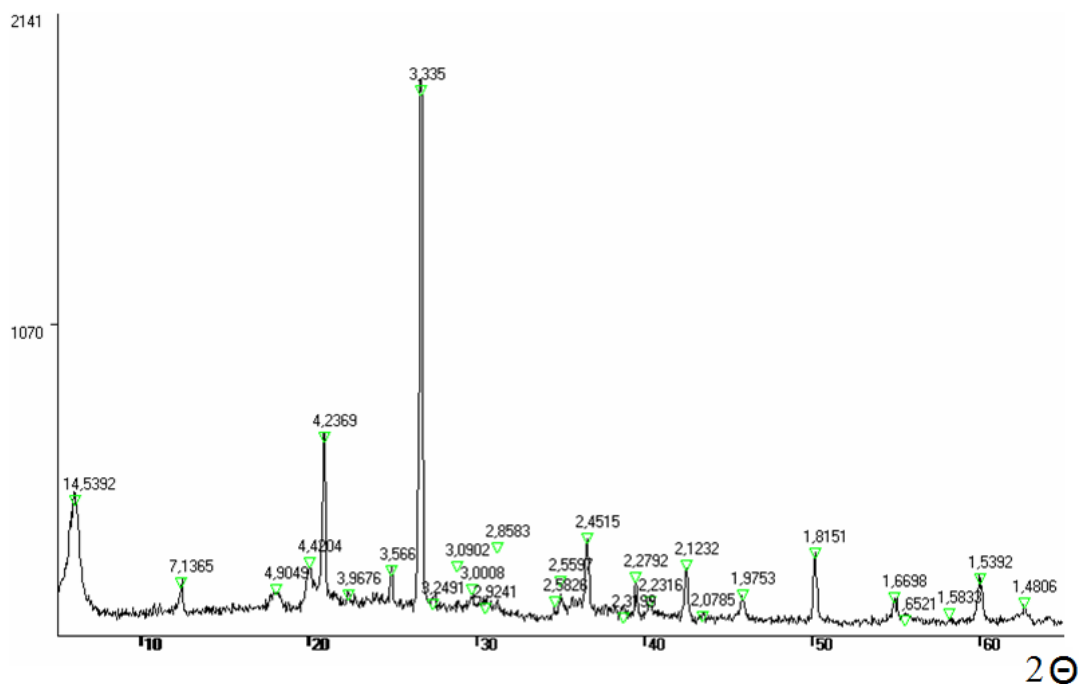


Рис. 9. Диффрактограмма образца глины сложного состава ШГ-13/186. Состав пробы: кварц, смектит, смешанно-слоистый смектит-хлорит, примесь каолинита ($d/n, \text{Å}$: 7,13; 3,57; 2,56; 2,56; 1,583; 1,481), берилл ($d/n, \text{Å}$: 3,97; 3,25; 2,86). Содержит 8,9 ppm Ce

Fig. 9. Diffraction pattern of sample complex composition SHG-13/186. The composition of the sample: quartz, smectite, mixed-layer smectite-chlorite, an admixture of kaolinite ($d/n, \text{Å}$: 7.13; 3.57; 2.56; 2.56; 1.583; 1.481); beryl ($d/n, \text{Å}$: 3.97; 3.25; 2.86). Contains 8.9 ppm Ce

Таблица 2. Статистические характеристики содержания Ce в почвообразующих горных породах, почвах и технозем, ppm

Table 2. Statistical characteristics of Ce content in soil-forming rocks, soils and technosols, ppm

Статистические характеристики Statistical characteristics	Шерловая Гора Sherlovaya Gora		Техногенные массивы Technogene dumps	Фоновый участок Background area
	Почвообразующие горные породы Soil-forming rocks	Почва Soil	Технозем Technosoil	Почва Soil
Среднее Average	171,5	110,2	47,7	67,4
Медиана Median	110,0	104,0	63	63
Стандартное отклонение Standard deviation	110,9	48,4	15,9	25,5
Минимум Minimum	30,0	21,0	8	40,0
Максимум Maximum	520,0	390,0	79,0	162
Число проб Number of samples	37	211	119	17
Коэффициенты концентрации для средних Concentration factors for medium	2,45	1,57	0,68	0,96

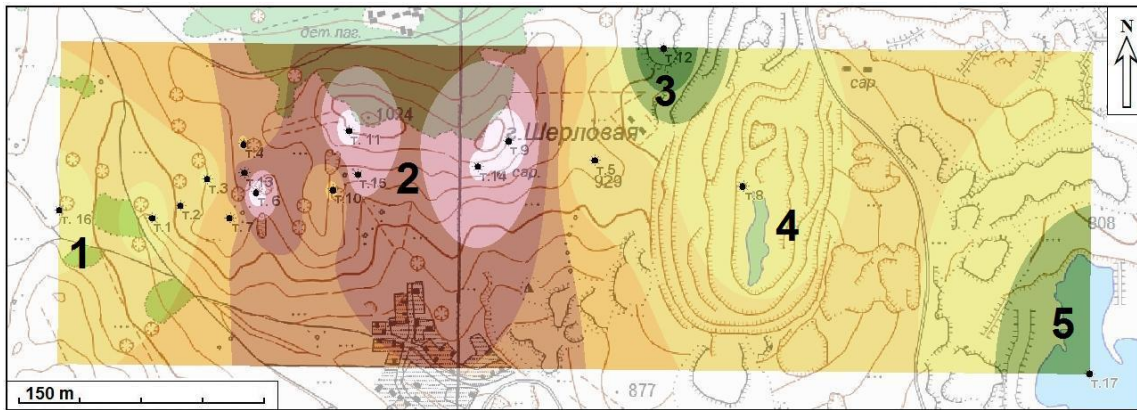
Церий в почвах и техноземах. Среднее содержание Ce в почвах составляет 109,4 ppm, при максимальном содержании в почвообразующих горных породах 520 ppm и среднем 171,5 (табл. 2). Статистические характеристики содержания церия в почвообразующих горных породах, развитых на них почвах Шерловогорского рудного района, приведены в табл. 2.

Коэффициент концентрации церия для средних значений почвообразующих горных пород составляет 2,45, почв – 1,57, для техноземов – 0,68, а для фона почти совпадает с кларком земной коры. Уменьшение содержания церия в техноземах по

сравнению с почвообразующими горными породами почти в 4 раза (табл. 2) обусловлено извлечением монацита в тяжелую фракцию при гравитационном способе обогащения касситеритовых руд. Тем не менее максимальные значения концентраций церия для всех изученных косных компонентов ландшафта за исключением технозема кратно превышают кларк. Установлено, что максимальные концентрации церия присущи территории развития Шерловогорского гранитного массива с наложенной грейзеновой минерализацией, соответствующей участкам Сопка Мелехинская, Сопка Обвинская, Сопка Лукавая и

зона Поднебесных. Содержания, близкие к кларковым, менее типичны для олово-полиметаллического месторождения Сопка Большая и полиметаллического Восточная аномалия, геотехногенного ландшафта и фонового участка на западном фланге рудно-магматической системы (рис. 10). Численные значения содержаний церия в почвах ppm приведены на рис. 11.

Четко прослеживается приуроченность максимальных содержаний церия к участкам развития грейзеновой минерализации с развитием минеральных ассоциаций, содержащих монацит-(Ce) и продуктивных на висмут-бериллий-вольфрамовое оруденение с камне-самоцветным сырьем. Это участки (с запада на восток): Поднебесных, Жила Новая, Сопка Обвинская, участки Новикова и Пятисотка, Сопка Лукавая (рис. 11).



Содержание, ppm

35 - 47	71 - 82	106 - 117
48 - 58	83 - 93	118 - 128
59 - 70	94 - 105	129 - 140

Рис. 10. Симметричная зональность распределения концентрации церия в ландшафте относительно участков отработки: 1 – за пределами Шерловогорского гранитного массива; 2 – в пределах Шерловогорского гранитного массива с телами грейзенов; 3 – отвалы вскрышных пород месторождения; 4 – карьер олово-полиметаллического месторождения, 5 – хвостохранилище и склады упорных руд

Fig. 10. Symmetric zonality of cerium concentration distribution in the landscape relative to sampling sites: 1 – outside the Sherlovogorsk granite massif; 2 – within the Sherlovogorsk granite massif with greisen bodies; 3 – dumps of overburden rocks of the deposit; 4 – pit of a tin-polymetallic deposit; 5 – tailing dump and warehouses of resistant ores

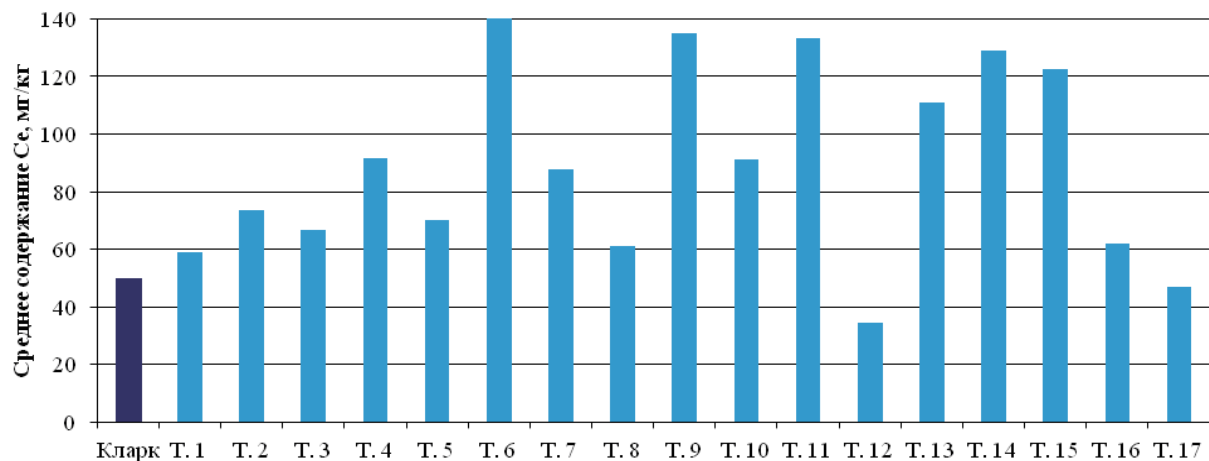


Рис. 11. Среднее содержание Се в почвах на разных участках Шерловогорского рудного района в сравнении с кларком земной коры: Т. 1–Т. 4 – точки профиля, Т. 5 – Аплитовый отрог, Т. 6 – Жила Новая, Т. 7 – Карамышевский отрог, Т. 8 – карьер, Т. 9 – Сопка Лукавая, Т. 10 – Сопка Мелехинская, Т. 11 – Сопка Обвинская, Т. 12 – отвалы, Т. 13 – участок Поднебесных, Т. 14 – участок Пятисотка, Т. 15 – участок Новикова, Т. 16 – фоновый участок, Т. 17 – хвостохранилище

Fig. 11. Average content of Ce in soils in different areas of the Sherlovogorsk ore area in comparison with the clark of the earth's crust: T. 1–T. 4 – profile points, T. 5 – Aplitovy spur, T. 6 – Novaya Vein, T. 7 – Karamyshevsky spur, T. 8 – open pit, T. 9 – Lukavaya hill, T. 10 – Melekhinskaya hill, T. 11 – Obvinskaya hill, T. 12 – dumps, T. 13 – Podnebesnykh site, T. 14 – Pyatisotka site, T. 15 – Novikov section, T. 16 – background section, T. 17 – tailing dump

Содержание церия в растениях. Изучено распределение церия в корневой системе и надземных частях наиболее распространенных пионерных растений, заселяющих природно-техногенный ландшафт Шерловогорского рудного района. К ним относятся: полынь Гмелина, подмаренник настоящий, лапчатка скученная, таран (горец) узколистный, дендрантема

Завадского, мак голостебельный, Иван-чай узколистный и другие. Анализ усредненных аналитических данных по содержанию церия в них показал, что на всех типах ландшафтов Шерловогорского рудного района, включая фоновый участок, содержание его больше в корнях, чем в надземной части растений (табл. 3).

Таблица 3. Содержание Се в травянистых растениях Шерловогорского рудного района

Table 3. Ce content in herbaceous plants of the Sherlovogorsk ore district

Участок отбора проб Sampling site	Содержание Се в травянистых растениях Ce content in herbaceous plants				Соотношение содержания в корнях и надземных частях Ratio of contents in roots and aerial parts
	Надземная часть Elevated part (ppm)	Корни Roots (ppm)	КБП надземными частями BAC aboveground parts	КБП корнями BAC roots	
Месторождение Шерловая Гора Sherlovaya Gora deposit	1,4 (97)	3,9 (29)	0,01	0,03	2,8
Техногенные массивы Man-made arrays	1,0 (57)	1,2 (11)	0,02	0,03	1,2
Фоновый участок Background Plot	0,8 (16)	1,0 (5)	0,01	0,02	1,25

Примечание: в скобках дано число проб в выборке; КБП – коэффициент биологического поглощения.

Note: the number of samples in the selection given in brackets; BAC – biological absorption coefficient

Максимальное различие в содержаниях церия в растениях характерно непосредственно для участка с висмут-бериллий-вольфрамовым оруденением и камнесамоцветным сырьем Шерловая Гора, где соотношение содержания церия в корневой системе в 2,8 раз больше, чем в надземной части растений. На фоновом участке эта величина составляет 1,25, а на геотехногенных массивах она минимальна, составляет 1,2. Преобладание содержания церия в корневых системах растений может свидетельствовать об их барьерности по отношению к нему. Но для окончательного решения этого вопроса требуется провести исследования распределения церия конкретных видов растений по их органам (корень, стебель, листья, плоды, семена). Опыт изучения распределения химических элементов, в частности мышьяка [29], в растениях показал, что наибольшими концентрациями его характеризуются корни и листья, а наименьшими – стебли и семена.

КБП церия корневой системой для участка с максимальным (Шерловая Гора) и минимальным (геотехногенные массивы) его содержанием одинаков. Это указывает на то, что доля усвояемых растениями его форм в техноземах значительно выше, а именно, в (3,9/1,2=3,25) раза. Причина различия заключается в существенно большей раскрытости минералов-источников церия в тонкоизмельченном материале техноземов, прошедшем взаимодействие с реагентами обогатительного процесса и находящихся под воздействием атмосфериллий. К ним относятся вода, углекислота, азот и кислород воздуха, создающие кислую среду, в которой церий относительно легко мигрирует, находясь в водорастворимых формах [12, 13, 16, 17].

Выводы

1. Впервые изучено поведение церия в ландшафте Шерловогорского рудного поля.

- Основным источником церия в почвах и техноземах рудного района является монацит-(Ce) грейзенов и кварцево-жильных тел, локализованных в Шерловогорском гранитном массиве, окисленных рудах, хранящихся на складах некондиционных руд и отвалах. Другими носителями церия являются: агардит и гоудейит, флюорит, вольфрамит, глины остаточных полостей в жилах, а также в существенной мере берилл и топаз. В мелкообломочном материале почв и техноземов содержание Се находится в пределах 51–384 ppm. В экспериментах показана возможность выноса церия на ландшафт водными растворами, содержащими до 0,73ppm.
- Содержание церия в почвах находится в пределах 3,3–310 ppm, а в техноземах – 30–377 ppm. Четко прослеживается пространственная симметричная зональность в распространении церия в почвах, обусловленная приуроченностью максимальных содержания церия к участкам развития грейзеновой минерализации с развитием минеральных ассоциаций, содержащих монацит-(Ce), и продуктивных на висмут-бериллий-вольфрамовое оруденение с камнесамоцветным сырьем.
- Максимальное содержание церия установлено в корнях травянистых растений, а минимальное – в их наземных частях. КБП церия корневой системой для участка с максимальным (Шерловая Гора) и минимальным (геотехногенные массивы) содержанием церия одинаковы. Это обусловлено тем, что доля усвояемых растениями форм его в техноземах в 3,25 раз выше, чем в почвах, развитых на грейзенизированных гранитах и грейзенах с висмут-бериллий-вольфрамовым оруденением.
- Причина различия заключается в существенно большей раскрытости минералов-источников церия в тонкоизмельченном материале техноземов, прошедших взаимодействие с реагентами обога-

тительного процесса и находящихся под постоянным воздействием атмосферных вод, углекислоты, азота и кислорода воздуха, создающих кислую среду, в которой церий относительно легко мигрирует, находясь в водорастворимых формах.

6. Важно, что захват церия растениями весьма незначителен и содержание его в кормовой части пастбищных растений составляет всего 0,8–1,4 ppm. Однако насколько это безопасно для домаш-

них животных, пока неизвестно и требует специальных исследований.

Авторы выражают благодарность коллегам к.г.-м.н. О.К. Смирновой, к.г.-м.н. О.В. Ерёмину, Д.Н. Горбань, принимавшим участие в сборе и подготовке к анализу проб почв и растений.

Работа выполнена согласно госзаданию, проект № 0386-2017-0006.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Юргенсон Г.А. Типохимизм рудных месторождений как основа для классификации горнопромышленных геосистем и фактор прогноза экологической опасности отходов горного производства // 200 лет РМО: Материалы конференции Юбилейного съезда РМО. – СПб., 2017. – Т. 2. – С. 389–390.
2. Aide M.T., Heberlie L., Statler P. Soil genesis on felsic rocks in the Saint Francois Mountains. II. The distribution of elements and their use in understanding weathering and elemental loss rates during genesis // Soil Science. – 1999. – № 164. – P. 946–959.
3. Behaviour of rare earth elements and other trace and major elements during weathering of granite rocks, Evora, Portugal / M.A. Gouveia, M.I. Prudencio, M.O. Figueiredo, L.C.J. Pereira, J.C. Waerenborgh, I. Morgado, T. Pena, A. Lopes // Chemical Geology. – 1993. – № 107. – P. 293–296.
4. The behaviour of rare earth elements and Y during the rock weathering and soil formation in the Ricany granite massif, Central Bohemia / L. Minarik, A. Zigova, J. Bendl, P. Skrivan, M. St'astny // Science of the Total Environment. – 1998. – № 215. – P. 101–111.
5. Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов. Кн. 6. f-элементы. – М.: Экология, 1997. – 606 с.
6. Коженикова Н.М. Особенности распределения валового и подвижных форм церия, неодима, самария в профиле серой лесной почвы Забайкалья // Агрохимия. – 2010. – № 6. – С. 65–68.
7. Diatloff E., Asher C.J., Smith F.W. Concentrations of rare earth elements in some Australian soils // Australian journal of soil research. – 1996. – № 34. – P. 735–747.
8. Elderfield H., Upstill-Goddard R., Sholkovitz E.R. The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of the ocean waters // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1990. – V. 54. – P. 971–991.
9. Geochemistry of rare earth elements in hypersaline and dilute acidic natural terrestrial waters: complexation behavior and middle rare-earth elements enrichments / K.N. Johannesson, W.B. Lyons, M.A. Yelken, Y.E. Gaudette, K.J. Stetzenbach // Chemical Geology. – 1996. – V. 133. – P. 125–144.
10. Effects of humic acid on speciation and bioavailability to wheat of rare earth elements in soil / Gu Xueyuana, Wang Xiaorong, Gu Zhimanga, Da Lemeib, Chen Yijun // Chemical Speciation and Bioavailability. – 2001. – № 13 (3). – P. 83–88.
11. Concentration of lanthanide elements, Th and U in 77 Japanese surface soils / S. Yoshida, Y. Muramatsu, K. Tagami, Sh. Uchida // Environment International. – 1998. – V. 24. – № 3. – P. 275–286.
12. Юргенсон Г.А., Яковлева В.Н. Редкоземельные элементы цериевой подгруппы в глинах и промывных водных растворах продуктивных жил Шерловой Горы // Вестник Забайкальского государственного университета. – 2017. – № 12. – С. 51–63.
13. Вах Е.А., Вах А.С., Харитоновна Н.А. Содержания редкоземельных элементов в водах зоны гипергенеза сульфидных руд Березитового месторождения (Верхнее Приамурье) // Тихоокеанская геология. – 2013. – Т. 32. – № 1. – С. 105–115.
14. Wood S.A., Shannon W.M., Baker L. The aqueous geochemistry of the rare earth elements and yttrium. Part 13: REE geochemistry of mine drainage from the Pine Creek area, Coeur d'Alene River valley, Idaho, USA // Rare earth elements in groundwater flow systems / Ed. by K.N. Johannesson. – TX, U.S.A.: University of Texas at Arlington, 2005. – P. 89–110.
15. Wolkersdorfer C. Rare earth elements (REEs) as natural tracers in mine waters // Uranium in the Aquatic Environment / Eds. B.J. Merkel, B. Planer-Friedrich, C. Wolkersdorfer. – Berlin, Heidelberg: Springer, 2002. – P. 951–958.
16. Чудаева В.А., Чудаев О.В. Особенности накопления и фракционирования редкоземельных элементов в поверхностных водах Дальнего Востока в условиях природных и антропогенных аномалий // Геохимия. – 2011. – № 5. – С. 523–549.
17. Борзенко С.В., Замана Л.В., Зарубина О.В. Распределение редкоземельных элементов в водах и донных осадках минеральных озер Восточного Забайкалья (Россия) // Литология и полезные ископаемые. – 2017. – № 4. – С. 306–321.
18. Балашов Ю.А. Геохимия редкоземельных элементов. – М.: Наука, 1976. – 267 с.
19. Виноградов А.П. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // Геохимия. – 1962. – № 7. – С. 555–571.
20. Попова Ю.А., Бычков А.Ю., Матвеева С.С. Геохимические особенности поведения лантаноидов при формировании месторождения Светлое (Чукотка) // Геохимия. – 2016. – № 8. – С. 761–768.
21. Поведение лантаноидов при формировании минерализованных куполов на примере Спокойнинского месторождения (Забайкалье) / Ю.А. Попова, С.С. Матвеева, А.Ю. Бычков, М.Е. Тарнопольская, Я.В. Бычкова // Геохимия. – 2017. – № 2. – С. 178–185.
22. REE in wolframites from Sherlova Gora gems mine (Transbaikalia, Russia) / G.A. Yurgenson, A.Yu. Bychkov, O.V. Kononov, J.A. Popova // Goldschmidt Abstracts. – 2017. – P. 4443.
23. Юргенсон Г.А., Прокофьев В.Ю., Кононов О.В. Физико-химические условия формирования камнесамоцветной и редкометалльной минерализации месторождения Шерловая Гора (Юго-Восточное Забайкалье) // XVIII Всероссийская конференция по термобарогеохимии, посвященная 100-летию со дня рождения профессора Юрия Александровича Долгова, 1918–1993. – М., 24–28 сентября 2018. – М.: Изд-во Первого Московского государственного медицинского университета им. И.М. Сеченова, 2018. – С. 156–158.
24. Kasatkin A.V., Klopotov K.I., Lášil J. Supergene minerals of Sherlova Gora // Mineralogical Almanac, Mineral-Almanac Limited Lakewood, USA. – 2014. – V. 19. – Iss. 2. – P. 94–139.
25. Содержание тяжелых щелочноземельных (Sr, Ba) и редкоземельных (Y, La, Ce) металлов в техногенно-загрязненных почвах / Ю.Н. Водяницкий, А.Т. Савичев, А.А. Васильев, Е.С. Лобанова, А.Н. Чащин, Е.В. Прокопович // Почвоведение. – 2010. – № 7. – С. 879–890.
26. Determination of rare earth elements, thorium and uranium by Inductively coupled plasma mass spectrometry and strontium isotopes by thermal ionization mass spectrometry in soil samples of Bryansk region contaminated due to Chernobyl accident / S.K. Sahoo, H. Yonehara, K. Kurotari, K. Shirashi, V. Ramzaev, A. Barkovski // The Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2004. – V. 247. – № 2. – P. 341–345.
27. Tyler G., Olsson T. Conditions related to solubility of rare and minor elements in forest soils // Journal of Plant Nutrition and Soil Science. – 2002. – № 165. – P. 594–601.
28. Yurgenson G.A., Kononov O.V. Sherlova Gora: a deposit for gemstones and rare metals // Mineralogical Almanac, Mineral-Almanac Limited Lakewood, USA. – 2014. – V. 19. – Iss. 2. – P. 12–93.
29. Солодухина М.А., Юргенсон Г.А. Мышьяк в ландшафтах Шерловогорского рудного района (Восточное Забайкалье). – Чита: Изд-во Забайкальского государственного университета, 2018. – 176 с.
30. Kabata-Pendias A., Pendias H. Trace elements in soils and plants (2nd ed.). – Florida, USA: CRC Press, Boca Raton, 1992. – 365 p.
31. Bowen H.J.M. Environmental chemistry of the elements. – London: Academic Press, 1979. – 333 p.

Поступила 29.01.2020 г.

Информация об авторах

Юргенсон Г.А., доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник лаборатории геохимии и рудогенеза Института природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН.

Солодухина М.А., кандидат географических наук, научный сотрудник лаборатории геохимии и рудогенеза Института природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН.

Филенко Р.А., научный сотрудник лаборатории геохимии и рудогенеза Института природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН.

UDC 550.47

CERIUM IN THE LANDSCAPE COMPONENTS OF THE SHERLOVOGORSKIY MINING REGION (SOUTHEASTERN TRANSBAIKALIA)

Georgy A. Yurgenson¹,
yurgga@mail.ru

Mariya A. Solodukhina¹,
mabn@ya.ru

Roman A. Filenko¹,
filrom@yandex.ru

¹ Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS,
16 a, Nedorezov street, Chita, 672002, Russia.

The relevance of the study is in the need to know the biogeochemistry of lanthanides in natural-anthropogenic landscape.

The aim of the work is to study the behavior of the cerium geosystem of the unique rare-metal-tin-polymetallic Sherlovogorsk mining region in the South-Eastern Transbaikalia.

The research methodology is to study the behavior of cerium in the links of the chain: rock (ore)→(technosoil)→plant→root system→ground part. Sampling of soil-forming rocks, ores, soils and plants was carried out during the field seasons 2001–2016. Soil samples were selected in accordance with GOST 17.4.4. 02-84, by artificial outcrops. In this work, the data from analysis of 37 samples of rocks and ores, 211 soils, 119 technozems and 215 samples (3225 specimens) of grassy plants were used.

The method of the work consisted in mineralogical and geochemical study of rocks and ores using optical and electron microscopy. The chemical composition of rocks, minerals, soils, technozems and plants was studied by ICP MS.

Results. The authors have studied cerium behavior in the landscape of the Sherlovogorsk ore field. The main source of cerium in the soils and technosoil of the ore region is monazite-(Ce). It is located in greisens and quartz-vein bodies, localized in the Sherlovogorsk granite massif, oxidized ores stored in substandard depots and dumps. Other carriers of cerium are agardite and godeite. It is also included in the composition of fluorite (8,2–1182 ppm), wolframite (0,4–11,1 ppm), clay residual cavities in the veins, which are productive for gemstone raw materials (3,3–206 ppm). The content of cerium in beryl (0,1–1,2 ppm) and topaz (0,2–2,81 ppm) are insignificant. The content of Ce in the sulfide mineral complex in the veins with gemstone raw material varies from 5,6 to 99,4 ppm. In the finely clastic material of soils and technosoils, the Ce content is in the range of 51–384 ppm. The experiments showed the possibility of transporting cerium onto the landscape with aqueous solutions containing up to 0,73 ppm. In all areas, the average content in soils is within 3,3–310 ppm, and in technosoils – 30–377 ppm. The maximum content of cerium (ppm) is set in the roots of grassy plants (1,0–3,9) (CBA 0,02–0,03), and the minimum in their terrestrial parts (0,8–1,4) (KBA 0,01–0,02). This indicates a very slight seizure of its plants and a low content of grazing plants in the forage. However, how safe it is for pets has not been yet known and requires special research.

Key words:

Cerium, landscape, soil, tecnosoil, plant, biological absorption coefficient, accumulation, plant organs, Sherlovogorskiy mining region, Transbaikalia.

The authors express the gratitude to the colleagues O.K. Smirnova, Cand. Sc., O.V. Eremin, Cand. Sc., D.N. Gorban, for participation in collection and preparation of soil and plant samples for the analysis.

The work was performed according to the state project assignments (No. 0386-2017-0006).

REFERENCES

1. Yurgenson G.A. Tipokhimizm rudnykh mestorozhdeniy kak osnova dlya klassifikatsii gornopromyshlennykh geosistem i faktor prognoza ekologicheskoy opasnosti otkhodov gornogo proizvodstva [Typochemism of ore deposits as the basis for the classification of mining geosystems and prediction factor of the environmental hazard of mining waste]. *Materialy konferentsii yubileynogo sezda RMO. 200 let RMO* [Proc. of the Conference of the Jubilee Congress of the RMS. 200th anniversary of the RMS]. St. Petersburg, 2017. Vol. 2, pp. 389–390.
2. Aide M.T., Heberlie L., Statler P. Soil genesis on felsicrocks in the St. Francois Mountains. II. The distribution of elements and their use in understanding weathering and elemental loss rates during genesis. *Soil Science*, 1999, no. 164, pp. 946–959.
3. Gouveia M.A., Prudencio M.I., Figueiredo M.O., Pereira L.C.J., Waerenborgh J.C., Morgado I., Pena T., Lopes A. Behaviour of REE and other trace and major elements during weathering of granite rocks, Evora, Portugal. *Chemical Geology*, 1993, no. 107, pp. 293–296.
4. Minarik L., Zigova A., Bendl J., Skrivan P., St'astny M. The behaviour of rare earth elements and Y during the rock weathering and soil formation in the Ricany granite massif, Central Bohemia. *Science of the Total Environment*, 1998, no. 215, pp. 101–111.
5. Ivanov V.V. *Ekologicheskaya geokhimiya elementov*. Kniga 6. f-ehlementy [Ecological geochemistry of elements. B. 6. f-elements]. Moscow, Ecologiya Publ., 1997. 606 p.
6. Kozhevnikova N.M. Distribution of Cerium, Neodymium, and Samarium in Gray Forest Soil of the Transbaikalia. *Agricultural Chemistry*, 2010, no. 6, pp. 65–68. In Rus.
7. Diatloff E., Asher C.J., Smith F.W. Concentrations of rare earth elements in some Australian soils. *Australian journal of soil research*, 1996, no. 34, pp. 735–747.
8. Elderfield H., Upstill-Goddard R., Sholkovitz E.R. The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of the ocean waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, vol. 54, pp. 971–991.
9. Johannesson K.N., Lyons W.B., Yelken M.A., Gaudette Y.E., Stetzenbach K.J. Geochemistry of rare earth elements in hypersaline and dilute acidic natural terrestrial waters: complexation be-

- havior and middle rare-earth elements enrichments. *Chemical Geology*, 1996, vol. 133, pp. 125–144.
10. Gu Xueyuana, Wang Xiaorong, Gu Zhimanga, Da Lemeib, Chen Yijun. Effects of humic acid on speciation and bioavailability to wheat of rare earth elements in soil. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 2001, no. 13 (3), pp. 83–88.
 11. Yoshida S., Muramatsu Y., Tagami K., Uchida Sh. Concentration of lanthanide elements, Th and U in 77 Japanese surface soils. *Environment International*, 1998, vol. 24, no. 3, pp. 275–286.
 12. Yurgenson G.A., Yakovleva V.N. Rare earth elements of cerium subgroup in clays and washing aqueous solutions of productive veins of Sherlovaya Gora. *Transbaikal State University Journal*, 2017, no. 12, pp. 51–63. In Rus.
 13. Vakh E.A., Vakh A.S., Kharitonova N.A. The presence of REE in the waters of the hypergenetic zone of the sulfide ores, the Beresitovy deposit (Upper Priamurie). *Russian Journal of Pacific Geology*, 2013, vol. 32, no. 1, pp. 105–115. In Rus.
 14. Wood S.A., Shannon W.M., Baker L. The aqueous geochemistry of the rare earth elements and yttrium. P. 13: REE geochemistry of mine drainage from the Pine Creek area, Coeur d'Alene River valley, Idaho, USA. *Rare Earth Elements in Groundwater Flow Systems* (edited by Karen H. Johannesson). TX, U.S.A., University of Texas at Arlington, 2005. pp. 89–110.
 15. Wolkersdorfer C. Rare earth elements (REEs) as natural tracers in mine waters. *Uranium in the Aquatic Environment*. Eds. B.J. Merkel, B. Planer-Friedrich, C. Wolkersdorfer. Berlin, Heidelberg, Springer, 2002. pp. 951–958.
 16. Chudaeva V.A., Chudaev O.V. Accumulation and fractionation of rare earth elements in surface waters of the Russian Far East under the conditions of natural and anthropogenic anomalies. *Geochemistry international*, 2011, no. 5, pp. 523–549. In Rus.
 17. Borzenko S.V., Zamana L.V., Zarubina O.V. Distribution of rare earth elements in waters and bottom sediments of mineralized lakes in the Eastern Transbaikal region (Russia). *Lithology and mineral resource*, 2017, vol. 52 (4), pp. 263–277.
 18. Balashov Yu.A. *Geokhimiya redkozemelnykh elementov* [Geochemistry of rare earth elements]. Moscow, Nauka Publ., 1976. 267 p.
 19. Vinogradov A.P. Srednie sodержaniya khimicheskikh elementov v glavnykh tipakh izverzhenykh gornykh porod zemnoy kory [Medium content of chemical elements in the main types of igneous rocks of the earth's crust]. *Geokhimiya*, 1962, no. 7, pp. 555–571.
 20. Popova Yu.A., Bychkov A.Yu., Matveeva S.S. Behavior of lanthanides during the formation of the Svetloe deposit, Chukotka. *Geochemistry international*, 2016, no. 8, pp. 761–768. In Rus.
 21. Popova Yu.A., Matveeva S.S., Bychkov A.Yu., Tarnopolskaya M.E., Bychkova Ya.V. Behavior of lanthanides during the origin of mineralized domes: an example of the Spokoininskoe deposit, Transbaikalia. *Geochemistry international*, 2017, no. 2, pp. 178–185. In Rus.
 22. Yurgenson G.A., Bychkov A.Yu., Kononov O.V., Popova J.A. REE in wolframites from Sherlova Gora gems mine (Transbaikalia, Russia). *Goldschmidt Abstracts*, 2017, pp. 4443.
 23. Yurgenson G.A., Prokofev V.Yu., Kononov O.V. Fiziko-khimicheskie usloviya formirovaniya karnesamotsvetnoy i redkometallnoy mineralizatsii mestorozhdeniya Sherlovaya Gora (Yugo-Vostochnoe Zabaykale) [Physico-chemical conditions for formation of stone-precious and rare-metal mineralization of the Sherlovaya Gora deposit (South-Eastern Transbaikalia)]. *XVIII Vserossiyskaya konferentsiya po termobarogeokhimi, posvyaschennaya 100-letiyu so dnya rozhdeniya professora Yuriya Aleksandrovicha Dolgova, 1918–1993* [VIII All-Russian Conference on Thermobarogeochimistry, dedicated to the 100th anniversary of the birth of Professor Yuri Alexandrovich Dolgov, 1918–1993]. Moscow, September 24–28, 2018. Moscow, I.M. Sechenov Moscow State Medical University Publ. house, 2018. pp. 156–158.
 24. Kasatkin A.V., Klopotov K.I., Plášil J. Supergene Minerals of Sherlova Gora. *Mineralogical Almanac, Mineral-Almanac Limited Lakewood, USA*, 2014, vol. 19, Iss. 2, pp. 94–139.
 25. Vodyanitskiy Yu.N., Savichev A.T., Vasilev A.A., Lobanova E.S., Chaschin A.N., Prokopovich E.V. Contents of heavy alkaline-earth (Sr, Ba) and rare-earth (Y, La, Ce) metals in technogenically contaminated soils. *Eurasian soil science*, 2010, no. 7, pp. 879–890. In Rus.
 26. Sahoo S.K., Yonehara H., Kurotari K., Shiraishi K., Ramzaev V., Barkovski A. Determination of rare earth elements, thorium and uranium by Inductively coupled plasma mass spectrometry and strontium isotopes by thermal ionization mass spectrometry in soil samples of Bryansk region contaminated due to Chernobyl accident. *The Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2004, vol. 247, no. 2, pp. 341–345.
 27. Tyler G., Olsson T. Conditions related to solubility of rare and minor elements in forest soils. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 2002, no. 165, pp. 594–601.
 28. Yurgenson G.A., Kononov O.V. Sherlova Gora: a deposit for gemstones and rare metals. *Mineralogical Almanac, Mineral-Almanac Limited Lakewood, USA*, 2014, vol. 19, Iss. 2, pp. 12–93.
 29. Solodukhina M.A., Yurgenson G.A. *Myshyak v landshaftakh Sherlovogorskogo rudnogo rayona (Vostochnoe Zabaykale)* [Arsenic in landscapes of the Sherlovogorsky ore region (Eastern Transbaikalia)]. Chita, Transbaikal Stats University Publ. house, 2018. 176 p.
 30. Kabata-Pendias A., Pendias H. *Trace elements in soils and plants* (2nd ed.). Florida, USA, CRC Press, Boca Raton, 1992. 365 p.
 31. Bowen H.J.M. *Environmental chemistry of the elements*. London, Academic Press, 1979. 333 p.

Received: 29 January 2020.

Information about the authors

Georgy A. Yurgenson, Dr. Sc., professor, chief researcher, Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS.

Mariya A. Solodukhina, Cand. Sci., researcher, Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS.

Roman A. Filenko, researcher, Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS.

УДК 66.021.4

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЕРСПЕКТИВНЫХ СПОСОБОВ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ТЕПЛОПЕРЕДАЧИ В ТРУБЧАТОМ ТЕПЛООБМЕННИКЕ

Кустов Борислав Олегович¹,
nir@angtu.ru

Бальчугов Алексей Валерьевич¹,
nir@angtu.ru

Бадеников Артем Викторович¹,
orgnir@angtu.ru

Герасимчук Михаил Владимирович¹,
balchug@mail.ru

Захаров Кирилл Дмитриевич¹,
balchug@mail.ru

¹ Ангарский государственный технический университет,
Россия, 665835, г. Ангарск, ул. Чайковского, 60.

Актуальность работы обусловлена необходимостью повышения интенсивности теплоотдачи в аппаратах трубчатого типа химической и нефтехимической промышленности. Аппараты данного типа, как правило, громоздки, характеризуются высокой металлоемкостью, занимают большие производственные площади. Интенсификация теплоотдачи позволит снизить габариты теплообменного оборудования, уменьшить потери теплоты в окружающую среду и повысить технико-экономические показатели производства. Экспериментально полученные критериальные уравнения могут быть использованы при разработке интенсифицированных теплообменников.

Цель: экспериментально определить зависимость критерия Nu от критерия Re в лабораторных теплообменниках типа «труба в трубе», реализующих следующие способы интенсификации теплоотдачи: 1) использование сетчатого и спирального турбулизаторов; 2) использование псевдооживленного слоя сферических металлических частиц; 3) вращение теплообменной трубы за счет кинетической энергии потока теплоносителя.

Методы: экспериментальное определение зависимости критерия Nu от критерия Re в лабораторных интенсифицированных теплообменниках типа «труба в трубе», инструментальное определение температуры и расхода жидкости, высоты псевдооживленного слоя; видеосъемка.

Результаты. Экспериментально определена зависимость критерия Nu от критерия Re в лабораторных интенсифицированных теплообменниках типа «труба в трубе». Для исследованных турбулизаторов при $10000 < Re < 25000$ получены эмпирические критериальные зависимости в пределах погрешности $\pm 5\%$. Исследование способа интенсификации теплоотдачи за счет использования псевдооживленного слоя в вертикальной теплообменной трубе показало, что наилучшие гидродинамические условия для интенсификации теплоотдачи достигаются в псевдооживленном слое из свинцовых сферических частиц диаметром $d=0,002$ м. Для псевдооживленного слоя сферических свинцовых частиц $d=0,002$ м при $5000 < Re < 15000$ получена эмпирическая критериальная зависимость в пределах погрешности $\pm 6\%$. Установлено, что во вращающейся охлаждаемой горизонтальной теплообменной трубе с постоянной частотой 2,0 об/с повышается критерий Nu в среднем 1,24 раза в интервале $10000 < Re < 40000$. Анализ показал, что увеличение интенсивности теплоотдачи в исследованных теплообменниках обеспечено за счет улучшения перемешивания потока жидкости, а также за счет турбулизации пристеночного слоя. Результаты экспериментальных исследований позволяют сделать вывод, что рассмотренные методы интенсификации процесса теплоотдачи являются перспективными для дальнейшего исследования и использования на химическом и нефтехимическом производстве.

Ключевые слова:

Интенсификация теплоотдачи, теплообменник «труба в трубе», псевдооживленный слой, спиральный турбулизатор, сетчатый турбулизатор, вращение теплообменной трубы, коэффициент теплоотдачи.

Введение

На предприятиях химической и нефтехимической промышленности для проведения теплообменных процессов широко используются трубчатые теплообменники (ТО) («труба в трубе», кожухотрубчатые), которые отличаются простотой и надежностью конструкции [1, 2]. Недостатками данных ТО являются: низкая поверхность теплопередачи и невысокие коэффициенты теплоотдачи [3, 4]. В связи с этим актуальным направлением совершенствования ТО явля-

ется интенсификация теплоотдачи за счет внесения изменений в их конструкцию [5–7]. Увеличение коэффициентов теплоотдачи позволит снизить габариты теплообменного аппарата и повысить технико-экономические показатели процесса [8–10].

В настоящей работе выполнены экспериментальные исследования трех недостаточно изученных [11–13] способов интенсификации теплоотдачи в ТО типа «труба в трубе»:

- 1) за счет установки в горизонтальной теплообменной трубе турбулизаторов сетчатого и спирального типа;
- 2) за счет создания в вертикальной теплообменной трубке псевдооживленного слоя из сферических металлических частиц;
- 3) за счет вращения теплообменной трубы с закрепленной на ней гидротурбиной с использованием кинетической энергии потока теплоносителя [14].

Интенсивность теплоотдачи в ТО характеризуется коэффициентом теплоотдачи и критерием Nu , значения которых экспериментально определяются на основе измеренных начальных и конечных температур теплоносителей, температуры стенки, расходов теплоносителей и площади теплоотдачи [15–17]. Экспериментальное определение коэффициента теплоотдачи позволит оценить эффективность используемого метода интенсификации теплообмена [18–20]. Целью настоящей работы является экспериментальное определение зависимости критерия Nu от критерия Re в лабораторных ТО типа «труба в трубе» с использованием перечисленных методов интенсификации теплоотдачи. Исследования выполнены с использованием стандартных экспериментальных методик, описанных в работах [21, 22].

Результаты и их обсуждение

Эксперименты по определению зависимости критерия Nu от критерия Re при использовании различных способов интенсификации теплоотдачи выполнены на лабораторной установке, схема которой изображена на рис. 1.

При экспериментальном исследовании на лабораторной установке (рис. 1) влияния сетчатого и спирального турбулизаторов на интенсивность теплоотдачи использовался горизонтальный ТО типа «труба в трубе», общий вид которого представлен на рис. 2. Диаметр внутренней трубы (2) ТО 0,015×0,001 м, диаметр наружной трубы (1) ТО 0,028×0,001 м. Длина ТО составляет 1,75 м. При изготовлении ТО использовались медные трубы, поскольку медь имеет высо-

кий коэффициент теплопроводности и характеризуется высокой химической стойкостью к коррозии. Турбулизаторы располагались во внутренней теплообменной трубе (2).

Сетчатый турбулизатор представляет собой медную сетку, свернутую в рулон, полностью заполняющий свободный объем внутренней трубы (2). Сетка, из которой изготовлен турбулизатор, состоит из медной проволоки диаметром 0,5 мм. Размер ячейки сетки 1,5 мм. Сетчатый турбулизатор жестко устанавливался во внутреннюю трубу (2, рис. 2) так, чтобы свернутая в рулон сетка равномерно распределялась по всему свободному объему внутренней трубы (2). В экспериментах с сетчатым турбулизатором спиральный турбулизатор (6) отсутствует. Длина сетчатого турбулизатора равна длине внутренней трубы (1,75 м). Масса сетчатого турбулизатора, устанавливаемого во внутреннюю трубу 27,9 г. Свободный объем сетчатого турбулизатора составляет 98,4 %.

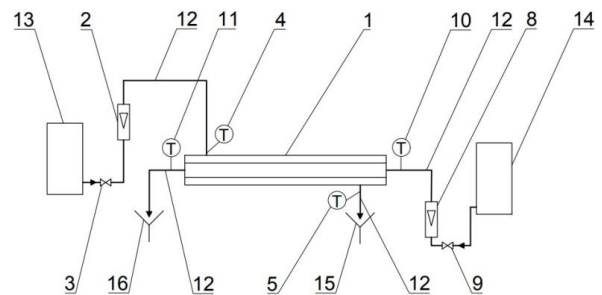


Рис. 1. Принципиальная схема лабораторной установки: 1 – ТО типа «труба в трубе»; 2, 8 – ротаметры; 3, 9 – вентили; 4, 5, 10, 11 – термопары; 12 – шланг; 13 – источник холодной воды; 14 – источник горячей воды; 15, 16 – слив воды в канализацию

Fig. 1. Schematic diagram of the laboratory-scale plant: 1 – heat exchanger of the «tube in tube» type; 2, 8 – rotameters; 3, 9 – valves; 4, 5, 10, 11 – thermocouples; 12 – hose; 13 – cold water source; 14 – hot water source; 15, 16 – water draining into the sewer

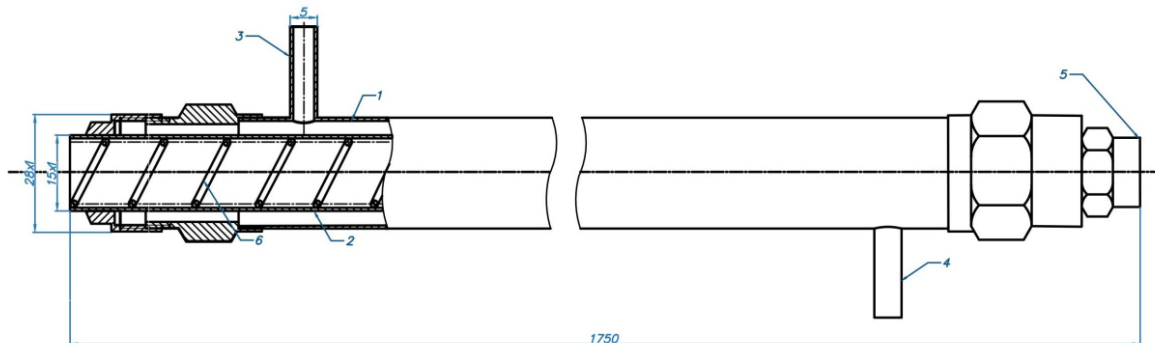


Рис. 2. Лабораторный горизонтальный ТО типа «труба в трубе»: 1 – внешняя труба; 2 – теплообменная труба; 3 – патрубок для входа холодной воды; 4 – патрубок для выхода холодной воды; 5 – входной патрубок для горячей воды; 6 – спиральный турбулизатор

Fig. 2. Laboratory horizontal heat exchanger of the «tube in tube» type: 1 – external tube; 2 – heat exchange tube; 3 – tube for cold water inlet; 4 – tube for cold water outlet; 5 – tube for hot water inlet; 6 – spiral turbulizer

Спиральный турбулизатор (6, рис. 2) изготовлен из медной проволоки сечением 2 мм². Из проволоки изготавливали спираль с шагом 43 мм. Внешний диаметр спирального турбулизатора равен внутреннему диаметру внутренней трубы (2) (0,013 м). Длина спирального турбулизатора равна длине внутренней трубы (2) (1,75 м). Спиральный турбулизатор помещается во внутреннюю трубу так, чтобы витки спирали касались внутренних стенок трубы (рис. 2). Спиральный турбулизатор крепится ко внутренней трубе (2) при помощи пайки паяльной лампой по кромке.

Методика эксперимента по определению зависимости критерия Nu от критерия Re состоит в следующем. Холодная вода из источника водоснабжения (13, рис. 1) по шлангу (12) подается в межтрубное пространство ТО (1) (рис. 1). Определение расхода холодной воды осуществляется с помощью ротаметра (2). Измерение температуры холодной воды на входе в межтрубное пространство осуществляется термопарой (4). Измерение температуры холодной воды на выходе из межтрубного пространства осуществляется термопарой (5). Холодная вода выходит из межтрубного пространства в систему канализации (15). Далее включается подача горячей воды из источника водоснабжения (14, рис. 1) во внутреннюю трубу ТО. Расход горячей воды регулируется при помощи вентиля (9). Измерение расхода горячей воды осуществляется с помощью ротаметра (8). Измерение начальной температуры горячей воды осуществляется при помощи термопары (10). Измерение температуры горячей воды на выходе из ТО осуществляется при помощи термопары (11). Горячая вода выходит из внутренней трубы ТО и сливается в канализацию (16). Показания приборов (2, 4, 5, 8, 10, 11) снимаются и фиксируются в лабораторном журнале после выхода установки на стационарный режим работы, при котором прекращается изменение температуры потоков во времени.

В экспериментах расход холодной воды, подаваемой в межтрубное пространство, остается постоянным, а расход горячей воды ступенчато изменяется с заданным шагом. ТО снабжен тепловой изоляцией для исключения влияния окружающей среды на результаты экспериментов. Схема работы ТО – противоток.

С целью определения влияния сетчатого и спирального турбулизаторов на зависимость критерия Nu от критерия Re в горизонтальной охлаждаемой теплообменной трубе выполнено три серии экспериментов: 1) без турбулизаторов, 2) с сетчатым турбулизатором и 3) со спиральным турбулизатором.

В ходе экспериментов расход горячей воды в трубном пространстве изменялся в диапазоне от 0,12 до 0,54 м³/ч, расход холодной воды в межтрубном пространстве оставался постоянным и равнялся 0,613 м³/ч. Начальная температура холодной воды составляла +13°C, а горячей воды +60°C.

Средний по длине теплообменной трубы коэффициент теплоотдачи определялся с использованием результатов измерений по уравнению [22]:

$$\alpha = \frac{Q}{F \cdot \Delta t_{cp}}, \quad (1)$$

где α – коэффициент теплоотдачи, Дж/(м²·град·с); Q – количество теплоты, Дж/с; F – площадь теплоотдачи, м²; Δt_{cp} – средняя движущая сила теплоотдачи, °С.

Количество теплоты определяли на основе результатов измерений по уравнению:

$$Q = V \cdot \rho \cdot c \cdot (t_2 - t_1), \quad (2)$$

где V – объемный расход холодной воды, м³/с; ρ – плотность холодной воды при средней температуре, кг/м³; c – теплоемкость холодной воды при средней температуре, Дж/(кг·град); t_2 и t_1 – соответственно, конечная и начальная температура холодной воды.

Результаты экспериментов представлены на рис. 3. Видно, что во всех сериях экспериментов критерий Nu возрастал с увеличением критерия Re .

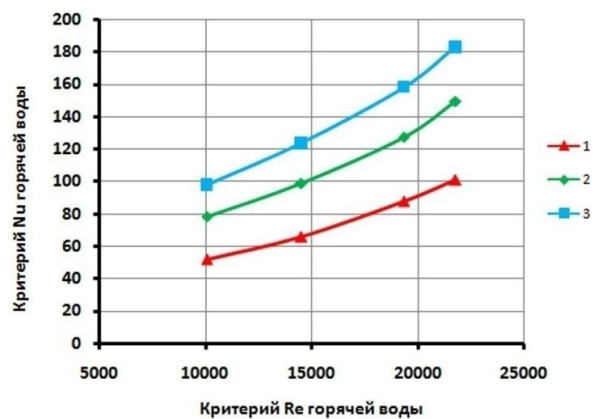


Рис. 3. Зависимость критерия Nu от критерия Re : 1 – без турбулизатора; 2 – сетчатый турбулизатор; 3 – спиральный турбулизатор

Fig. 3. Dependence of Nu number on Re number: 1 – without turbulizer; 2 – mesh turbulizer; 3 – spiral turbulizer

Выполнены тестовые испытания лабораторной установки (рис. 1) и ТО (рис. 2) путем сравнения результатов экспериментов без турбулизаторов (рис. 3, кривая 1) с результатами расчета по общепринятому уравнению М.А. Михеева для гидродинамического режима $Re > 10000$ [23]:

$$Nu_0 = 0,021 \cdot Re^{0,8} \cdot Pr^{0,43} \cdot (Pr/Pr_{cm})^{0,25}, \quad (3)$$

где Re – критерий Рейнольдса; Pr – критерий Прандтля в основном потоке жидкости; Pr_{cm} – критерий Прандтля вблизи стенки; Nu_0 – расчетный критерий Нуссельта.

Критерий Нуссельта связан с коэффициентом теплоотдачи уравнением:

$$Nu = \frac{\alpha \cdot d}{\lambda}, \quad (4)$$

где d – внутренний диаметр теплообменной трубы, м; λ – коэффициент теплопроводности, Вт/(м·град).

Установлено, что отклонение результатов экспериментов для теплообменной трубы без турбулизаторов от результатов расчета по уравнениям (3), (4) не превышает ± 9 %. При этом погрешность измерения коэффициента теплоотдачи по оценке авторов составляет не более 10 %.

Интенсификация теплоотдачи при использовании сетчатого и спирального турбулизатора (рис. 3) происходит за счет увеличения интенсивности перемешивания горячего теплоносителя в трубном пространстве и, вследствие этого, снижения толщины пограничного теплового слоя. Спиральный турбулизатор дает более высокие значения коэффициентов теплоотдачи по сравнению с сетчатым турбулизатором, поскольку он расположен непосредственно вблизи теплопередающей стенки, что обеспечивает более эффективное перемешивание жидкости в пристеночном слое, в то время как сетчатый турбулизатор равномерно распределен по всему объему трубного пространства, обеспечивая более интенсивное перемешивание в центре потока. Некоторый вклад в рост теплового потока вносит также увеличение площади теплопередачи, поскольку турбулизаторы находятся в непосредственном контакте с теплообменной поверхностью.

Анализ зависимости экспериментально определенного критерия Nu от критерия Re для исследованных турбулизаторов показал, что в пределах точности эксперимента число Nu примерно пропорционально $Re^{0,8}$. Таким образом, при использовании спирального и сетчатого турбулизаторов для критерия Re в диапазоне $10000 < Re < 25000$ отношение Nu/Nu_0 не зависит от критерия Re , а зависит только от наличия турбулизатора. Для исследованных турбулизаторов при $10000 < Re < 25000$ получены следующие эмпирические зависимости (5), (6) в пределах погрешности $\pm 5\%$:

$$\text{спиральный турбулизатор: } \frac{Nu}{Nu_0} = 1,84, \quad (5)$$

$$\text{сетчатый турбулизатор: } \frac{Nu}{Nu_0} = 1,48. \quad (6)$$

Эмпирические зависимости (5) и (6) рекомендуются использовать при проектировании промышленных теплообменников.

На последующем этапе работы экспериментально изучено влияние псевдооживленного слоя сферических металлических частиц, расположенного в трубном пространстве, на теплоотдачу в вертикальном ТО типа «труба в трубе». В первую очередь на лабораторной установке (рис. 4) исследованы гидродинамические характеристики псевдооживленного слоя сферических металлических частиц в восходящем потоке воды. Главным элементом установки (рис. 4) является вертикальная трубка (8), выполненная из стекла для визуализации псевдооживленного слоя и возможности видеосъемки. Длина стеклянной трубки 950 мм, внутренний диаметр трубки 13 мм. В штуцерах (6) и (9) на входе и выходе из стеклянной трубки (8) установлены металлические сетки (7) с размером ячейки сетки 1,2 мм для удержания в трубке псевдооживленного слоя.

Методика гидродинамических экспериментов состоит в следующем. Вода с температурой 20 °С подается из емкости (1) насосом (11) через вентиль (2) и через ротаметр (5) в вертикальную стеклянную трубку (8). Вертикальный поток воды приводит слой сферических частиц в хаотичное движение, выходит из трубки (8) и поступает в слив (10). Чем больше расход воды,

тем выше высота псевдооживленного слоя. В ходе экспериментов фиксировалась высота псевдооживленного слоя при данном значении скорости жидкости, фиксировалась скорость уноса частиц и визуально оценивалась эффективность перемешивания частиц в слое. Значения параметров записывались в лабораторный журнал только после выхода установки на установившийся режим псевдооживления.

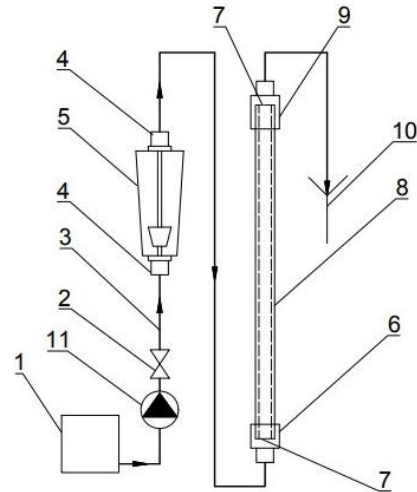


Рис. 4. Схема лабораторной установки для гидродинамических исследований: 1 – емкость; 2 – вентиль для регулирования расхода воды; 3 – шланг; 4 – стальные штуцера; 5 – ротаметр; 6, 9 – фторопластовые штуцера; 7 – сетки для удержания металлических сферических частиц в стеклянной трубке; 8 – вертикальная стеклянная трубка; 10 – слив воды; 11 – насос

Fig. 4. Diagram of the laboratory unit for hydrodynamic studies: 1 – capacity; 2 – valve to regulate water flow; 3 – hose; 4 – steel fittings; 5 – rotameter; 6, 9 – fluoroplastic fittings; 7 – grids for holding metallic spherical particles in a glass tube; 8 – vertical glass tube; 10 – draining water; 11 – pump

Параметры металлических сферических частиц, использованных в экспериментах, приведены в таблице. Начальная высота слоя неподвижных сферических частиц на нижней сетке во всех экспериментах составляла 0,06 м. В ходе экспериментов расход воды ступенчато менялся в диапазоне от 0,024 до 0,470 м³/ч.

Таблица. Параметры металлических сферических частиц
Table. Parameters of metal spherical particles

Металл Metal	Плотность металла, кг/м ³ Metal density, kg/m ³	Диаметр сферической частицы, м Spherical particle diameter, m	Порозность, м ³ /м ³ Porosity, m ³ /m ³	Насыпная плотность, кг/м ³ Bulk density, kg/m ³
Алюминий Aluminum	2700	0,002	0,40	790
Свинец Lead	11340	0,002	0,40	6845
Свинец Lead	11340	0,003	0,44	6580
Сталь Steel	7800	0,045	0,46	4540

Результаты гидродинамических экспериментов представлены на рис. 5.

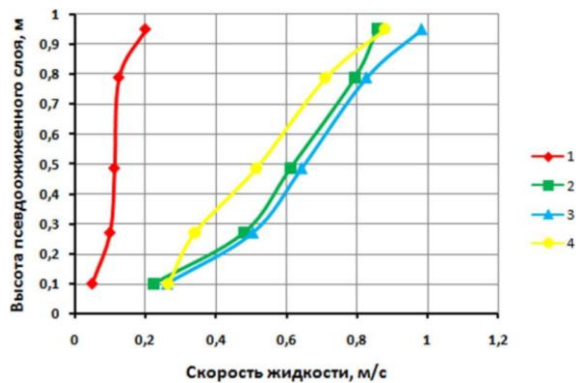


Рис. 5. Зависимость высоты псевдооживленного слоя сферических металлических частиц от скорости жидкости: 1 – алюминиевые частицы, $d=0,002$ м; 2 – свинцовые частицы, $d=0,002$ м; 3 – свинцовые частицы, $d=0,003$ м; 4 – стальные частицы, $d=0,0045$ м

Fig. 5. Dependence of the height of the fluidized bed of spherical metal particles on liquid velocity: 1 – aluminum particles, $d=0,002$ m; 2 – lead particles, $d=0,002$ m; 3 – lead particles, $d=0,003$ m; 4 – steel particles, $d=0,0045$ m

Из рис. 5 видно, что зависимость высоты псевдооживленного слоя от расхода жидкости определяется видом сферических частиц. Установлено, что скорость уноса частиц из алюминия диаметром 0,002 м составляет 0,20 м/с, частиц из свинца диаметром 0,002 м – 0,86 м/с, частиц из свинца диаметром 0,003 м – 0,98 м/с, а стальных частиц диаметром 0,045 м – 0,88 м/с. Алюминиевые сферические частицы уносятся потоком из трубки при малых скоростях жидкости, поэтому было принято заключение, что данный вид металлических частиц нецелесообразно использовать для дальнейших исследований интенсификации теплопередачи в лабораторном ТО.

Визуально установлено, что в исследованном диапазоне скоростей жидкости в слое свинцовых сферических частиц с диаметром 0,003 м и в слое стальных частиц с диаметром 0,045 м перемешивание было малоинтенсивным и нестабильным, что выразалось в доминировании поршневого режима псевдооживления. Визуально также установлено, что наиболее эффективное перемешивание в псевдооживленном слое достигается при использовании сферических частиц из свинца диаметром 0,002 м. Причем для данных частиц наилучшее перемешивание достигается при высоте псевдооживленного слоя 500–600 мм.

Анализ видеоматериалов также показал, что сферические частицы из свинца диаметром 0,002 м в псевдооживленном слое приобретают хаотичное вращательно-поступательные движение, причем ось вращения каждой частицы параллельна оси трубы. Каждая частица при вращении создает вокруг себя область вихрей, которые способствуют частому соударению и отталкиванию частиц друг от друга, что обеспечивает интенсивное перемешивание жидкости.

На основе результатов гидродинамических экспериментов для исследования интенсификации теплопередачи были выбраны свинцовые сферические частицы с диаметром 0,002 мм.

Эксперименты по определению зависимости критерия Nu от критерия Re в вертикальном ТО «труба в трубе» с использованием псевдооживленного слоя сферических свинцовых частиц диаметром 0,002 м проводились на той же лабораторной установке, что и эксперименты с турбулизаторами, изображенной на рис. 1. Отличие состоит только в том, что исследования теплопередачи в псевдооживленном слое проводились не в горизонтальном, а в вертикальном ТО типа «труба в трубе», схема которого приведена на рис. 2.

С учетом результатов гидродинамических экспериментов с целью интенсификации теплоотдачи решено по высоте внутренней трубы ТО расположить три слоя сферических частиц, разделенных сетками. Всего во внутренней трубе было установлено четыре сетки: на входе в трубу, на выходе из трубы и две сетки по высоте внутренней трубы. Расстояние между соседними сетками одинаковое и составляет 0,583 м. Для установки сеток внутри трубы были изготовлены специальные втулки с резиновыми кольцами. Схема работы ТО – противоток.

Методика проведения экспериментов аналогична методике, описанной ранее для лабораторной установки на рис. 1. Проведено три серии экспериментов:

- 1) с трубным пространством без сеток.
- 2) с установленными в трубном пространстве сетками в количестве 4 шт.
- 3) с установленными в трубном пространстве сетками в количестве 4 шт., со слоями сферических свинцовых частиц ($d=0,002$ м) на нижних трех сетках. Насыпная высота каждого слоя 0,06 м.

В ходе экспериментов расход холодной воды в межтрубном пространстве не изменялся и составлял $0,535$ м³/ч, а расход горячей воды в трубном пространстве менялся в диапазоне от 0,079 до 0,350 м³/ч. Температура горячей воды на входе в трубное пространство составляла 64,1 °С, температура холодной воды на входе в межтрубное пространство равнялась 7,6 °С.

Коэффициенты теплоотдачи и критерий Nu рассчитывались с использованием уравнений (1), (2) на основе результатов измерений. Результаты экспериментов представлены на рис. 6. Видно, что во всех сериях экспериментов критерий Nu возрастал с увеличением критерия Re .

Выполнено сравнение результатов экспериментов без сеток и сферических частиц с результатами расчета по уравнению (5) и общепринятому уравнению из работы [24], предназначенному для описания теплоотдачи в вертикальной охлаждаемой теплообменной трубе:

$$Nu_0 = 0,037 \cdot Re^{0,75} \cdot Pr^{0,4} \cdot (\mu/\mu_{cm})^{0,25}, \quad (7)$$

где Re – критерий Рейнольдса; Pr – критерий Прандтля в основном потоке жидкости; μ_{cm} – динамический коэффициент вязкости вблизи стенки; Nu_0 – расчетный критерий Нуссельта.

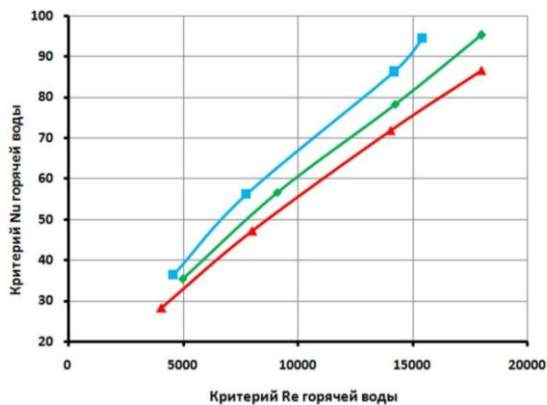


Рис. 6. Зависимость критерия Nu от критерия Re : 1 – внутренняя труба без сеток; 2 – внутренняя труба с сетками; 3 – внутренняя труба с сетками и слоями частиц

Fig. 6. Dependence of Nu number on Re number: 1 – inner tube without grids; 2 – inner tube with nets; 3 – inner tube with nets and layers of particles

Установлено, что отклонение результатов экспериментов для теплообменной трубы без сеток и сферических частиц от результатов расчета по уравнениям (4), (7) не превышает $\pm 8\%$. Погрешность измерения коэффициента теплоотдачи с использованием псевдооживленного слоя сферических частиц составляет не более 10% .

Увеличение коэффициента теплоотдачи с применением псевдооживленного слоя происходит за счет интенсификации перемешивания горячего теплоносителя в трубном пространстве с помощью хаотично движущихся вращающихся металлических сферических частиц, а также за счет улучшения передачи теплоты от горячего потока к стенке трубы в результате многочисленных соударений частиц со стенкой трубы ТО. При этом определенный вклад в рост теплового потока вносит также увеличение площади теплопередачи, в качестве которой выступает поверхность сферических частиц, поглощающих теплоту горячего теплоносителя и передающих ее стенке трубы.

Анализ зависимости экспериментально определенного критерия Nu от критерия Re в псевдооживленном слое показал, что в пределах точности эксперимента число Nu пропорционально $Re^{0,75}$. Из этого следует, что при использовании псевдооживленного

слоя сферических свинцовых частиц для критерия Re в диапазоне $5000 < Re < 15000$ отношение Nu/Nu_0 не зависит от критерия Re . Для псевдооживленного слоя сферических свинцовых частиц $d=0,002$ м при $5000 < Re < 15000$ получена следующая эмпирическая зависимость в пределах погрешности $\pm 6\%$:

$$\frac{Nu}{Nu_0} = 1,19. \quad (8)$$

Уравнение (8) можно рекомендовать к применению при разработке теплообменных трубчатых устройств.

Нами также предложен новый способ интенсификации теплообмена в аппарате типа «труба в трубе» за счет вращения теплообменной трубы при использовании кинетической энергии потока теплоносителя, подаваемого в межтрубное пространство [14]. С целью определения эффективности нового метода интенсификации теплообмена нами выполнены экспериментальные исследования интенсивности теплоотдачи в ТО типа «труба в трубе» с вращающейся внутренней трубой на лабораторной установке, изображенной на рис. 1. Общий вид ТО приведен на рис. 7. ТО состоит из двух медных труб, наружной (1) и внутренней (2). Длина ТО составляет 1,3 м. Диаметр внутренней трубы $0,015 \times 0,001$ м, диаметр наружной трубы $0,028 \times 0,001$ м.

На концах труб устанавливаются подшипники закрытого типа размером $0,015 \times 0,026$ м, как показано на рис. 7. Подшипники крепятся по кромке к внешней трубе при помощи холодной сварки. К внутренней трубе с помощью сварки крепятся плоские лопасти (3) из алюминия. Лопасть имеет длину $0,037$ м и ширину $0,01$ м. Количество лопастей – 8 шт. Лопасти (3) размещаются в цилиндрическом кожухе (7). Размеры кожуха: внешний диаметр $0,1$ м, длина $0,140$ м, толщина стенки $0,001$ м (рис. 7).

Внутренняя труба (2, рис. 7) приводится во вращение холодной водой, поступающей с постоянным расходом через штуцер (5) на лопасти (3). Для обеспечения возможности проведения экспериментов с неподвижной внутренней трубой (без вращения) в выходном патрубке холодной воды (6) в специальном пазу устанавливается фиксатор в виде пластмассовой пластинки (на рис. 7 не показан).

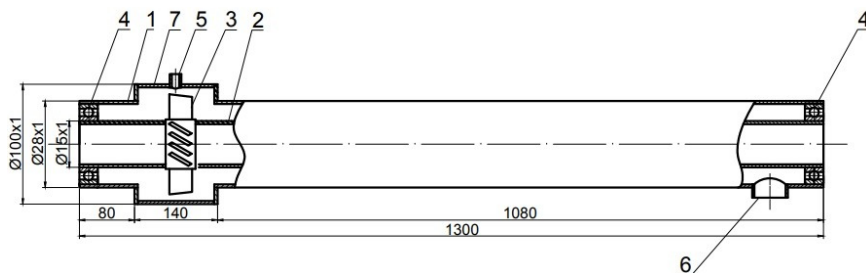


Рис. 7. Общий вид лабораторного ТО типа «труба в трубе» с вращающейся трубой: 1 – неподвижная наружная труба; 2 – вращающаяся внутренняя труба; 3 – лопасти; 4 – подшипник закрытого типа; 5 – входной патрубок холодной воды; 6 – выходной патрубок холодной воды; 7 – кожух

Fig. 7. General view of the laboratory «tube in tube» heat exchanger with a rotating tube: 1 – fixed outer tube; 2 – rotating inner tube; 3 – blades; 4 – closed bearing; 5 – cold water inlet; 6 – cold water outlet; 7 – casing

В ходе экспериментов расход горячей воды через внутреннюю трубу изменялся в диапазоне от 0,09 до 0,72 м³/ч, расход холодной воды в межтрубном пространстве оставался постоянным и равнялся 0,96 м³/ч. Температура горячей воды на входе в трубное пространство составляла 55,0 °С, температура холодной воды на входе в межтрубное пространство равнялась 4,1°С. ТО работал по схеме противотока. Установлено, что поток холодной воды с постоянным расходом 0,96 м³/ч вращал внутреннюю трубу с постоянной частотой 2,0 об/с. Расход горячей воды не влиял на частоту вращения внутренней трубы. Коэффициенты теплоотдачи и критерий Nu рассчитывались с использованием уравнений (1), (2), (4) на основе результатов измерений.

Результаты экспериментов представлены на рис. 8, отображающем зависимость критерия Nu от критерия Re с вращением трубы и без вращения при постоянном расходе холодной воды. Разброс экспериментальных точек без вращения теплообменной трубы от результатов расчета по уравнению М.А. Михеева (3) не превышает $\pm 9\%$. При этом погрешность измерения коэффициента теплоотдачи в ТО с вращающейся трубой составляет не более 10 %.

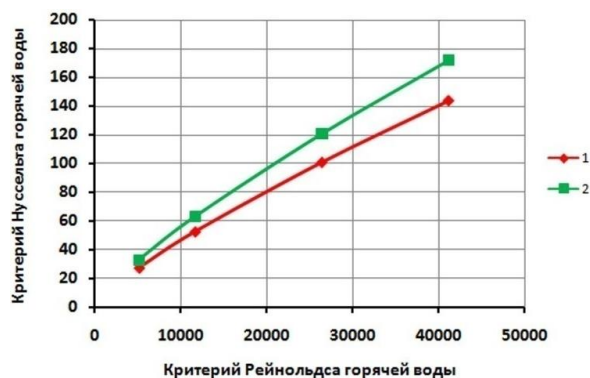


Рис. 8. Зависимость критерия Nu от критерия Re : 1 — без вращения трубы; 2 — с вращением трубы

Fig. 8. Dependence of Nu number on Re number: 1 — without tube rotation; 2 — with tube rotation

Интенсификация теплоотдачи при вращении теплообменной трубы происходит за счет перемешивания пристеночного слоя горячего и холодного теплоносителей. При вращении теплообменной трубы движение потоков горячей и холодной воды приобретает вращательно-спиральный характер, как показано на рис. 9. Это приводит к эффективному перемешиванию в пристеночном слое и, как следствие, к интенсификации теплоотдачи.

Экспериментально определенный критерий Nu в пределах точности эксперимента при вращении теплообменной трубы с постоянной частотой 2 об/с про-

порционален $Re^{0,8}$. Из этого можно заключить, что при вращении теплообменной трубы для критерия Re в диапазоне $5000 < Re < 40000$ отношение Nu/Nu_0 не зависит от критерия Re . Для частоты вращения теплообменной трубы с постоянной частотой 2 об/с при $10000 < Re < 40000$ получена следующая эмпирическая зависимость в пределах погрешности $\pm 5\%$:

$$\frac{Nu}{Nu_0} = 1,24. \quad (9)$$

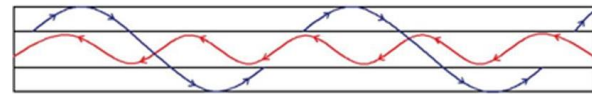


Рис. 9. Характер движения потоков теплоносителей в трубном и межтрубном пространстве при вращении трубы

Fig. 9. Nature of coolant flow movement in the tube and annular space during piperotation

Уравнение (9) рекомендуется применять при проектировании теплообменников с вращающейся теплообменной поверхностью.

Выводы

1. Установлено, что в горизонтальной охлаждаемой теплообменной трубе сетчатый турбулизатор обеспечивает увеличение критерия Nu в среднем в 1,48 раза (уравнение 6), а спиральный турбулизатор обеспечивает увеличение критерия Nu в 1,84 раза (уравнение 5) в диапазоне $10000 < Re < 25000$.
2. Показано, что наилучшие гидродинамические условия для интенсификации теплоотдачи достигаются в псевдооживленном слое из свинцовых сферических частиц диаметром $d=0,002$ м. Установлено, что в вертикальной теплообменной трубе в диапазоне $5000 < Re < 15000$ при использовании псевдооживленного слоя свинцовых сферических частиц ($d=0,002$ м) критерий Nu увеличивается в среднем в 1,19 раза.
3. Установлено, что во вращающейся охлаждаемой горизонтальной теплообменной трубе с постоянной частотой 2,0 об/с повышается критерий Nu в среднем в 1,24 раза в интервале $10000 < Re < 40000$.
4. Увеличение коэффициента теплоотдачи в исследованных ТО обеспечено за счет улучшения перемешивания потока жидкости, а также за счет турбулизации пристеночного слоя.
5. Результаты экспериментальных исследований позволяют сделать вывод, что рассмотренные методы интенсификации процесса теплоотдачи являются перспективными для дальнейшего исследования и использования на химическом и нефтехимическом производстве.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Огилько С.А., Еренков О.Ю. Краткий обзор методов интенсификации теплопередачи // Научно-техническое творчество аспирантов и студентов. — Комсомольск-на-Амуре: ФГБОУ ВО «КНАГТУ», 2016. — С. 433–435.

2. Никулин Н.Ю. Исследование теплообмена в интенсифицированном кожухотрубном аппарате // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. — 2019. — № 4. — С. 77–82.

3. Heat transfer coefficients of laminar, transitional, quasi-turbulent and turbulent flow in circular tubes / J.P.Meyer, M.Everts, N.Coetzee, K.Grote, M. Steyn // *International Communications in Heat and Mass Transfer*. – June 2019. – V. 105. – P. 84–106.
4. Кутателадзе С.С. Основы теории теплообмена. – М.: Атомиздат, 1979. – 416 с.
5. Цветков Ф.Ф., Григорьев Б.А. Тепломасообмен. – М.: Изд-во МЭИ, 2005. – 550 с.
6. Бальчугов А.В., Кустов Б.О. Разработка нового аппарата воздушного охлаждения // *Сборник научных трудов Ангарского государственного технического университета*. – 2019. – Т. 1. – № 16. – С. 55–58.
7. Ильин Г.К., Тарасевич С.Э., Яковлев А.Б. Теплоотдача в кольцевых каналах с закруткой потока // *Теплоэнергетика*. – 2010. – № 3. – С. 60–64.
8. Герасимчук М.В., Бальчугов А.В. Анализ методов интенсификации теплообменных процессов в теплообменниках химических производств // *Вестник Ангарского государственного технического университета*. – 2017. – № 11. – С. 74–75.
9. Хикматова Н.Г. Способы повышения эффективности работы теплообменников // *International Scientific and Practical Conference World science*. – 2017. – Т. 1. – № 1 (17). – С. 12–14.
10. Макеев А.Н., Широков М.С. Теплообменные аппараты с подвижной поверхностью теплообмена // *Современные тенденции развития науки и технологий*. – 2017. – № 1. – С. 93–97.
11. Земсков А.А., Бакрунова Т.С. Способы интенсификации теплообмена // III Международная научная конференция перспективных разработок молодых ученых «Наука молодых – будущее России». – Курск: ЗАО «Университетская книга», 2018. – С. 202–203.
12. Everts M., Meyer J.P. Flow regime maps for smooth horizontal tubes at a constant heat flux // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – February 2018. – V. 117. – P. 1274–1290.
13. Wei T., Abraham J. Heat transfer regimes in fully developed circular tube flows, a map of flow regimes // *International Communications in Heat and Mass Transfer*. – May 2019. – V. 104. – P. 147–152.
14. Теплообменник типа «труба в трубе» с вращающейся трубой: пат. № 2645861, Российская Федерация. Заяв. 26.04.17; опубл. 28.02.2018. – Бюл. №7.– 8 с.
15. Abolarin S.M., Everts M., Meyer J.P. Heat transfer and pressure drop characteristics of alternating clockwise and counter clockwise twisted tape inserts in the transitional flow regime // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – April 2019. – V. 133. – P. 203–217.
16. Meyer J.P., Abolarin S.M. Heat transfer and pressure drop in the transitional flow regime for a smooth circular tube with twisted tape inserts and a square-edged inlet // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – February 2018. – V. 117. – P. 11–29.
17. Dropwise evaporation of hydrophilic coolant droplets: a methodology for the development of hydrophilic coating and attainment of enhanced heat transfer / A.Panda, A.R. Patia, A. Kumarb, S.S. Mohapatra // *International Communications in Heat and Mass Transfer*. – June 2019. – V. 105. – P. 19–27.
18. Osman S., Sharifpur M., Meyer J.P. Experimental investigation of convection heat transfer in the transition flow regime of aluminium oxide–water nanofluids in a rectangular channel // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – April 2019. – V. 133. – P. 895–902.
19. Experimental investigation on a novel composite heat pipe with phase change materials coated on the adiabatic section / Baoshan Zhuanga, Wenjun Denga, Yong Tanga, Xinrui Dinga, Kaihang Chena, Guisheng Zhonga, Wei Yuana, Zongtao Liab // *International Communications in Heat and Mass Transfer*. – January 2019. – V. 100. – P. 42–50.
20. Nada S.A., Said M.A. Effects of fins geometries, arrangements, dimensions and numbers on natural convection heat transfer characteristics in finned-horizontal annulus // *International Journal of Thermal Sciences*. – March 2019. – V. 137. – P. 121–137.
21. Исследование теплогидравлических характеристик закрученного однофазного потока в кольцевых каналах с продольными ребрами / А.В. Захаренков, А.Т. Комов, Э.А. Болтенко, А.Н. Варава, А.В. Дедов // *Вестник МЭИ*. – 2013. – № 4. – С. 53–58.
22. Исследование теплоотдачи и гидравлического сопротивления в кольцевом канале с интенсификаторами теплообмена / Э.А. Болтенко, А.Н. Варава, А.В. Дедов, А.В. Захаренков, А.Т. Комов, С.А. Малаховский // *Теплоэнергетика*. – 2015. – № 3. – С. 22–28.
23. Исаченко В.П., Осипова В.А., Сукомел А.С. Теплопередача. – М.: Энергоиздат, 1981. – 417 с.
24. Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. – Л.: Химия, 1987. – 576 с.

Поступила: 24.07.2019 г.

Информация об авторах

Кустов Б.О., аспирант кафедры машин и аппаратов химических производств Ангарского государственного технического университета.

Бальчугов А.В., доктор технических наук, профессор кафедры машин и аппаратов химических производств Ангарского государственного технического университета.

Бадеников А.В., кандидат технических наук, ректор Ангарского государственного технического университета.

Герасимчук М.В., ассистент кафедры машин и аппаратов химических производств Ангарского государственного технического университета.

Захаров К.Д., ассистент кафедры машин и аппаратов химических производств Ангарского государственного технического университета.

UDC66.021.4

EXPERIMENTAL STUDIES OF PERSPECTIVE METHODS OF HEAT TRANSFER INTENSIFICATION IN A TUBULAR HEAT EXCHANGER

Borislav O. Kustov¹,
nir@angtu.ru

Alexey V. Balchugov¹,
nir@angtu.ru

Artem V. Badenikov¹,
orgnir@angtu.ru

Mikhail V. Gerasimchuk¹,
balchug@mail.ru

Kirill D. Zakharov¹,
balchug@mail.ru

¹ Angarsk State Technical University,
60, Chaikovsky street, Angarsk, 665835, Russia.

The relevance of the research is caused by the need to increase the intensity of heat transfer in tube heat exchangers of the chemical and petrochemical industries. Devices of this type are bulky, as a rule, characterized by high metal consumption, occupy large production areas. Intensification of heat transfer will reduce the dimensions of heat exchange equipment, reduce heat loss to the environment and increase technical and economic performance indicators. The experimentally obtained criterion equations can be used in development of intensified heat exchangers.

The main aim of the study is to experimentally determine the dependence of the Nu criterion on the Re criterion in laboratory intensified tube-in-tube heat exchangers that implement the following methods of heat transfer intensification: 1) the use of mesh and spiral turbulators; 2) the use of a fluidized bed of spherical metal particles; 3) rotation of the heat exchanger pipe due to the kinetic energy of the coolant flow.

Methods: experimental determination of dependence of the Nu criterion on the Re criterion in laboratory intensified tube in tube heat exchangers, instrumental determination of temperature and fluid flow, fluidized bed height; video shooting.

Results. The dependence of the Nu criterion on the Re criterion in laboratory intensified tube-in-tube type heat exchanger is experimentally determined. For the turbulators investigated at $10000 < Re < 25000$, empirical criterial dependencies were obtained within the error margin of $\pm 5\%$. The study of the method of intensifying heat transfer through the use of a fluidized bed in a vertical heat transfer tube showed that the best hydrodynamic conditions for intensifying heat transfer are achieved in a fluidized bed of lead spherical particles with a diameter of $d=0,002$ m. For a fluidized bed of spherical lead particles $d=0,002$ m at $5000 < Re < 15000$, an empirical criterial dependence was obtained within an error of $\pm 6\%$. It was found that in a rotating cooled horizontal heat exchange tube with a constant frequency of 2,0 r/s, the Nu criterion rises on average 1,24 times in the range of $10000 < Re < 40000$. The analysis showed that an increase in the heat transfer intensity in the investigated heat exchanger is ensured by improving mixing of the fluid flow, as well as by turbulization of the parietal layer. The results of experimental studies allow us to conclude that the considered methods of intensifying heat transfer are promising for further research and use in chemical and petrochemical production.

Key words:

Heat transfer intensification, «tube in tube» heat exchanger, fluidized bed, spiral turbulizer, mesh turbulizer, rotation of the heat exchanger tube, heat transfer coefficient.

REFERENCES

- Ogilko S.A., Erenkov O.Yu. Kratky obzor metodov intensivatsii teploperedachi [Overview of heat transfer intensification methods]. *Nauchno-tekhnicheskoe tvorchestvo aspirantov i studentov* [Scientific and technical creativity of graduate students and students]. Komsomolsk-on-Amur, KnAGTU Publ., 2016. pp. 433–435.
- Nikulin N.Yu. Investigation of heat transfer in an intensified shell-and-tube apparatus. *Bulletin of Belgorod State Technological University of V.G. Shukhov*, 2019, no. 4, pp. 77–82. In Rus.
- Meyer J.P., Everts M., Coetzee N., Grote K., Steyn M. Heat transfer coefficients of laminar, transitional, quasi-turbulent and turbulent flow in circular tubes. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 2019, vol. 10, pp. 84–106.
- Kutateladze S.S. *Osnovy teorii teploobmena* [Fundamentals of heat transfer theory]. Moscow, Atomizdat Publ., 1979. 416 p.
- Cvetkov F.F., Grigorev B.A. *Teplomassoobmen* [Heat and mass transfer]. Moscow, MEI Publ., 2005. 550 p.
- Balchugov A.V., Kustov B.O. Development of a new air cooler. *Collection of scientific papers of the Angarsk State Technical University*, 2019, no. 16, pp. 55–58. In Rus.
- Ilin G.K., Tarasevich S.E., Yakovlev A.B. Heat dissipation in annular ducts with flow swirl. *Heat power engineering*, 2010, no. 3, pp. 60–64. In Rus.
- Gerasimchuk M.V., Balchugov A.V. Analysis of methods for the intensification of heat exchange processes in heat exchangers of chemical plants. *Bulletin of the Angarsk State Technical University*, 2017, no. 11, pp. 74–75. In Rus.
- Khikmatova N.G. Sposoby povysheniya effektivnosti raboty teploobmennikov [Ways to improve the efficiency of heat exchangers]. *International Scientific and Practical Conference World science*, 2017, no. 1, pp. 12–14.

10. Makeev A.N., Shirov M.S. Heat exchangers with a movable heat exchange surface. *Modern trends in the development of science and technology*, 2017, no. 1, pp. 93–97. In Rus.
11. Zemskov A.A., Bakrunova T.S. Sposoby intensivatsii teploobmena [Methods of heat transfer enhancement]. *Nauka molodykh–budushchee Rossii. III Mezhdunarodnaya nauchnaya konferentsiya perspektivnykh razrabotok molodykh uchenykh* [III International scientific conference of promising developments of young scientists. Science of the young – the future of Russia]. Kursk, University Book CJSC, 2018. pp. 202–203.
12. Everts M., Meyer J.P. Flow regime maps for smooth horizontal tubes at a constant heat flux. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2018, vol. 117, pp. 1274–1290.
13. Wei T., Abraham J. Heat transfer regimes in fully developed circular tube flows, a map of flow regimes. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 2019, vol. 104, pp. 147–152.
14. Balchugov A.V., Kustov B.O., Badenikov A.V., Kuzneysov K.A., Kuzora I.E. *Teploobmennik tipa «truba v trube» s vrashchayushcheyssya truboy* [Tube-to-tube heat exchanger with rotating tube]. Patent RF, no. 264586, 2018.
15. Abolarin S.M., Everts M., Meyer J.P. Heat transfer and pressure drop characteristics of alternating clockwise and counter clockwise twisted tape inserts in the transitional flow regime. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2019, vol. 133, pp. 203–217.
16. Meyer J.P., Abolarin S.M. Heat transfer and pressure drop in the transitional flow regime for a smooth circular tube with twisted tape inserts and a square-edged inlet. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2018, vol. 117, pp. 11–29.
17. Panda A., Patia A.R., Kumarb A., Mohapatra S.S. Dropwise evaporation of hydrophilic coolant droplets: A methodology for the development of hydrophilic coating and attainment of enhanced heat transfer. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 2019, vol. 105, pp. 19–27.
18. Osman S., Sharifpur M., Meyer J.P. Experimental investigation of convection heat transfer in the transition flow regime of aluminum oxide–water nanofluids in a rectangular channel. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2019, vol. 133, pp. 895–902.
19. Baoshan Zhuanga, Wenjun Denga, Yong Tanga, Xinrui Dinga, Kaihang Chena, Guisheng Zhonga, Wei Yuana, Zongtao Liab. Experimental investigation on a novel composite heat pipe with phase change materials coated on the adiabatic section. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 2019, vol. 100, pp. 42–50.
20. Nada S.A., Said M.A. Effects of fins geometries, arrangements, dimensions and numbers on natural convection heat transfer characteristics in finned-horizontal annulus. *International Journal of Thermal Sciences*, 2019, vol. 137, pp. 121–137.
21. Zaharenkov A.V., Komov A.T., Boltenko E.A., Varava A.N., Dedov A.V. Investigation of the thermohydraulic characteristics of a swirling single-phase flow in annular channels with longitudinal ribs. *Bulletin of MEI*, 2013, no. 4, pp. 53–58. In Rus.
22. Boltenko E.A., Varava A.N., Dedov A.V., Zaharenkov A.V., Komov A.T., Malahovskiy S.A. Study of heat transfer and hydraulic resistance in an annular channel with heat transfer intensifiers. *Heat power engineering*, 2015, no. 3, pp. 22–28. In Rus.
23. Isachenko V.P., Osipova V.A., Sukomel A.S. *Teploperedacha* [Heat transfer]. Moscow, Energoizdat Publ., 1981. 417 p.
24. Pavlov K.F., Romankov P.G., Noskov A.A. *Primery i zadachi po kursu protsessov i apparatov khimicheskoy tekhnologii* [Examples and tasks on the course of processes and apparatuses of chemical technology]. Leningad, Khimiya Publ., 1987. 576 p.

Received: 24 July 2019.

Information about the authors

Borislav O. Kustov, postgraduate student, Angarsk State Technical University.

Alexey V. Balchugov, Dr. Sc., professor, Angarsk State Technical University.

Artem V. Badenikov, Cand. Sc., rector, Angarsk State Technical University.

Mikhail V. Gerasimchuk, assistant, Angarsk State Technical University.

Kirill D. Zakharov, assistant, Angarsk State Technical University.

УДК 546.222.4: 543.552.054.1:544.6.076.32-034.791

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИСУЛЬФИД-ИОНОВ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ В УСЛОВИЯХ КАТОДНОЙ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ С РТУТНО-ПЛЕНОЧНЫМ ЭЛЕКТРОДОМ

Ковалева Светлана Владимировна¹,
svetkovaleva@rambler.ru

Коршунов Андрей Владимирович²,
korshunov@tpu.ru

Аксиненко Ольга Сергеевна³,
crumba88@mail.ru

Абрамова Полина Владимировна²,
polya.bozhcko@yandex.ru

¹ Томский государственный педагогический университет,
Россия, 634061 г. Томск, ул. Киевская, 60.

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

³ Управление образования Администрации Томского района,
Россия, 634009, г. Томск, пер. Кооперативный, 2а.

Актуальность. Полисульфиды щелочных, щелочноземельных металлов и аммония являются компонентами технологических сред в крупнотоннажных производствах (щёлки в технологии целлюлозы; растворы чернения и воронения; реагенты для производства полисульфидных эластомеров), используются для получения новых функциональных материалов (герметики), играют определяющую роль при функционировании химических источников тока нового поколения. В связи с этим изучение закономерностей протекания электродных процессов с участием полисульфидов является актуальным.

Цель: установить условия определения полисульфид-ионов в щелочных растворах с использованием катодной инверсионной вольтамперометрии с ртутно-пленочным электродом.

Объекты: растворы полисульфидов натрия Na_2S_2 и Na_2S_3 , растворы гидроксида натрия.

Методы: постоянно- и переменноточковая катодная инверсионная вольтамперометрия, циклическая вольтамперометрия, накопительный электролиз.

Результаты. Предложены эмпирические уравнения для расчета изменения энергии Гиббса образования S_n^{2-} -ионов в водных растворах и их стандартных потенциалов в зависимости от степени полисульфидности в интервале $n=1...8$. Проведены расчеты равновесных активностей ионно-молекулярных форм в системе $\text{Hg-S-H}_2\text{O}$ при различных значениях pH и потенциалов. Установлены оптимальные условия определения полисульфид-ионов S_2^{2-} и S_3^{2-} в щелочной среде (0,1 М NaOH) на ртутно-пленочном электроде с использованием постоянно- и переменноточковой катодной инверсионной вольтамперометрии: потенциал предэлектролиза $-0,5$ В (х. с. э.); продолжительность предэлектролиза 1...2 мин; последующая катодная поляризация до $E_{\text{кон}} = -1,0$ В; предварительное деаэрирование растворов азотом. В этих условиях концентрационная зависимость величины максимума катодного тока I_k при $E_{\text{max}} = -0,8...-0,9$ В линейна в интервале концентраций полисульфидов $1 \cdot 10^{-7}...1 \cdot 10^{-3}$ М. Метод может быть использован для определения общего содержания полисульфидов в растворе и для расчета средней степени полисульфидности в ионах S_n^{2-} .

Ключевые слова:

Полисульфид-ионы, щелочные электролиты, постоянно- и переменноточковая катодная инверсионная вольтамперометрия, циклическая вольтамперометрия, ртутно-пленочный электрод, катодный процесс.

Введение

Полисульфиды щелочных, щелочноземельных металлов и аммония являются компонентами технологических сред в крупнотоннажных производствах (щёлки в технологии целлюлозы [1]; растворы чернения и воронения [2]; реагенты для производства полисульфидных эластомеров [3]), используются для получения новых функциональных материалов (герметики [4], играют определяющую роль при функционировании химических источников тока нового поколения [5, 6]. В последнее время появились новые данные об участии полисульфидов в метаболических процессах [7]. Несмотря на достаточно длительный период изучения полисульфидов, оптимальные мето-

ды их определения в растворах находятся на стадии разработки [8]. Причиной этого, прежде всего, является совместное присутствие практически всех возможных форм ($\text{S}_2^{2-}-\text{S}_8^{2-}$ в водных растворах) в равновесных смесях: характеристики отдельных форм мало отличаются друг от друга, что не позволяет дифференцировать аналитический сигнал от каждой из них. Кроме того, эти соединения малоустойчивы, вследствие чего не исключена вероятность их разложения в ходе анализа [9]. В связи с этим, изучение полисульфидных систем является актуальным как в фундаментальном, так и в прикладном аспектах.

Известны методы определения полисульфидов в растворах с использованием спектрофотометрии,

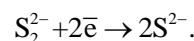
хроматографии, ЯМР-спектроскопии, фотоэлектронной спектроскопии, а также электроаналитические методы [9]. Основная трудность спектральных и хроматографических методов определения индивидуальных полисульфидов связана с дифференцированием аналитического сигнала от различных форм S_n^{2-} [10]. В ряде объектов (морская вода) целесообразно определять совокупность восстановленных форм серы ($S_2O_3^{2-} + SO_3^{2-}$; $S^0 + S_n^{2-}$) с использованием осаждения в виде серы и малорастворимых соединений (ZnS) и последующим их раздельным спектрофотометрическим определением [11].

Наиболее селективным методом определения отдельных форм S_n^{2-} является метод жидкостной хромато-масс-спектрометрии продуктов взаимодействия полисульфидов с 4-(диметиламино)бензоилхлоридом в неводной среде (диметоксиэтан, ацетонитрил) в атмосфере аргона [12]. Для завершения реакции между полисульфидами и дифференцирующим реагентом необходимо выдерживать реакционную смесь в течение 2 ч в инертной атмосфере. Из результатов анализа модельной смеси следует, что в синтезированном растворе Na_2S_4 присутствовали все формы S_2^{2-} – S_8^{2-} , наибольшее содержание достигалось для S_3^{2-} в 3...4 раза меньшие количества приходились на S_2^{2-} , и S_4^{2-} – S_6^{2-} [12]. Терминальные и центральные атомы серы в полимерных формах S_n^{2-} в составе твердых образцов могут быть идентифицированы при помощи рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [13]. Методом ЯМР-спектроскопии показано, что в щелочных растворах полисульфидов совместно присутствуют формы S_2^{2-} – S_6^{2-} [14].

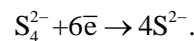
Электрохимические методы определения S_n^{2-} являются более простыми по аппаратному оформлению, числу операций, затрачиваемому времени и используемым реактивам. В работе [15] предложен метод вольтамперометрического определения алкильных производных полисульфидов в среде ацетонитрила на Pt-электроде. Показано, что при анодной поляризации электрода на вольтамперограммах присутствуют максимумы токов окисления в интервале 1...2 В (н. к. э.), соответствующие дисульфиду (1,3 В), трисульфиду (1,7 В) и тетрасульфиду (1,9 В). В соответствии с полученными данными, при приготовлении растворов различные формы полисульфидов образуются параллельно, большая доля приходится на трисульфид; тетрасульфид и дисульфид образуются в меньших количествах. Нужно отметить, что независимая проверка результатов вольтамперометрического анализа с использованием жидкостной хроматографии и ЯМР-спектроскопии [15] показала низкую сходимость полученных данных. В ряде работ показана возможность определения различных форм серы в природных водах вольтамперометрическим методом по величине токов их окисления или восстановления, в том числе в форме HgS [16, 17].

Катодное восстановление S_2^{2-} -ионов на ртутном каплюющем электроде при $pH > 9$ протекает в области потенциалов $-0,8$ В (н. к. э.), величина предельного тока линейно зависит от концентрации деполаризато-

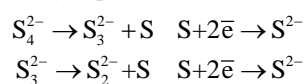
ра [18]. Йодометрический анализ продуктов восстановления в контролируемых условиях электролиза и кулонометрический анализ ($c=1,26$ мМ S_2^{2-} , $\tau=3$ ч, $q=2,30$ мКл) показали, что восстановлению подверглось $1,19$ мМ S_2^{2-} -ионов, при этом образовалось $2,37$ мМ S^0 -ионов. В электродном процессе участвует 2 электрона, что соответствует электродной реакции [18]:



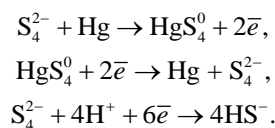
Восстановление S_4^{2-} -ионов отображается на полярограммах в виде аналогичной необратимой волны, предельный ток достигается при $-1,80$ В, и его величина линейно зависит от концентрации S_4^{2-} -ионов [19]. Подкисление растворов полисульфидов приводит к уменьшению величины катодного тока вследствие их разложения с образованием серы. Соотношение пропущенного количества электричества к количеству полисульфида составляло $5,97$ F/моль, что позволило предположить протекание электродной реакции [19]:



Для S_2^{2-} - и S_4^{2-} -ионов константы скорости и коэффициенты переноса в указанных выше условиях составили $1,9 \cdot 10^{-2}$ и $0,7 \cdot 10^{-2}$ см/с, $0,116$ и $0,045$, соответственно. При значении стехиометрического фактора $\nu=3$ для тетрасульфид-ионов $k^0=2,1 \cdot 10^{-2}$ см/с, $\alpha=0,141$. На основании этих данных процесс восстановления S_4^{2-} -ионов может быть представлен в виде схем, включающих диспропорционирование с уменьшением степени полисульфидности [19]:

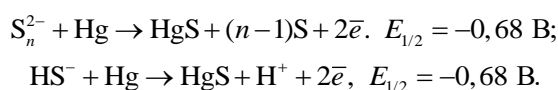


В условиях циклической вольтамперометрии при высоких скоростях развертки потенциалов (до 1500 мВ/с) электродные процессы с участием тетрасульфида отображаются в виде двух максимумов тока [20]:



Вследствие большей энергии связи в HgS_4 , чем в моносульфиде, восстановление полисульфида протекает при более отрицательных потенциалах. Сера S^0 в составе полисульфида восстанавливается при еще более отрицательных потенциалах. При низких скоростях развертки потенциала ($25...75$ мВ/с) электродный процесс с участием HS^- -ионов является обратимым [20].

В условиях дифференциально-импульсной полярографии анодное окисление полисульфидов в присутствии полиитионатов и сульфидов ($pH=9,5$) можно представить в виде схем [21]:



При эквимоллярных концентрациях сульфид- и дисульфид-ионов анодный ток на полярограммах одинаковый. Восстановление полисульфид-ионов протекает по схеме [21]:



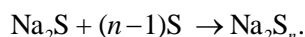
Метод дифференциально-импульсной полярографии пригоден для определения S^0 в интервале 10^{-5} – 10^{-3} М. Тиосульфат и полиитионаты не оказывают мешающего влияния при определении полисульфидов.

Из анализа литературных данных по методам определения полисульфидов в растворах следует, что применительно к технологическим средам и объектам окружающей среды использование многостадийной процедуры и дорогостоящего оборудования для раздельного определения отдельных форм S_n^{2-} нецелесообразно. Такие формы находятся в состоянии равновесия, и максимальная доля приходится на ионы S_3^{2-} – S_5^{2-} , с позиции аналитической практики достаточно определить общее содержание полисульфидов и рассчитать среднюю степень полисульфидности. С учетом этого наиболее целесообразным является использование в качестве аналитического сигнала тока восстановления HgS по аналогии с методом определения сульфид-ионов [22, 23]. Целью работы являлось установление условий определения полисульфид-ионов в щелочных растворах с использованием катодной инверсионной вольтамперометрии с ртутным пленочным электродом.

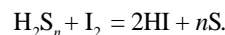
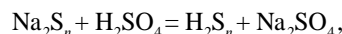
Материалы и методы исследования

Электрохимическое поведение полисульфидов в растворах изучали с использованием методов постоянно- и переменноточковой вольтамперометрии (полярограф ПУ-1 с двухкоординатным графопостроителем Н307). Измерения проводили с использованием трехэлектродной ячейки с разделенным электродным пространством. В качестве рабочего электрода использовали ртутно-пленочный электрод (РПЭ), представляющий собой серебряную проволоку длиной 7 мм и диаметром 1 мм, запрессованную в полимерный стержень. Площадь рабочей поверхности электрода составляла $0,22 \text{ см}^2$, на нее наносили тонкую пленку ртути путем погружения в металлическую ртуть. Готовый электрод хранили в бидистиллированной воде. Вспомогательным электродом являлся графитовый стержень площадью $3,69 \text{ см}^2$, электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод, заполненный насыщенным раствором KCl (х. с. э.). Потенциалы в работе приведены относительно х. с. э.

Приготовление растворов полисульфидов проводили следующим образом. Исходным раствором служил раствор $0,1 \text{ М Na}_2S$, который готовили растворением навесок $Na_2S \cdot 9H_2O$ в деаэрированной воде. Точность концентрации приготовленного раствора определяли методом обратного йодометрического титрования [24]. Получение растворов полисульфидов осуществляли в соответствии с уравнением реакции:



Для этого к 20 мл $0,1 \text{ М}$ раствора Na_2S добавляли рассчитанную по уравнению реакции навеску ромбической серы и нагревали раствор при температуре $60 \text{ }^\circ\text{C}$ до полного растворения элементной серы. Определение концентрации полисульфид-ионов проводили методом йодометрии. Йод в кислой среде взаимодействует с полисульфидами в соответствии с уравнениями:



Расчет концентрации ионов S_n^{2-} проводили по формулам:

$$c_H(S_n^{2-}) = \frac{c_H(I_2)V(I_2)}{V(S_n^{2-})}, \quad c_M(S_n^{2-}) = \frac{1}{2} c_H(S_n^{2-}),$$

где c_H и c_M – нормальная и молярная концентрации, моль/л; V – объем раствора, мл. Концентрацию приготовленных растворов Na_2S_2 и Na_2S_3 контролировали методом йодометрического титрования (табл. 1).

Таблица 1. Результаты определения концентрации полисульфидов в растворах, полученных для проведения электрохимических измерений

Table 1. Results of determination of polysulfides concentration in solutions prepared for electrochemical experiments

Формула Formula	$m(S)$, г $m(S)$, g	Заданная концентрация Na_2S_n , М Preset concentration of Na_2S_n , М	Концентрация Na_2S_n по данным йодометрического титрования, М Na_2S_n concentration determined by iodometric titration, М
Na_2S_2	0,064	$2 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$
Na_2S_3	0,128	$2 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$

Для приготовления вспомогательных и фоновых растворов (KCl , $NaOH$, $Na_2S_2O_3$, I_2 , крахмал) использовали реактивы и фиксаналы квалификации «х. ч.» и «ч. д. а.» без дополнительной очистки. Растворы готовили с использованием бидистиллированной воды. Деаэрирование растворов в ходе электрохимических измерений проводили путем пропускания через них азота высокой чистоты.

Результаты и их обсуждение

Для уточнения значений стандартных потенциалов полисульфидных систем использовали метод расчета, основанный на термодинамических характеристиках ионов в растворах. В табл. 2 приведены величины изменения энергий Гиббса и стандартные потенциалы моно- и полисульфид-ионов из литературных источников [25–29].

Термодинамические характеристики моно- и полисульфид-ионов в [25] определены методом измерения редокс-потенциалов систем сера–полисульфид-ион. Авторы работы [26] рассчитывали термодинамические функции по уравнению:

$$\Delta G_{298}^0(S_n^{2-}) = \Delta G_{298}^0(S^{2-}) + (n-1)\Delta G_{298}^0(S^2),$$

где ΔG_{298}^0 – изменение энергии Гиббса образования вещества, n – степень полисульфидности. В работе

[27] на основании предположения об аддитивности термодинамических величин в ряду моносульфид – полисульфид-анион была предложена эмпирическая зависимость ΔG_{298}° реакций генерации S_n^{2-} -анионов от числа атомов серы в анионе и заряда z :

$$\Delta G_{298}^{\circ}(S_n^{2-}) = \Delta G_{298}^{\circ}(S^{2-}) + (n-1) \Delta G_{298}^{\circ}(S^{2-})/6z.$$

Таблица 2. Величины изменения энергии Гиббса и стандартные потенциалы для моно- и полисульфид-ионов в водных растворах

Table 2. The Gibbs energies and standard potentials for mono- and polysulfide ions in aqueous solutions

Ион Ion	ΔG_{298}° , кДж/моль/ $-E^{\circ}$, В				
	[25]	[26]	[27]	[28]	[29]
S^{2-}	91,87/0,476	91,87/0,476	91,87/0,476	85,77/0,444	91,87/0,476
S_2^{2-}	82,63/0,428	82,30/0,427	84,21/0,436	79,50/0,412	82,68/0,428
S_3^{2-}	75,18/0,390	72,81/0,378	76,56/0,397	73,64/0,382	75,33/0,390
S_4^{2-}	69,52/0,360	63,32/0,328	68,90/0,357	69,04/0,358	69,82/0,362
S_5^{2-}	65,64/0,340	54,26/0,280	61,25/0,317	65,69/0,340	66,15/0,343
S_6^{2-}	–	44,81/0,230	53,59/0,278	–	64,31/0,333

Анализ данных табл. 2 показал, что зависимость $\Delta G_{298}^{\circ}(S_n^{2-})$ от степени полисульфидности носит экспоненциальный характер. Вид этой зависимости аналогичен зависимости удельного заряда атомов S от их числа в анионе. Как и в случае удельного заряда, разница в величинах ΔG_{298}° соседних анионов максимальна для первых двух членов гомологического ряда, при переходе к последующим анионам она постепенно уменьшается. В связи с этим было предложено новое эмпирическое уравнение для расчета ΔG_{298}° полисульфид-ионов [29]:

$$\Delta G_{298}^{\circ}(S_n^{2-}) = \Delta G_{298}^{\circ}(S^{2-}) - 0,01(12-n)(n-1)\Delta G_{298}^{\circ}(S^{2-}).$$

На основании полученных значений $\Delta G_{298}^{\circ}(S_n^{2-})$ были рассчитаны стандартные потенциалы, приведенные в табл. 2. Регрессионный анализ зависимости $E^{\circ}=f(n)$ по данным табл. 2 позволил вывести эмпирическое уравнение для расчета стандартных потенциалов (табл. 3).

Таблица 3. Уравнение регрессии, описывающее зависимость E° полисульфидных систем от n

Table 3. Regression equation for dependence of E° on n for polysulfide systems

Интервал значений n в ионах S_n^{2-} Interval of n values for S_n^{2-}	Уравнение регрессии Regression equation	Значения коэффициентов Coefficients	Коэффициент корреляции R ($P=0,95$) Correlation coefficient R at $P=0,95$
1...8	$E^{\circ}=ae^{-bn}+ce^{-dn}$	$a = 0,2508$ $b = 0,3310$ $c = 0,2967$ $d = 2,355 \cdot 10^{-10}$	0,999

С использованием предложенного уравнения зависимости $E^{\circ}=f(n)$ произведен расчет значений стандартных потенциалов полисульфид-ионов для $n=1-8$ (рис. 1). Из приведенных графических данных (рис. 1) следует, что различия значений стандартных потенциалов для S_n^{2-} при $n>6$ невелики. По-видимому, образование полисульфид-ионов с $n>8$ при восстанов-

лении серы в щелочной среде маловероятно, поскольку перенос электронов на молекулы серы S_8 приведет к образованию ионов S_8^{2-} , которые далее будут восстанавливаться до полианионов с меньшим числом n . Очевидно, что с этим связано отсутствие в литературе надежных данных по полианионам S_n^{2-} с $n>8$ для водных растворов.

Для проверки возможности дифференцирования аналитического сигнала от отдельных полисульфидных форм построены расчетные диаграммы зависимости активностей ионно-молекулярных форм в системе S–H₂O (без учета SO_4^{2-}) при различных pH и потенциалах (рис. 2). Из диаграмм (рис. 2) следует, такие системы относительно устойчивы в узких интервалах pH и потенциалов: в кислой среде полисульфаны быстро разлагаются с образованием серы и сероводорода; в щелочной среде устойчивыми являются низкомолекулярные формы. В присутствии даже малоактивных окислителей полисульфиды быстро окисляются с образованием многочисленных кислородсодержащих соединений (рис. 2).

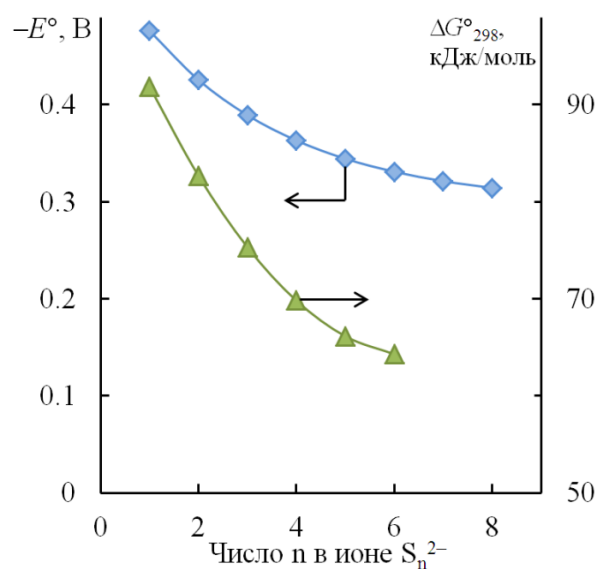


Рис. 1. Зависимости расчетных значений стандартных потенциалов E° и энергий Гиббса образования полисульфид-ионов S_n^{2-} в водных растворах от степени полисульфидности n

Fig. 1. Dependence of calculated standard potentials E° and Gibbs energies of polysulfide S_n^{2-} ions formation on the degree of polysulfidity n in aqueous solutions

Наибольшее разнообразие возможных ионно-молекулярных форм характерно для растворов с pH близким к нейтральному (рис. 2, a). Следовательно, приготовление слабощелочных водных растворов полисульфидов путем растворения стехиометрических навесок серы в сульфиде натрия приведёт к формированию равновесной системы с преобладающими формами HS^{-} , S_6^{2-} , S_5^{2-} и S_4^{2-} , причем содержание моносульфидной формы более чем на 2 порядка превышает содержание остальных форм.

В сильнощелочной среде устойчивость полисульфидов значительно снижается, равновесное содержание преобладающих полимерных анионов S_2^{2-} , S_3^{2-} и S_4^{2-} в системе на ~6 порядков ниже по сравнению с моносulfидной формой (рис. 2, б). Очевидно, что вследствие близких значений окислительно-восстановительных потенциалов полисульфидов электрохимический сигнал в таких системах является суммарным по всем присутствующим формам, необходимость его дифференциации для получения отклика отдельных компонентов для практических целей сомнительна, в особенности в условиях установления равновесия между ними.

Использование ртутного электрода для исследования процессов в растворах сульфидов приводит к изменению соотношения серосодержащих форм в растворе вследствие образования малорастворимых соединений. Вследствие высокого сродства ртути к

сере преобладающей равновесной фазой в системе в широком интервале pH является малорастворимый HgS, область потенциалов термодинамической устойчивости которого перекрывает область потенциалов полисульфидов (рис. 3). Соотношение различных форм полисульфидов отличается от такового в системе без ртути (рис. 2, 3), при этом активности полисульфидных форм более чем на 5 порядков меньше активности сульфида ртути. Этот эффект в большей степени проявляется для щелочной среды (рис. 3, б). Следовательно, при поляризации ртутного электрода в сульфидсодержащем растворе преобладающие по величине тока сигналы будут связаны с электродными процессами с участием HgS, что согласуется с литературными данными [23]:

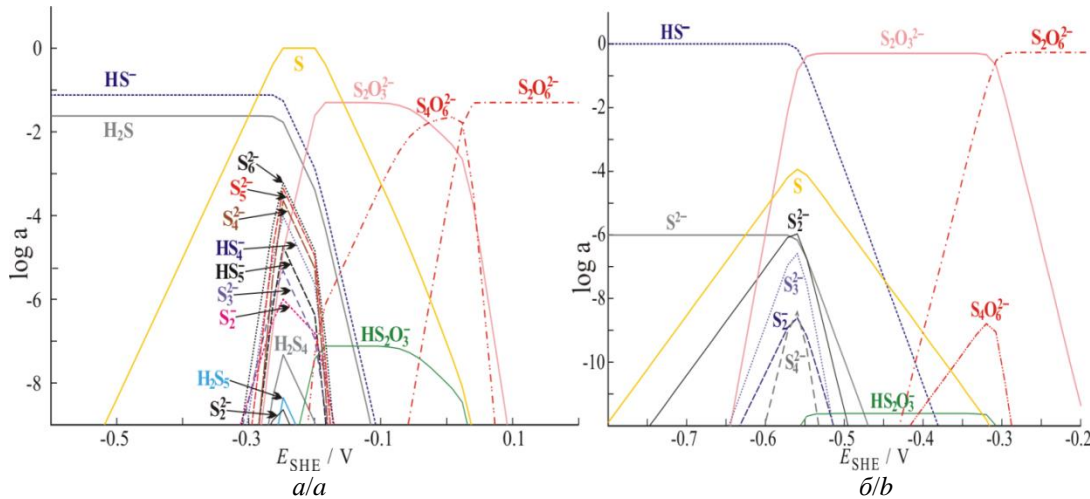
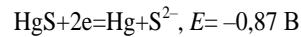
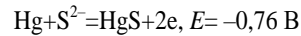


Рис. 2. Расчетные зависимости логарифмов равновесных активностей ионно-молекулярных форм от потенциала (ст. в. э.) в системе S–H₂O (без учета SO₄²⁻) при pH 7,5 (а) и 13 (б) (25 °С; [S]_{общ}=0,1 М)

Fig. 2. Calculated dependences of logarithms of equilibrium activities for ion-molecular species on potential (s. h. e.) for system S–H₂O (except SO₄²⁻) at pH 7,5 (a) and 13 (b) (25 °С; [S]_{tot}=0,1 M)

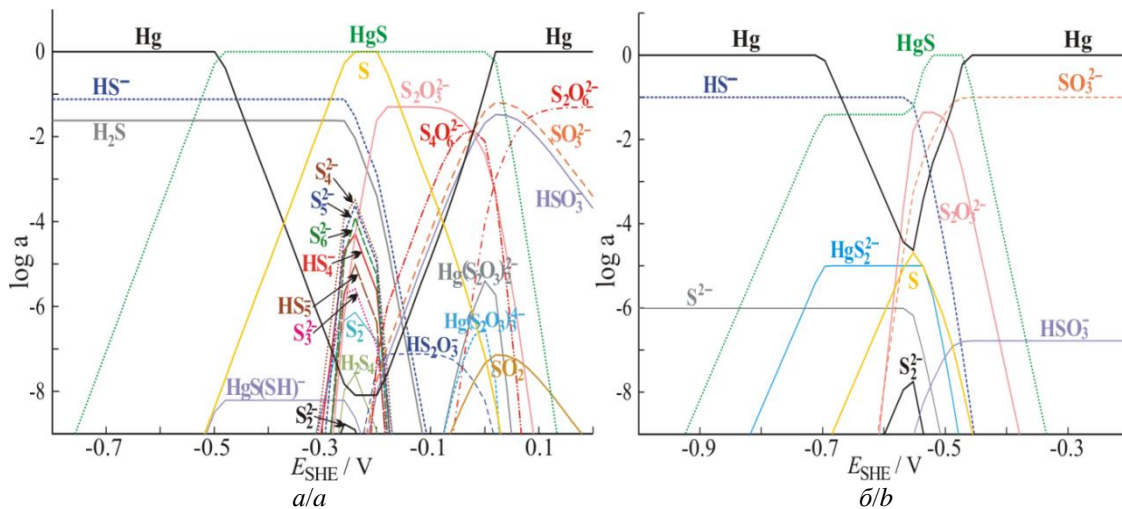


Рис. 3. Расчетные зависимости логарифмов равновесных активностей ионно-молекулярных форм от потенциала (ст. в. э.) в системе Hg–S–H₂O (без учета SO₄²⁻) при pH 7,5 (а) и 13 (б) (25 °С; [Hg]_{общ}=1·10⁻⁵ М; [S]_{общ}=0,1 М)

Fig. 3. Calculated dependences of logarithms of equilibrium activities for ion-molecular species on potential (s. h. e.) for system Hg–S–H₂O (except SO₄²⁻) at pH 7,5 (a) and 13 (b) (25 °С; [Hg]_{tot}=1·10⁻⁵ M; [S]_{tot}=0,1 M)

Вместе с тем при приготовлении полисульфидов путем растворения стехиометрических навесок серы в растворе Na_2S и последующего защелачивания таких растворов устойчивыми равновесными формами являются S_2^{2-} , S_3^{2-} и S_4^{2-} (рис. 2, б). При этом равновесные концентрации S_2^{2-} и S_3^{2-} при $E^\circ \approx -0,55$ В (ст. в. э.) принимают близкие значения, хотя интервал потенциалов существования дисульфид-ионов значительно шире, чем для S_3^{2-} . Следовательно, использование сильнощелочной среды позволяет снизить число совместно присутствующих полисульфидных форм до двух основных S_2^{2-} и S_3^{2-} , их равновесные концентрации позволяют использовать электрохимические методы для получения аналитического сигнала (рис. 2, б).

В связи с этим в экспериментах использовали растворы низших полисульфидов S_2^{2-} и S_3^{2-} в фоновом электролите 0,1 М NaOH.

Из результатов вольтамперометрии следует, что при линейной поляризации РПЭ в растворах Na_2S_2 в интервале $-0,5 \dots -1,1$ В процесс восстановления протекает при $E = -0,8 \dots -0,9$ В и отображается на вольтамперограммах в виде выраженного максимума катодного тока при $E_{\text{max}} \approx -0,87$ В (рис. 4). Метод вольтамперометрии с РПЭ является высокочувствительным по отношению к соединениям серы, аналитический сигнал зарегистрирован в растворах S_2^{2-} вплоть до концентраций 10^{-7} М как в постоянно-, так и в переменноточковом режиме поляризации.

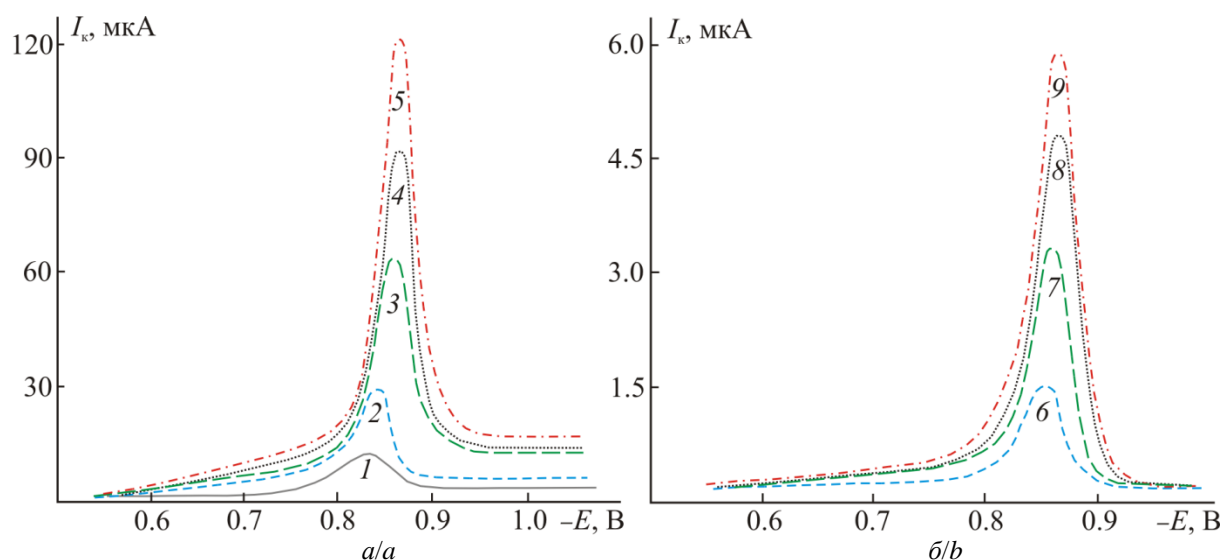
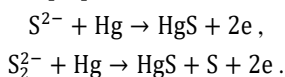


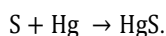
Рис. 4. Вольтамперограммы ртутно-пленочного электрода в растворах $\text{Na}_2\text{S}_2 + 0,1$ М NaOH в условиях линейной постоянно-токовой (а) и переменноточковой (б) вольтамперометрии при различных концентрациях Na_2S_2 : 1) $4 \cdot 10^{-7}$, 2) $6 \cdot 10^{-7}$, 3) $8 \cdot 10^{-7}$, 4) $1,2 \cdot 10^{-6}$, 5) $1,6 \cdot 10^{-6}$, 6) $4 \cdot 10^{-7}$, 7) $6 \cdot 10^{-7}$, 8) $8 \cdot 10^{-7}$, 9) $1 \cdot 10^{-6}$ М ($E_{\text{нач}} = -0,5$ В; $E_{\text{кон}} = -1,1$ В; $v = 40$ мВ/с; $\Delta U = 3$ мВ; $\theta = 0^\circ$; $f = 25$ Гц)

Fig. 4. Voltammograms of Hg-film electrode in solutions $\text{Na}_2\text{S}_2 + 0,1$ М NaOH under conditions of direct (a) and alternating current (b) voltammetry at different concentrations of Na_2S_2 : 1) $4 \cdot 10^{-7}$, 2) $6 \cdot 10^{-7}$, 3) $8 \cdot 10^{-7}$, 4) $1,2 \cdot 10^{-6}$, 5) $1,6 \cdot 10^{-6}$, 6) $4 \cdot 10^{-7}$, 7) $6 \cdot 10^{-7}$, 8) $8 \cdot 10^{-7}$, 9) $1 \cdot 10^{-6}$ М ($E_{\text{init}} = -0,5$ V; $E_{\text{end}} = -1,1$ V; $v = 40$ mV/s; $\Delta U = 3$ mV; $\theta = 0^\circ$; $f = 25$ Hz)

Наличие максимума катодного тока на вольтамперограммах можно объяснить следующим образом. В области потенциалов начала поляризации $E_{\text{нач}} = -0,5$ В ($-0,3$ В отн. ст. в. э.) происходит окисление сульфид- и полисульфид-ионов на РПЭ с образованием сульфида ртути, что согласуется с расчетными (рис. 3, б) и литературными [23] данными:

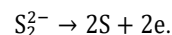


При этом нерастворимый HgS накапливается на поверхности электрода и переходит в ртутную фазу с образованием амальгамы. В этом случае также возможно взаимодействие ртути с образующейся на поверхности электрода элементарной серой:



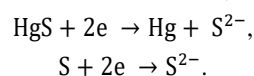
Протекание этих реакций приводит к модифицированию поверхности электрода пленкой сульфида ртути, который обладает электронной проводимо-

стью. Это способствует параллельному окислению S_2^{2-} -ионов, сопровождающемуся образованием дополнительных количеств элементарной серы:



Протекание реакций электроокисления в указанной области потенциалов с образованием HgS и S хорошо согласуется с расчетными диаграммами (рис. 3, б).

Дальнейшее смещение электродного потенциала в направлении отрицательных потенциалов приводит к восстановлению твердых фаз HgS и S, которое сопровождается появлением на вольтамперограммах максимума катодного тока в области $E = -0,8 \dots -0,9$ В (рис. 4):



Протекание этих процессов подтверждено регистрацией вольтамперных кривых в растворах, содержащих взвеси HgS и S, при тех же условиях, что и для

S_2^{2-} -ионов [30]. Кроме того, область потенциалов начала возрастания катодного тока $E < -0,7$ В (рис. 4) соответствует максимальным значениям активностей HgS и S на расчетных диаграммах (рис. 3, б), которые понижаются при более отрицательных потенциалах за счет восстановления и перехода в конечную ионную форму S^{2-} . Присутствие одного выраженного максимума катодного тока в разбавленных растворах Na_2S_2 (рис. 4) свидетельствует об определяющей роли фазы HgS в формировании аналитического сигнала в исследуемой системе. Отсутствие других максимумов катодного тока при более положительных или более отрицательных потенциалах подтверждает вывод о преимущественном участии одной потенциалопределяющей формы в электродной реакции.

На основании вывода о природе аналитического сигнала в условиях катодной поляризации РПЭ проведены эксперименты по определению влияния предэлектролиза на величину катодного тока в растворах Na_2S_2 . В качестве потенциала предэлектролиза выбран $E_3 = -0,5$ В, при котором сульфид- и полисульфид-ионы окисляются с образованием HgS (рис. 3, б). Такое значение потенциала предэлектролиза является оптимальным для перевода сульфид-ионов в HgS при определении сульфидов в щелочной среде [23]. Варьирование продолжительности предэлектролиза показало, что величина катодного тока при последующей катодной развертке потенциалов пропорциональна времени накопления (рис. 5, 6).

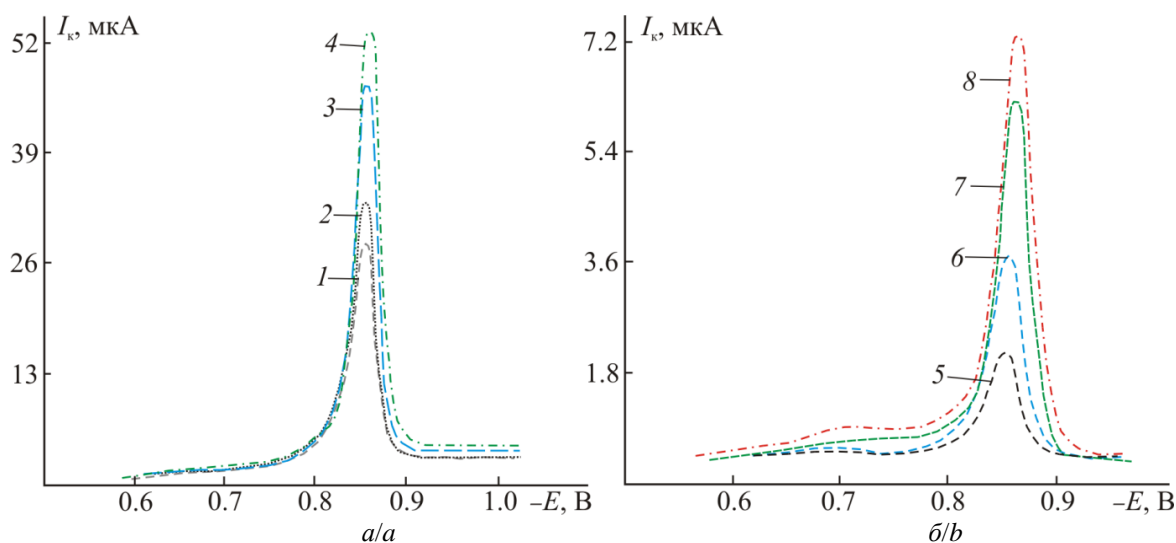


Рис. 5. Вольтамперограммы ртутно-пленочного электрода в растворе $4 \cdot 10^{-7}$ М Na_2S_2 + 0,1 М $NaOH$ в условиях постоянной (а) и переменного (б) катодной инверсионной вольтамперометрии при различной продолжительности предэлектролиза при $E_3 = -0,5$ В: 1) 30, 2) 60, 3) 120, 4) 150, 5) 30, 6) 60, 7) 120, 8) 150 с ($E_{нач} = -0,5$ В; $E_{кон} = -1,1$ В; $v = 40$ мВ/с; $\Delta U = 3$ мВ; $\theta = 0^\circ$; $f = 25$ Гц)

Fig. 5. Voltammograms of Hg-film electrode in solution $4 \cdot 10^{-7}$ М Na_2S_2 + 0,1 М $NaOH$ under conditions of direct (a) and alternating current (b) cathodic stripping voltammetry at different duration of preelectrolysis at $E_{pre} = -0,5$ V: 1) 30, 2) 60, 3) 120, 4) 150, 5) 30, 6) 60, 7) 120, 8) 150 s ($E_{init} = -0,5$ V; $E_{end} = -1,1$ V; $v = 40$ mV/s; $\Delta U = 3$ mV; $\theta = 0^\circ$; $f = 25$ Hz)

При увеличении продолжительности предэлектролиза до 4–5 мин значение катодного тока становится практически постоянным, что связано, по-видимому, с образованием сплошного слоя HgS определенной толщины на поверхности электрода, при увеличении которого возрастания катодного тока не происходит. В зависимости от концентрации S_2^{2-} -ионов в растворе оптимальным временем предэлектролиза является 1–2 мин. В условиях катодной инверсионной вольтамперометрии концентрационная зависимость величины аналитического сигнала (I_k) является линейной в широком интервале концентраций дисульфид-ионов $1 \cdot 10^{-7}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ М (рис. 6), что позволяет использовать такой метод в аналитических целях.

В отличие от S_2^{2-} -ионов, катодный процесс с участием трисульфид-ионов в условиях линейной поляризации РПЭ без предэлектролиза протекает при менее отрицательных потенциалах $E = -0,6 \dots -0,8$ В

(рис. 7). Наблюдаемое смещение потенциала E_{max} на $\sim 0,1$ В хорошо согласуется с расчетной зависимостью $E^\circ = f(n)$ при возрастании степени полисульфидности n от 2 до 3 (рис. 1). Максимум катодного тока при этом характеризуется большей шириной по шкале потенциалов и более пологим начальным участком; катодный ток I_k принимает меньшие значения, чем в случае растворов S_2^{2-} -ионов с такой же концентрацией (рис. 4, 7). Наблюдаемая форма и величина максимума катодного тока свидетельствует об отличительных признаках процесса восстановления по сравнению с процессом в растворах Na_2S_2 : смещение E_{max} в область положительных потенциалов и снижение I_k свидетельствуют о преимущественном участии в электродном процессе ионной формы S_3^{2-} , а не HgS . Концентрационная зависимость I_k без использования предэлектролиза является линейной, как и в случае растворов Na_2S_2 .

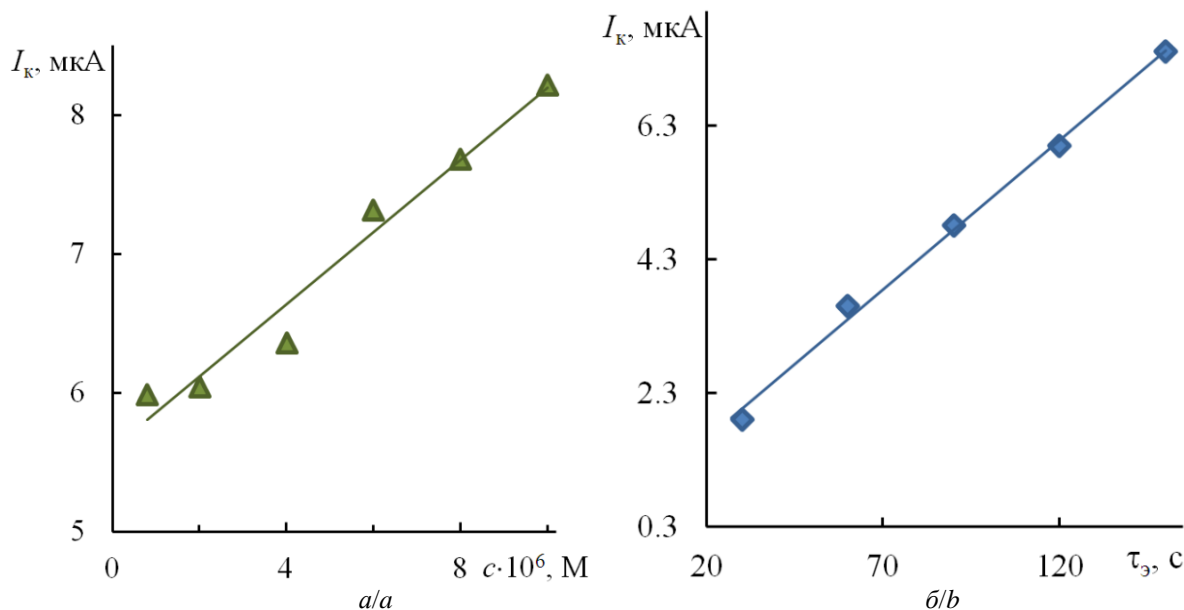


Рис. 6. Зависимости величины максимума катодного тока ртутно-пленочного электрода (а) от концентрации Na_2S_2 (фон $0,1 \text{ M NaOH}$) без предэлектролиза и (б) от продолжительности предэлектролиза τ_3 при $E_3 = -0,5 \text{ V}$ в растворе $4 \cdot 10^{-7} \text{ M Na}_2\text{S}_2 + 0,1 \text{ M NaOH}$ по данным переменноточковой вольтамперометрии ($E_{\text{нач}} = -0,5 \text{ V}$; $E_{\text{кон}} = -1,1 \text{ V}$; $v = 40 \text{ мВ/с}$; $\Delta U = 3 \text{ мВ}$; $\theta = 0^\circ$; $f = 25 \text{ Гц}$)

Fig. 6. Dependences of the peak currents of Hg-film electrode (a) on concentration of Na_2S_2 (supporting electrolyte $0,1 \text{ M NaOH}$) without preelectrolysis and (b) on duration of preelectrolysis τ_3 at $E_{\text{pre}} = -0,5 \text{ V}$ in solution $4 \cdot 10^{-7} \text{ M Na}_2\text{S}_2 + 0,1 \text{ M NaOH}$ on alternating current voltammetry data ($E_{\text{init}} = -0,5 \text{ V}$; $E_{\text{end}} = -1,1 \text{ V}$; $v = 40 \text{ mV/s}$; $\Delta U = 3 \text{ mV}$; $\theta = 0^\circ$; $f = 25 \text{ Hz}$)

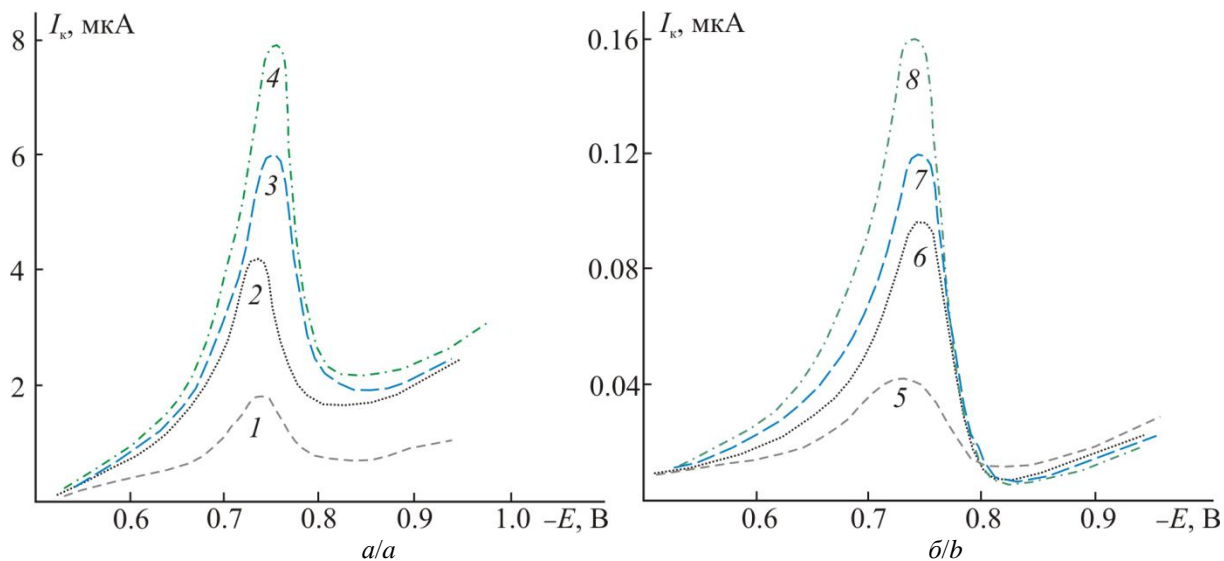


Рис. 7. Вольтамперограммы ртутно-пленочного электрода в растворах $\text{Na}_2\text{S}_3 + 0,1 \text{ M NaOH}$ в условиях линейной постоянноточковой (а) и переменноточковой (б) вольтамперометрии при различных концентрациях Na_2S_3 : 1) $4 \cdot 10^{-7}$, 2) $6 \cdot 10^{-7}$, 3) $8 \cdot 10^{-7}$, 4) $1 \cdot 10^{-6}$, 5) $2 \cdot 10^{-7}$, 6) $6 \cdot 10^{-7}$, 7) $8 \cdot 10^{-7}$, 8) $1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ ($E_{\text{нач}} = -0,5 \text{ V}$; $E_{\text{кон}} = -1,1 \text{ V}$; $v = 40 \text{ мВ/с}$; $\Delta U = 3 \text{ мВ}$; $\theta = 0^\circ$; $f = 25 \text{ Гц}$)

Fig. 7. Voltammograms of Hg-film electrode in solutions $\text{Na}_2\text{S}_3 + 0,1 \text{ M NaOH}$ under conditions of direct (a) and alternating current (b) voltammetry at different concentrations of Na_2S_3 : 1) $4 \cdot 10^{-7}$, 2) $6 \cdot 10^{-7}$, 3) $8 \cdot 10^{-7}$, 4) $1 \cdot 10^{-6}$, 5) $2 \cdot 10^{-7}$, 6) $6 \cdot 10^{-7}$, 7) $8 \cdot 10^{-7}$, 8) $1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ ($E_{\text{init}} = -0,5 \text{ V}$; $E_{\text{end}} = -1,1 \text{ V}$; $v = 40 \text{ mV/s}$; $\Delta U = 3 \text{ mV}$; $\theta = 0^\circ$; $f = 25 \text{ Hz}$)

Для установления возможности аналитического применения метода катодной ИВА с целью определения S_3^{2-} -ионов также использовали предварительный электролиз при $E_3 = -0,5 \text{ V}$. Как и в случае S_2^{2-} -ионов, зависимость I_k от продолжительности электролиза ли-

нейна в широком временном интервале (рис. 8). При длительности предэлектролиза, превышающей 4–5 мин, зависимость $I_k = f(\tau_3)$ выходит на насыщение вследствие формирования сплошной пленки продуктов окисления полисульфидов на поверхности электрода.

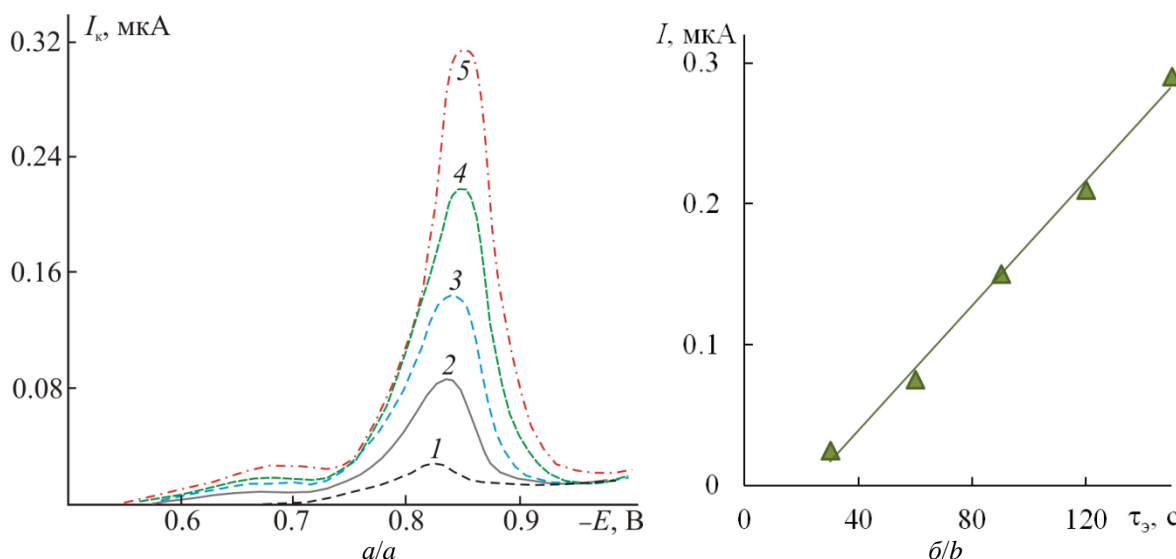
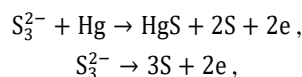


Рис. 8. Вольтамперограммы ртутно-пленочного электрода (а) в растворе $4 \cdot 10^{-8}$ М Na_2S_3 + 0,1 М NaOH в условиях переменноточковой вольтамперометрии при различной продолжительности предэлектролиза при $E_0 = -0,5$ В: 1) 30, 2) 60, 3) 90, 4) 120, 5) 150 с, и (б) зависимости величины максимума катодного тока от продолжительности предэлектролиза τ_3 ($E_{\text{нач}} = -0,5$ В; $E_{\text{кон}} = -1,1$ В; $v = 40$ мВ/с; $\Delta U = 3$ мВ; $\theta = 0^\circ$; $f = 25$ Гц)

Fig. 8. Voltammograms of Hg-film electrode (a) in solution $4 \cdot 10^{-8}$ Na_2S_3 + 0,1 М NaOH under conditions of alternating current voltammetry at different duration of preelectrolysis at $E_{\text{pre}} = -0,5$ V: 1) 30, 2) 60, 3) 90, 4) 120, 5) 150 s, and (b) dependences of cathodic peak current on duration of preelectrolysis τ_3 ($E_{\text{ini}} = -0,5$ V; $E_{\text{end}} = -1,1$ V; $v = 40$ mV/s; $\Delta U = 3$ mV; $\theta = 0^\circ$; $f = 25$ Hz)

Оптимальной продолжительностью предэлектролиза для получения величин I_k , достаточных для измерения аналитического сигнала, является 2–3 мин. Интересно отметить, что потенциал катодного максимума E_{max} при регистрации вольтамперограммы после предварительного электролиза смещен в область отрицательных потенциалов (рис. 8) по сравнению с экспериментом без использования предэлектролиза (рис. 7), что свидетельствует о преимущественном участии HgS в катодном процессе после предварительного формирования продуктов окисления полисульфидов. Результаты измерений величины аналитического сигнала с использованием предэлектролиза показали, что зависимость $I_k = f(c(\text{S}_3^{2-}))$ является линейной в широком интервале концентраций S_3^{2-} -ионов $1 \cdot 10^{-7}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ М.

Особенностью зависимости I_k от концентрации субстрата в растворах трисульфида является существенно меньшие, чем в растворах дисульфида, катодные токи как с использованием предэлектролиза, так и без него (рис. 4–8). При одинаковых молярных концентрациях S_3^{2-} -ионы содержат большее количество атомов серы, чем S_2^{2-} -ионы. При переходе всей серы из полисульфидной формы в HgS величина катодного тока должна увеличиваться в растворах трисульфида, а не уменьшаться, как это следует из экспериментальных данных. Следовательно, возрастание степени полисульфидности приводит к относительному уменьшению количества электроактивного промежуточного продукта, катодное восстановление которого приводит к появлению максимумов тока на вольтамперограммах. С учетом возможных электродных реакций окисления трисульфида на РПЭ в условиях предэлектролиза



наиболее вероятной причиной уменьшения величины I_k является возрастание доли элементной серы в продуктах окисления при возрастании степени полисульфидности. За счет высокого электросопротивления элементной серы доля тока её восстановления в суммарной величине I_k существенно меньше вклада тока восстановления HgS , обладающего электронной проводимостью. По-видимому, возрастание степени полисульфидности приводит к кинетическим затруднениям в образовании HgS за счет замедления процесса взаимодействия ртути с кластерами серы и, как следствие, к снижению величины катодного тока.

Выводы

1. На основе анализа литературных данных по термодинамическим свойствам полисульфидов предложены эмпирические уравнения для расчета изменения энергии Гиббса образования S_n^{2-} -ионов в водных растворах и их стандартных потенциалов в зависимости от степени полисульфидности в интервале $n = 1 \dots 8$. Уравнения позволяют уточнить характеристики S_n^{2-} -ионов и проводить расчеты зависимости «состав–свойство» для равновесных многокомпонентных систем.
2. Проведены расчеты равновесных активностей ионно-молекулярных форм в системе $\text{Hg-S-H}_2\text{O}$ при различных значениях pH и потенциалов. Показано, что основными продуктами при окислении полисульфидов на ртутном электроде в щелочной среде (pH=13) независимо от состава исходного раствора являются HgS и S, последующее катод-

ное восстановление которых позволит количественно определить суммарное содержание сульфидной и полисульфидной форм в растворе и среднюю степень полисульфидности в ионах S_n^{2-} .

3. Установлены оптимальные условия определения полисульфид-ионов S_2^{2-} и S_3^{2-} в щелочной среде (0,1 М NaOH) на ртутно-пленочном электроде с использованием постоянно- и переменноточковой катодной инверсионной вольтамперометрии: потенциал предэлектролиза $-0,5$ В (х. с. э.); продолжительность предэлектролиза 1...2 мин; по-

следующая катодная поляризация до $E_{\text{кон}} = -1,0$ В; предварительное деаэрирование растворов азотом. В этих условиях концентрационная зависимость величины максимума катодного тока I_k при $E_{\text{max}} = -0,8 \dots -0,9$ В линейна в интервале концентраций полисульфида $1 \cdot 10^{-7} \dots 1 \cdot 10^{-3}$ М. Метод может быть использован для определения общего содержания полисульфидов в растворах и для расчета средней степени полисульфидности в ионах S_n^{2-} .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bajpai P. Biermann's handbook of pulp and paper: raw material and pulp making. – Amsterdam: Elsevier, 2018. – 668 p.
2. Технология обработки материалов / под. ред. В. Б. Лившица. – М.: Юрайт, 2018. – 381 с.
3. Polysulfide polymers: synthesis, blending, nanocomposites, and applications / A. Pirayesh, M. Salami-Kalajahi, H. Roghani-Mamaqani, F. Najafi // Polymer Reviews. – 2019. – V. 59. – № 1. – P. 124–148.
4. Building materials in civil engineering / Ed. by H. Zhang. – Cambridge: Woodhead Publ., 2011. – 440 p.
5. Metal-based nanostructured materials for advanced lithium–sulfur batteries / J. Balach, J. Linnemann, T. Jaumann, L. Giebeler // Journal of Materials Chemistry A. – 2018. – V. 6. – P. 23127–23168.
6. Recent trends on tailoring cathodes for room-temperature Na-S batteries / D. Kumar, D. Kanchan, S. Kumar, K. Mishra // Materials Science for Energy Technologies. – 2019. – V. 2. – P. 117–129.
7. Distribution of polysulfide in human biological fluids and their association with amylase and sperm activities / M. Ikeda, Y. Ishima, V.T.G. Chuang et al. // Molecules. – 2019. – V. 24. – P. 1689 (11).
8. Method for the determination of inorganic polysulfide distribution in aquatic systems / A. Kamyshny, I. Ekelchik, J. Gun, O. Lev // Analytical Chemistry. – 2006. – V. 78. – P. 2631–2639.
9. Steudel R., Chivers T. The role of polysulfide dianions and radical anions in the chemical, physical and biological sciences, including sulfur-based batteries // Chemical Society Reviews. – 2019. – V. 48. – P. 3279–3319.
10. Bedoya-Lora F.E., Hankin A., Kelsall G.H. In situ determination of polysulfides in alkaline hydrogen sulfide solutions // Electrochimica Acta – 2019. – V. 314. – P. 40–48.
11. Determination of the reduced sulfur species in the water of anoxic basins / A.V. Dubinin, T.P. Demidova, M.N. Rimskaya-Korsakova, L.S. Semilova, O.A. Ocherednik // Physical Oceanography. – 2019. – V. 26. – № 1. – P. 32–46.
12. Quantitative and qualitative determination of polysulfide species in the electrolyte of a lithium–sulfur battery using HPLC ESI/MS with one-step derivatization / D. Zheng, D. Qu, X.-Q. Yang, X. Yu, H.-S. Lee, D. Qu // Advanced Energy Materials. – 2015. – V. 5. – P. 1401888 (1–5).
13. Exploiting XPS for the identification of sulfides and polysulfides / M. Fantauzzi, B. Elsener, D. Atzei, A. Rigoldi, A. Rossi // RSC Advances. – 2015. – V. 5. – P. 75953–75963.
14. Spectral monitoring of the formation and degradation of polysulfide ions in alkaline conditions / I. Filpponen, A. Guerra, A. Hai, L.A. Lucia, D.S. Argyropoulos // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2006. – V. 45. – P. 7388–7392.
15. Le Guillanton G., Do Q. T., Elothmani D. Determination of mixtures of polysulfides by cyclic voltammetry // Journal of The Electrochemical Society. – 1996. – V. 143. – № 10. – P. L223–L225.
16. Electroanalytical methods in characterization of sulfur species in aqueous environment / I. Ciglenc̆ki, M. Marguš, E. Bura-Nakić, I. Milanović // Journal of Electrochemical Science and Engineering. – 2014. – V. 4. – № 4. – P. 155–163.
17. Kušan A.C., Frka S., Ciglenc̆ki I. Electrochemical evidence of non-volatile reduced sulfur species in water-soluble fraction of fine marine aerosols // Atmosphere. – 2019. – V. 10. – P. 674 (1–14).
18. Kovacova Z., Zezula I. Polarographic reduction of polysulfides. 1. Reduction wave of disulphide // Collection of Czechoslovak Chemical Communications. – 1972. – V. 37. – № 6. – P. 935–941.
19. Kovacova Z., Zezula I. Reduction wave of the tetrasulphide anion // Collection of Czechoslovak Chemical Communications. – 1974. – V. 39. – № 3. – P. 722–728.
20. Rozan T.F., Theberge S.M., Luther G. Quantifying elemental (So) bisulfide (HS⁻) and polysulfides (Sn²⁻) using a voltammetric method // Analytica Chimica Acta. – 2000. – V. 415. – P. 175–184.
21. Determination of total ionic polysulfides by differential pulse polarography / S. Kariuki, M.J. Morra, K.J. Umiker, I.F. Cheng // Analytica Chimica Acta. – 2001. – V. 442. – P. 277–285.
22. Voltammetric investigation on sulfide ions in aqueous solutions with mercury-coated platinum microelectrodes / M.A. Baldo, S. Daniele, C. Bragato, G.A. Mazzochin // Analytica Chimica Acta. – 2002. – V. 464. – P. 217–227.
23. Kovaleva S.V., Cheremukhina N.M., Gladyshev V.P. Voltammetric determination of sulfide ions // Journal of Analytical Chemistry. – 2004. – V. 59. – № 8. – P. 749–752.
24. ГОСТ 2053-77 Реактивы. Натрий сернистый 9-водный. Технические условия (с Изменениями № 1, 2). – М.: ИПК Изд-во стандартов, 2001. – 5 с.
25. Marony G., Valensi G. Fonction thermodynamiques standard des ions mono et polysulfures en solution aqueuse // International Committee of Electrochemical Thermodynamics and Kinetics. – London: Butterworths Scientific publication, 1959. – P. 155–165.
26. Гладышев В.П., Дубинина Л.К. Свободная энергия образования анионов полиселенидов в водных растворах // Журнал физической химии. – 1982. – Т. 56. – Вып. 2. – С. 431–433.
27. Ковалева С.В., Гладышев В.П. Потенциалы полителлуридных систем // Журнал физической химии. – 1982. – Т. 56. – Вып. 9. – С. 2339–2342.
28. Selected values of chemical thermodynamic properties. Tables for the first thirty-four elements in the standard order of arrangement. NDS Technical Note 270-3 / D.D. Wagman, W.H. Evans, I. Halow, V.B. Parker, S.M. Bailey, R.H. Schumm. – Washington: Institute for Basic Standards, 1968. – 264 p.
29. Ковалева С.В. Окислительно-восстановительные реакции с участием различных форм водорода, отрицательных ионов и гидридов Р- и S-элементов: автореферат дис. ... д-ра хим. наук. – Томск, 2000. – 42 с.
30. Ковалева С.В., Гладышев В.П., Черемухина Н.М. Электрохимическое поведение элементной серы и сульфида ртути на ртутно-пленочном электроде // Вестник Томского государственного педагогического университета. – 2003. – Т. 36. – № 4. – С. 52–54.

Поступила 29.02.2020 г.

Информация об авторах

Ковалева С.В., доктор химических наук, профессор кафедры химии и методики обучения химии биолого-химического факультета Томского государственного педагогического университета.

Коршунов А.В., доктор химических наук, профессор отделения естественных наук Школы базовой инженерной подготовки Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Аксиненко О.С., методист Управления образования Администрации Томского района.

Абрамова П.В., кандидат химических наук, ассистент отделения естественных наук Школы базовой инженерной подготовки Национального исследовательского Томского политехнического университета.

UDC 546.222.4:543.552.054.1:544.6.076.32-034.791

DETERMINATION OF POLYSULFIDE IONS IN ALKALINE MEDIUM UNDER CONDITIONS OF CATHODIC STRIPPING VOLTAMMETRY WITH MERCURY-FILM ELECTRODE

Svetlana V. Kovaleva¹,
svetkovaleva@rambler.ru

Andrey V. Korshunov²,
korshunov@tpu.ru

Olga S. Aksinenko³,
crumba88@mail.ru

Polina V. Abramova²,
polya.bozhcko@yandex.ru

¹ Tomsk State Pedagogical University,
60, Kievskaya street, Tomsk, 634061, Russia

² National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia

³ Department of Education, Tomsk District Administration,
2a, Kooperativny lane, Tomsk, 634009, Russia

Relevance. Polysulfides of alkaline, alkaline earth metals and ammonium are components of technological solutions in large-capacity industries (pulp and paper industry; blackening and bluing of metals; production of polysulfide elastomers), they are used to obtain new functional materials (sealants) and play a decisive role in functioning of chemical current sources of a new generation. In this regard, the study of the electrode processes involving polysulfides is relevant.

The aim of the research is to establish conditions for determining polysulfide ions in alkaline solutions using cathodic stripping voltammetry with a mercury-film electrode.

Objects: sodium polysulfides (Na_2S_2 , Na_2S_3) solutions, sodium hydroxide solutions.

Methods: direct and alternating current cathodic stripping voltammetry, cyclic voltammetry, accumulative electrolysis.

Results. The authors have proposed empirical equations to calculate the Gibbs energy of formation of S_n^{2-} -ions in aqueous solutions and their standard potentials depending on the degree of polysulfidity in the range $n=1\dots 8$. The equilibrium activities of ion-molecular forms in the $\text{Hg-S-H}_2\text{O}$ system at different pH and potentials were calculated. The authors established the optimal conditions for determining polysulfide ions S_2^{2-} and S_3^{2-} in alkaline medium (0,1 M NaOH) at a mercury-film electrode using the direct and alternating current cathodic stripping voltammetry: preelectrolysis potential $-0,5$ V (vs. Ag/AgCl); preelectrolysis duration 1...2 min; subsequent cathodic polarization to $E_{\text{end}} = -1,0$ V; preliminary deaeration of solutions with nitrogen. Under these conditions, the concentration dependence of the maximum cathodic current I_{cat} at $E_{\text{max}} = -0,8\dots -0,9$ V is linear in the range of polysulfide concentrations $1 \cdot 10^{-7} \dots 1 \cdot 10^{-3}$ M. The method can be used to determine the total content of polysulfides in solutions and to calculate the average degree of polysulfidity for S_n^{2-} -ions.

Key words:

Polysulfide ions, alkaline electrolytes, direct and alternating current cathodic stripping voltammetry, cyclic voltammetry, mercury-film electrode, cathodic process.

REFERENCES

- Bajpai P. *Biermann's handbook of pulp and paper: raw material and pulp making*. Amsterdam, Elsevier, 2018. 668 p.
- Tekhnologiya obrabotki materialov* [Technology of materials treatment]. Ed. by V.B. Livshits. Moscow, Yurait Publ. House, 2018. 381 p.
- Pirayesh A., Salami-Kalajahi M., Roghani-Mamaqani H., Najafi F. Polysulfide polymers: synthesis, blending, nanocomposites, and applications. *Polymer Reviews*, 2019, vol. 59, no. 1, pp. 124–148.
- Building materials in civil engineering*. Ed. by H. Zhang. Cambridge, Woodhead Publishing, 2011. 440 p.
- Balach J., Linnemann J., Jaumann T., Giebeler L. Metal-based nanostructured materials for advanced lithium–sulfur batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, vol. 6, pp. 23127–23168.
- Kumar D., Kanchan D., Kumar S., Mishra K. Recent trends on tailoring cathodes for room-temperature Na-S batteries. *Materials Science for Energy Technologies*, 2019, vol. 2, pp. 117–129.
- Ikeda M., Ishima Y., Chuang V. T. G. Distribution of polysulfide in human biological fluids and their association with amylase and sperm activities. *Molecules*, 2019, vol. 24, pp. 1689 (11).
- Kamyshny A., Ekeltchik I., Gun J., Lev O. Method for the determination of inorganic polysulfide distribution in aquatic systems. *Analytical Chemistry*, 2006, vol. 78, pp. 2631–2639.
- Stuedel R., Chivers T. The role of polysulfide dianions and radical anions in the chemical, physical and biological sciences, including sulfur-based batteries. *Chemical Society Reviews*, 2019, vol. 48, pp. 3279–3319.
- Bedoya-Lora F.E., Hankin A., Kelsall G.H. In situ determination of polysulfides in alkaline hydrogen sulfide solutions. *Electrochimica Acta*, 2019, vol. 314, pp. 40–48.
- Dubinin A.V., Demidova T.P., Rimskaya-Korsakova M.N., Semilova L.S., Ocherednik O.A. Determination of the reduced sulfur species in the water of anoxic basins. *Physical Oceanography*, 2019, vol. 26, no. 1, pp. 32–46.
- Zheng D., Qu D., Yang X.-Q., Yu X., Lee H.-S., Qu D. Quantitative and qualitative determination of polysulfide species in the electrolyte of a lithium–sulfur battery using HPLC ESI/MS with one-step derivatization. *Advanced Energy Materials*, 2015, vol. 5, pp. 1401888 (1–5).
- Fantauzzi M., Elsener B., Atzei D., Rigoldi A., Rossi A. Exploiting XPS for the identification of sulfides and polysulfides. *RSC Advances*, 2015, vol. 5, pp. 75953–75963.

14. Filpponen I., Guerra A., Hai A., Lucia L. A., Argyropoulos D.S. Spectral monitoring of the formation and degradation of polysulfide ions in alkaline conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, vol. 45, pp. 7388–7392.
15. Le Guillanton G., Do Q.T., Elothmani D. Determination of mixtures of polysulfides by cyclic voltammetry. *Journal of the Electrochemical Society*, 1996, vol. 143, no. 10, pp. L223–L225.
16. Ciglencečki I., Marguš M., Bura-Nakić E., Milanović I. Electroanalytical methods in characterization of sulfur species in aqueous environment. *Journal of Electrochemical Science and Engineering*, 2014, vol. 4, no. 4, pp. 155–163.
17. Kušan A.C., Frka S., Ciglencečki I. Electrochemical evidence of non-volatile reduced sulfur species in water-soluble fraction of fine marine aerosols. *Atmosphere*, 2019, vol. 10, pp. 674 (1–14).
18. Kovacova Z., Zezula I. Polarographic reduction of polysulphides. 1. Reduction wave of disulphide. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 1972, vol. 37, no. 6, pp. 935–941.
19. Kovacova Z., Zezula I. Reduction wave of the tetrasulphide anion. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 1974, vol. 39, no. 3, pp. 722–728.
20. Rozan T.F., Theberge S.M., Luther G. Quantifying elemental (S^0) bisulfide (HS^-) and polysulfides (S_n^{2-}) using a voltammetric method. *Analytica Chimica Acta*, 2000, vol. 415, pp. 175–184.
21. Kariuki S., Morra M.J., Umiker K.J., Cheng I.F. Determination of total ionic polysulfides by differential pulse polarography. *Analytica Chimica Acta*, 2001, vol. 442, pp. 277–285.
22. Baldo M.A., Daniele S., Bragato C., Mazzocchin G.A. Voltammetric investigation on sulfide ions in aqueous solutions with mercury-coated platinum microelectrodes. *Analytica Chimica Acta*, 2002, vol. 464, pp. 217–227.
23. Kovaleva S.V., Cheremukhina N.M., Gladyshev V.P. Voltammetric determination of sulfide ions. *Journal of Analytical Chemistry*, 2004, vol. 59, no. 8, pp. 749–752.
24. GOST 2053-77 *Reactivy. Natriy sernisty 9-vodny. Tekhnicheskie usloviya (s izmeneniyami no. 1, 2)* [The Russ. State Standard 2053-77. Reactants. Sodium Sulfide 9-hydrate. Technical conditions (with Changes no. 1, 2)]. Moscow, Publ. House of Standards, 2001. 5 p.
25. Marony G., Valensi G. *Function thermodynamiques standard des ions mono et polysulfures en solution aqueuse*. International Committee of Electrochemical Thermodynamics and Kinetics. London, Butterworths Scientific publication, 1959. pp. 155–165.
26. Gladyshev V.P., Dubinina L.K. Svobodnaya energiya obrazovaniya anionov poliselenidov v vodnykh rastvorakh [Free energy of formation of polyselenide anions in aqueous solutions]. *Russian Journal of Physical Chemistry*, 1982, vol. 56, no. 2, pp. 431–433. In Rus.
27. Kovaleva S.V., Gladyshev V.P. Potentsialy politelluridnykh sistem [Potentials of polytelluride systems]. *Russian Journal of Physical Chemistry*, 1982, vol. 56, no. 9, pp. 2339–2342.
28. Wagman D.D., Evans W.H., Halow I., Parker V.B., Bailey S.M., Schumm R.H. *Selected values of chemical thermodynamic properties. Tables for the first thirty-four elements in the standard order of arrangement. NDS Technical Note 270-3*. Washington, Institute for Basic Standards, 1968. 264 p.
29. Kovaleva S.V. *Okislitelno-vosstanovitelnye reaktsii s uchastiem razlichnykh form vodoroda, otritsatelnykh ionov i gidridov p- i s-elementov*. Avtoreferat. Dis. Dokt. Nauk [Oxidation-reduction reactions with participation of different species of hydrogen, of negatively charged ions and of hydrides of p- and s-elements. Dr. Diss. Abstract]. Tomsk, 2000. 42 p.
30. Kovaleva S.V., Gladyshev V.P., Cheremukhina N.M. Elektrokhimicheskoe povedenie elementnoy sery i sulfida rtuti na rtutno-plenochnom elektrode [Electrochemical behavior of sulfur and mercury sulfide on Hg-film electrode]. *Bulletin of Tomsk State Pedagogical University*, 2003, vol. 36, no. 4, pp. 52–54. In Rus.

Received: 29 February 2020.

Information about the authors

Svetlana V. Kovaleva, Dr. Sc., professor, Tomsk State Pedagogical University.

Andrey V. Korshunov, Dr. Sc., professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Olga S. Aksinenko, methodologist, Department of Education, Tomsk District Administration.

Polina V. Abramova, Cand. Sc., assistant, National Research Tomsk Polytechnic University.

УДК 556.314

ГУМИНОВЫЕ ВЕЩЕСТВА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ НАРЫККО-ОСТАШКИНСКОЙ ПЛОЩАДИ (КУЗБАСС)

Лепокурова Олеся Евгеньевна^{1,2},
LepokurovaOY@ipgg.sbras.ru

Домрочева Евгения Витальевна¹,
DomrochevaYV@ipgg.sbras.ru

¹ Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН,
Россия, 634021, г. Томск, пр. Академический, 4.

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

Актуальность работы. Растворенное органическое вещество почти всегда присутствует в водах и играет важную роль в формировании их химического состава, при этом до недавнего времени ему уделялось незаслуженно мало внимания. Для Кузнецкого бассейна изучение растворенного органического вещества очень важно в связи с наличием угольных отложений, что обуславливает региональную специфику нагрузок на водные системы.

Цель: изучить особенности распределения растворенного органического вещества в поверхностных и подземных водах региона.

Методы. Химический и органический состав воды определялись стандартными методами в Проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии Томского политехнического университета: органический углерод ($C_{орг}$) – методом высокотемпературного каталитического окисления, перманганатная окисляемость, химическое потребление кислорода, биохимическое потребление кислорода – методами титрования. Определение фульвокислот и гуминовых кислот проводилось методом титрования по учету бихромата, расходуемого на окисление углерода фульвогуминовых кислот.

Результаты и выводы. Приведены новые данные по показателям растворенного органического вещества и концентрациям фульвокислот и гуминовых кислот в речных, озерных и подземных водах Нарыкско-Осташкинской площади Кузбасса. Показано, что во всех водах в составе гуминовых веществ преимущественно распространены фульвокислоты, от 69 до 100 %, а гумусовые имеют подчиненное значение. Подземные воды зоны активного водообмена отличаются минимальными значениями всех показателей растворенного органического вещества ($C_{орг}$, перманганатная окисляемость, химическое потребление кислорода, биохимическое потребление кислорода) и относительно неоднородным составом гуминовых веществ. Речные и озерные воды отличаются более однотипным составом гуминовых веществ и узким интервалом значений показателей растворенного органического вещества, несмотря на различия в химическом составе и pH. Воды зоны затрудненного водообмена в пределах угольных отложений на глубинах 400–1200 м отличаются наибольшими показателями растворенного органического вещества и относительно однородным составом фульвокислот и гуминовых кислот. На первом этапе исследований установлено отсутствие связи концентрации органики с соленостью и химическим составом всех вод, pH и глубины.

Ключевые слова:

Фульвокислоты, гуминовые кислоты, природные воды, угленосные отложения, Кузбасс.

Введение

Растворенное органическое вещество (РОВ) почти всегда присутствует в водах и играет важную роль в формировании их химического состава, при этом до недавнего времени ему уделялось незаслуженно мало внимания. Однако в последние десятилетия появилось много работ и накопились новые данные о РОВ [1–15], в том числе активно обсуждается участие органических веществ в комплексообразовании и, соответственно, в миграции химических элементов [16–26]. Кроме формирования органоминеральных комплексов, важная функция РОВ как кислотной составляющей в нейтрализации щелочности, образующейся при гидролизе пород с образованием основного аниона для вод верхней зоны – гидрокарбонат-иона (HCO_3^-).

При интерпретации содержания РОВ используются такие количественные характеристики, как концентрация органического углерода ($C_{орг}$), а также азота ($N_{орг}$) и фосфора ($P_{орг}$). Первая считается наиболее точной для вод. Кроме того, используются показатели окисляемости – перманганатной (ПО) и би-

хроматной, а также величины, аппроксимированные с предыдущими, – химическое потребление кислорода (ХПК), биохимическое потребление кислорода (БПК₅) и другие (в мгО/л или мгО₂/л).

Показатель ПО определяет количество кислорода, потребляемое при окислении пробы воды раствором перманганата калия в серной кислоте. Количество кислорода, необходимое для химического окисления содержащихся в воде органических и неорганических веществ, характеризует ХПК. Израсходованное количество кислорода на аэробное биохимическое окисление нестойких органических соединений в воде под действием микроорганизмов за 5 суток дает *показатель БПК₅*. Регламентируются [27–29] только показатели ПО, ХПК и БПК. В зависимости от целей водопользования предельно-допустимые их концентрации (ПДК) варьируют от 4–5, 15–30 мгО/л и 2–4 мгО₂/л соответственно.

Также в водах можно исследовать индивидуальные органические соединения, такие как различные органические кислоты (уксусная, муравьиная и др.),

различные ароматические углеводороды (бензол, тулуол и др.). Однако, как правило, их концентрации очень низки, что затрудняет их определение [30]. Поэтому часто количественно определяют не индивидуальные, а группы соединений, например, битумы, смолы, гуминовые вещества и др.

Как правило, наибольшее количество РОВ (до 80 %) приходится на гуминовые вещества (ГВ). Они представляют собой темно-коричневые соединения, формирующиеся в почвенном слое в процессе химического и биохимического разложения растений. Среди ГВ выделяют высокомолекулярные соединения сложного строения – это гуминовые (ГК) и фульвокислоты (ФК). ФК более светлые по окраске, чем ГК, в них содержится меньшее количество углерода, их можно рассматривать либо как продукты разложения ГК, либо как продукты разложения их предшественников [31]. Поверхностные воды разных природно-климатических зон характеризуются различным соотношением ФК и ГК, определяемых спецификой почв [18]. Для подземных вод это соотношение не так явно, источником органики здесь кроме почвы выступают горные породы, а также торф, уголь, горючие сланцы, залежи нефти и др.

Наличие в Кузнецком бассейне угольных отложений и объектов угольного комплекса обуславливает региональную специфику нагрузок на водные системы. Поэтому перед авторами была поставлена задача изучить особенности распределения РОВ в поверхностных и подземных водах региона. Более всего для этих целей подходит Нарыкско-Осташкинская площадь Ерунаковского района Кемеровской области, наиболее перспективная для добычи угольного метана [32]. Благодаря начатому в последние годы бурению, здесь появилась возможность для отбора подземных вод, в том числе глубоких, в пределах угольных пластов.

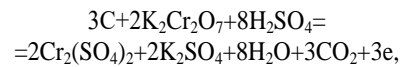
Методы исследований

Экспедиционные работы проводились в летне-осенний период (июль, август, октябрь) 2012–2013 гг. сотрудниками ТФ ИНГГ СО РАН в ходе совместных работ с ООО «Газпром добыча Кузнецк» по изучению гидрогеологии, гидрогеохимии и экологии площадей потенциальной промышленной добычи угольного метана в Кузбассе. Всего было отобрано 68 проб, из них: 4 озерных, 13 речных, 51 подземных вод (рис. 1). Однако не во всех точках анализировался полный набор органических показателей.

Непосредственно на месте измерялись температура воды, электропроводность, pH, Eh с использованием прибора Water Test фирмы Hanna и концентрации быстроизменяющихся компонентов (CO_2 , CO_3^{2-} , HCO_3^- , Fe^{2+} , Fe^{3+}). Пробы воды на РОВ отбирались в пластиковую и стеклянную тары и сразу доставлялись в аккредитованную Проблемную научно-исследовательскую лабораторию гидрогеохимии ТПУ.

Определения $C_{\text{орг}}$ выполняли методом высокотемпературного каталитического окисления соединений углерода до диоксида углерода на анализаторе Liquid TOC компании Elementar с детектором инфракрасного излучения. ПО, ХПК, БПК₅ определялись стандартными методами титрования.

Определение ФК и ГК проводилось методом титрования по учету бихромата, расходуемого на окисление углерода фульвогуминовых кислот, растворенных в воде по уравнению:



где $3\text{C}^0 + 4\text{Cr}^{6+} \rightarrow 4\text{Cr}^{3+} + 3\text{C}^{4+} \rightarrow \text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$.

Окисление происходит в сильнокислой среде и сопровождается восстановлением шестивалентного хрома в трехвалентный. Избыток бихромата оттитровывается солью Мора.

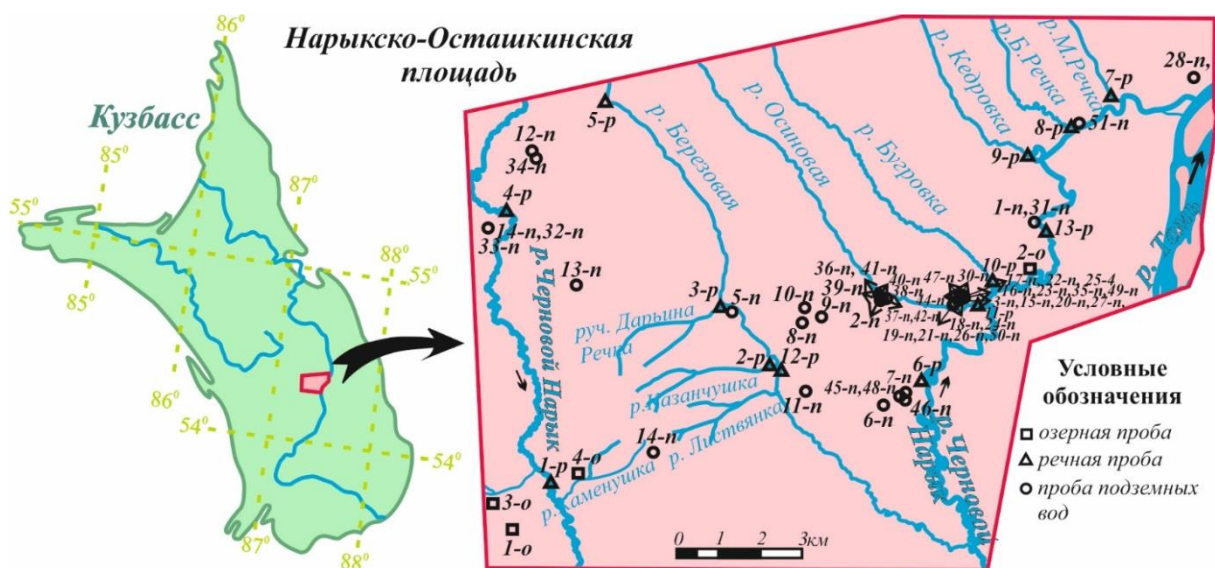


Рис. 1. Схема расположения пунктов отбора проб природных вод

Fig. 1. Scheme of arrangement of natural water sampling

Объект исследований

Исследуемая площадь расположена в центральной части Кузнецкого угольного бассейна (рис. 1). Данная брахисинклиальная структура сложена в подавляющей части разреза пермскими угленосно-терригенными отложениями, представленными песчаниками, аргиллитами и алевролитами с включением до 50 угольных пластов, и разбита тектоническими нарушениями. Выше распространены безугольные триасовые и юрские с невыдержанными маломощными пластами угля отложения. Коренные породы сверху покрыты маломощными рыхлыми отложениями кайнозойского возраста, представленными глинами, суглинками и гравийно-галечниками.

В свое время данную территорию в гидрогеологическом отношении детально изучали такие исследователи, как Г.М. Рогов, Д.С. Покровский, В.К. Попов, Г.А. Плевако и др. [33–36]. Однако в последние годы с бурением новых скважин появилась возможность получения новых гидрогеохимических данных, некоторые из которых представлены в работах [37–40]. Кратко можно охарактеризовать исследуемую территорию следующим образом: 1) инфильтрационный характер питания подземных вод, 2) степень закрытости гидрогеологической системы определяется безугольными отложениями, обладающими низкими фильтрационными свойствами, 3) прямая вертикальная гидродинамическая зональность, в соответствии с которой по интенсивности водообмена выделяются две зоны: активного (мощностью 150–300 м) и замедленного водообмена (нижнюю границу пока провести невозможно), 4) прямая вертикальная гидрогеохимическая зональность, в соответствии с которой воды зоны активного и замедленного водообмена отличаются по химическому и газовому составу.

Результаты исследования

Результаты исследования РОВ в природных водах территории представлены в таблице. Ниже опишем отдельно каждый объект.

Озерные воды и воды прудов-отстойников. Это пресные (соленость 0,1–0,8 г/л) в основном щелочные (рН от 8 до 9,4), исключение составляет заболоченное озеро (рН 6,7), гидрокарбонатные кальциевые, в одном пруду – гидрокарбонатно-сульфатные (название дается от большего к меньшему) кальциевые, воды.

Наибольшими показателями РОВ отличается заболоченное озеро (№ 2-о) с максимальными для данных вод показателями $S_{орг}$ (15,3 мг/л), ПО (19,6 мгО/л), ХПК (63,15 мгО/л), БПК (1,71 мгО₂/л). Для остальных озер эти показатели ниже и варьируют в пределах $S_{орг}$ от 4,1 до 8,5 мг/л, ПО от 4,5 до 5,9, ХПК от 11,6 до 44,3 1,49 мгО/л и БПК от 0,06 до 1,49 мгО₂/л. Превышение относительно ПДК характерно для ХПК и ПО.

Гуминовые вещества представлены в основном фульвокислотами от 83,6 до 95,7 % (от 7,9 до 31,8 мг/л), гуминовые кислоты имеют подчиненное значение от 4,2 до 16,3 % (0,6–1,5 мг/л).

Речные воды. В пределах исследуемой площади отобраны пробы вод из рек Черновой Нарык (основная водная артель), Казанчужка, Дарьина Речка, Березовая, Большая речка, Осиновка и безымянный ручей (рис. 1). Воды пресные (соленость 0,3–0,6 г/л) слабощелочные и щелочные (рН от 7,6 до 8,9) гидрокарбонатные кальциевые.

Таблица. РОВ в природных водах территории

Table. Dissolved organic matter (DOM) in natural water

№	TDS	pH	$S_{орг}$ DOC	ПО OD	ХПК COD	БПК BOD	ФК FA's	ГК HA's
	мг/л mg/L	–	мг/л mg/L	мгО/л mgO/L	мгО/л mgO/L	мгО ₂ /л mgO ₂ /L	мг/л mg/L	–
Озерные воды/Lake water								
1-о	635	7,8	5,44	–	11,8	1,49	10,02	1,51
2-о	136	6,7	15,30	19,60	63,1	1,71	31,80	1,45
3-о	222	9,4	4,10	4,52	39,9	0,06	7,87	0,88
4-о	862	8,0	8,46	5,88	44,3	0,59	17,82	0,61
Речные воды/River water								
1-р	317	8,1	2,4	–	126,50	1,66	4,84	0,34
2-р	334	7,6	7,77	–	16,80	2,57	16,21	0,68
3-р	370	8,2	6,22	–	9,89	3,15	12,59	0,85
4-р	341	8,2	8,25	–	11,14	1,14	17,28	0,68
5-р	381	7,9	6,85	–	8,86	1,54	14,19	0,68
6-р	421	8,4	8,98	–	8,60	1,47	17,8	1,51
7-р	341	8,0	8,42	–	11,05	1,86	17,18	1,04
8-р	378	8,1	36,64	–	14,10	1,41	78,83	1,38
9-р	412	8,0	6,92	–	13,90	1,97	14,56	0,52
10-р	403	7,9	7,94	–	17,65	0,66	16,60	0,68
11-р	408	8,4	6,33	–	22,75	1,54	11,95	1,54
12-р	387	8,2	5,41	–	20,90	1,87	10,80	0,85
13-р	698	8,9	6,81	2,64	33,90	0,22	14,21	0,60
Подземные воды (наиболее информативные пробы) Ground water (the most informative samples)								
1-п	459	7,2	1,91	–	4,03	0,69	3,68	1,03
2-п	480	8,0	2,69	0,20	24,70	0,22	4,07	1,42
4-п	569	7,7	2,34	0,44	24,40	0,05	4,93	0,17
5-п	483	8,1	4,14	0,16	31,90	1,41	8,12	0,76
6-п	625	7,6	1,91	0,40	26,80	0,70	3,77	0,34
8-п	711	7,3	3,36	0,92	27,10	1,20	6,60	0,61
9-п	548	7,4	2,98	0,12	25,30	1,15	5,79	0,59
10-п	601	7,0	1,90	4,00	25,80	0,30	3,38	0,62
12-п	769	7,4	1,08	0,92	24,10	0,62	1,98	0,30
13-п	463	7,6	3,20	0,08	22,80	0,59	5,91	0,87
14-п	475	7,9	1,56	0,16	21,60	0,57	3,05	0,29
15-п	503	7,9	4,34	–	4,12	0,09	8,82	0,57
25-п	455	8,1	2,11	0,56	2,85	0,45	3,61	1,64
28-п	929	7,5	7,37	–	7,24	1,38	14,65	6,68
29-п	780	7,1	–	0,25	5,21	–	41,68	0,51
30-п	1 474	7,9	3,56	–	41,90	2,33	7,30	3,32
31-п	1 499	8,3	–	0,48	19,00	–	20,13	0,65
35-п	9 333	7,2	–	6,08	25,70	–	–	–
36-п	10 990	8,2	17,51	–	–	2,31	37,40	17,00
37-п	10 019	7,8	36,31	–	–	1,84	78,41	35,64
38-п	17 355	7,8	16,91	–	–	0,73	36,23	16,47
39-п	11 946	8,3	13,80	–	–	2,09	29,16	13,25
41-п	10 845	8,7	9,15	2,28	81,0	–	20,13	0,65
43-п	12 680	8,2	–	3,52	101,0	–	41,68	0,51
44-п	11 075	8,4	12,79	–	–	3,83	27,92	12,69
45-п	17 320	8,5	52,77	–	–	4,42	115,0	52,27
46-п	19 575	8,2	45,62	–	–	1,49	99,70	45,32
47-п	19 081	8,2	14,47	–	–	2,28	31,18	14,17
49-п	17 599	8,0	–	19,20	29,0	–	–	–
51-п	26 602	7,7	–	6,08	118,5	–	–	–

Note: DOC – dissolved organic carbon; OD – oxygen demand; COD – chemical oxygen demand; BOD – biochemical oxygen demand; FA – fulvic acid; HA – humic acid.

Средние значения показателей РОВ в целом на уровне с озерными водами, только с большим интервалом. Достаточно высокие содержания $C_{\text{орг}}$ от 2,2 до 35,8 мг/л, немного выше, чем в озерных, показатель БПК₅ – от 0,66 до 3,15 мгО₂/л, немного ниже показатель ХПК – от 8,6 до 22,7 мгО/л, единожды достигая в р. Черновой Нарык (1-р) максимума – 126,5 мгО/л (у моста через реку). Отношение фульвокислот к гуминовым кислотам такое же, как и для озерных вод. При этом содержание ФК меняется в широком интервале от 4,8 до 78,8 мг/л, а ГК в узком – от 0,3 до 1,5 мг/л.

Подземные воды. Отличаются значительным интервалом разброса как по химическому составу вод, так и по органическому. Поэтому были рассмотрены отдельно в соответствии с вертикальной гидрогеохимической зональностью по объектам с разным водообменом.

Зона активного водообмена находится в верхней части геологического разреза, сложена рыхлыми, преимущественно четвертичными или интенсивно трещиноватыми, юрскими отложениями. Здесь до глубины ориентировочно 150–200 м распространены пресные (с соленостью от 0,4 до 0,8 г/л) воды, по химическому составу гидрокарбонатные кальциевые, в основном нейтральные, реже слабощелочные (рН от 7,0 до 8,4).

Показатели РОВ занижены по сравнению с поверхностными водами: $C_{\text{орг}}$ от 1,1 до 7,9 мг/л (в среднем в 3 раза меньше, чем для речных и озерных), ПО от 0,1 до 4,0 мгО/л (в 3–10 раз меньше), ХПК от 3,5 до 31,9 мгО/л (в 1,5 раза меньше). Показатель БПК от 0,1 до 1,5 мгО₂/л (на уровне с поверхностными).

Несмотря на то, что концентрации ФК варьируют в узком диапазоне от 2,0 до 14,8 мг/л, в процентном соотношении от общего содержания гуминовых веществ разброс достаточно широкий – от 68,8 до 100 %, т. е. преобладание ФК над ГК не всегда подавляющее, хотя в целом, конечно, значимое. Содержания ГК максимально достигают значений до 2,0 мг/л.

Зона замедленного водообмена находится ниже, на глубине от 100–200 до 1200 м, по нашим данным, а возможно, и ниже. Сложена песчаными средневерхнепермскими угленосными, частично эффузивно-осадочными триасовыми безугольными отложениями. Воды уже солоноватые и соленые (от 0,8 до 26,6 г/л), нейтральные и щелочные (рН от 7,1 до 8,7), по составу уже гидрокарбонатные натриевые (содовые). В составе водорастворенного газа повсеместно преобладает метан.

Данные воды более всех обогащены органическим веществом: $C_{\text{орг}}$ изменяется от 4,0 до 52,8 мг/л (в среднем в 10 раз больше вод зоны активного водообмена, в 2–2,5 раза больше поверхностных), ПО от 0,3 до 19,2 мгО/л (в среднем в 2–5 раз больше пресных), ХПК от 7,2 до 160,5 мгО/л (в среднем в 2 раза больше), БПК от 0,7 до 4,4 мгО₂/л (в среднем в 2–5 раза больше).

Отношение ФК к ГК стабильное, фульвокислоты составляют от 90,6 до 99,3 %, в концентрациях изменяясь от 2,0 до 150,0 мг/л. Концентрации гуминовых кислот значительно меньше, от 0,2 до 8,2 мг/л.

Обсуждение результатов

Таким образом, как поверхностные, так и подземные воды Нарыкско-Осташкинской площади Кузнецкого бассейна обогащены РОВ: $C_{\text{орг}}$ от 1,1 до 52,8 мг/л, ПО от 0,1 до 19,6 мгО/л, ХПК от 4,5 до 160,5 мгО/л, БПК от 0,02 до 4,4 мгО₂/л. В составе гуминовых веществ преобладают фульвокислоты от 2 до 115 мг/л, затем гуминовые кислоты в концентрациях от 0,2 до 8,2 мг/л.

При этом наиболее однородными по органическому (как и по химическому) составу оказались речные и озерные воды, где такие показатели, как $C_{\text{орг}}$, ПО, БПК₅, ХПК, колеблются в узком интервале значений, как и пропорции ФК к ГК (85–95 и 5–15 % соответственно). Подземные воды, наоборот, отличаются крайне неоднородным составом. Для зоны активного водообмена характерны наименьшие показатели РОВ и наибольший разброс отношения ФК и ГК (69–100 и 0–31 % соответственно). Уменьшение органических веществ в подземных водах по сравнению с поверхностными закономерно в силу отсутствия источника. В то время как для вод зоны замедленного водообмена характерны наибольшие показатели РОВ и снова узкий разброс значений ФК к ГК (90–99 и 1–10 % соответственно). Здесь уже оказывает влияние наличия угольных пластов.

Сравнение химического и органического составов вод показало неоднозначные результаты. При закономерном увеличении солености вод от поверхностных к подземным и далее по глубине все показатели, а также ФК и ГК ведут себя следующим образом: сначала снижаются до минерализации вод 1 г/л, а в более соленых водах (от 10 г/л и выше) снова увеличиваются и даже уже превышают показатели поверхностных. Некоторые зависимости РОВ от солености представлены на рис. 2.

При этом влияние угля в зоне замедленного водообмена сказывается не только на концентрации в водах РОВ, но и на увеличении общей минерализации вод по схеме $C_{\text{уголь}} \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{M}$. Это обеспечило интересный парадокс, когда содовые воды достигают минерализации 27 г/л и выше, что нехарактерно для них. Более детальный механизм этого процесса описан в работах [39, 40].

Каких-либо связей показателей РОВ от макрокомпонентов вод (HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) не обнаружено, в некоторых случаях лишь отмечается увеличение концентраций железа от ПО [41].

От кислотно-щелочных условий среды какой-либо закономерности в изменении РОВ не прослеживается (рис. 3). Это связано с достаточно сложными закономерностями изменения самого рН вод в районе [40]. В поверхностных водах он меняется от 6,7 (болото) до 9,4 (пруд-отстойник), в подземных – от 7,0 до 8,7. Здесь основные два противоположных процесса: гидролиз алюмосиликатов с выделением группы OH^- и нейтрализация органическими кислотами щелочи. Какой из процессов преобладает в системе, туда и сместиться баланс кислота–щелочь.

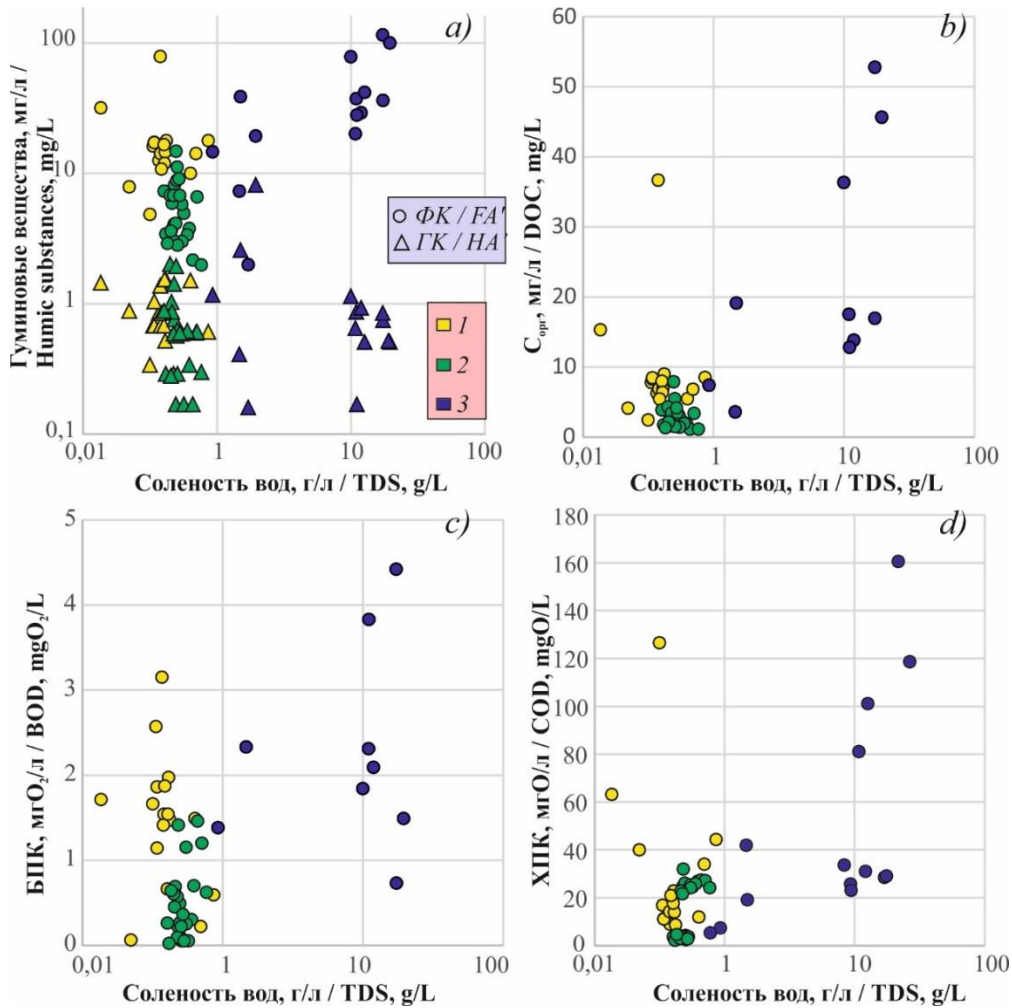


Рис. 2. Изменения содержаний растворенного органического вещества от солености вод: а) гуминовые вещества, б) растворенный органический углерод, с) биохимическое потребление кислорода, d) химическое потребление кислорода. 1 – поверхностные воды; 2, 3 – подземные воды (2 – активного водообмена, 3 – замедленного водообмена)

Fig. 2. Dependences of soil organic matter concentration on water salinity: a) humic substances, b) dissolved organic carbon, c) biochemical oxygen demand, d) chemical oxygen demand. 1 – surface water; 2, 3 – groundwater (2 – with intensely fractured rocks, 3 – zone of damped fracturing)

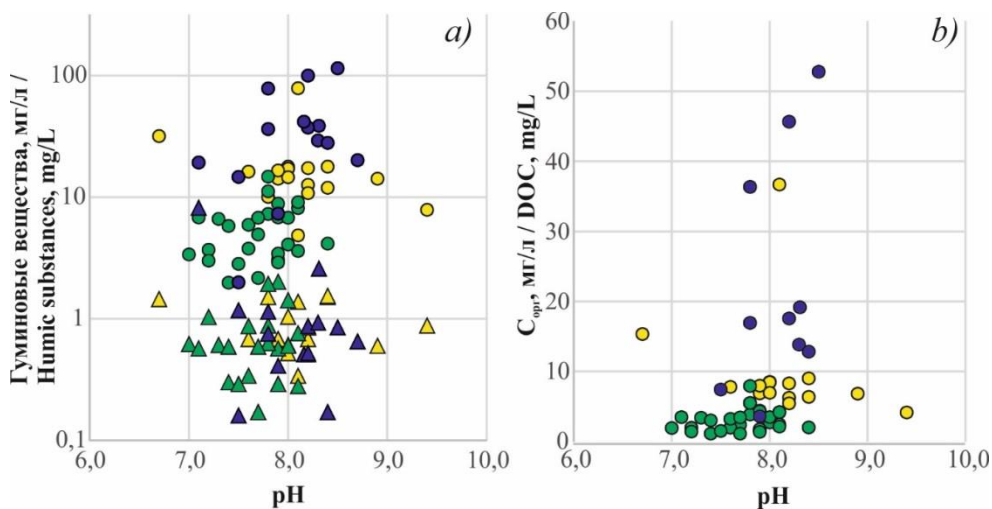


Рис. 3. Изменения содержаний растворенного органического вещества от pH вод: а) гуминовые вещества, б) растворенный органический углерод. Условные обозначения – на рис. 2

Fig. 3. Dependences of soil organic matter concentration on water pH: a) humic substances, b) dissolved organic carbon. Symbols are in the Fig. 2

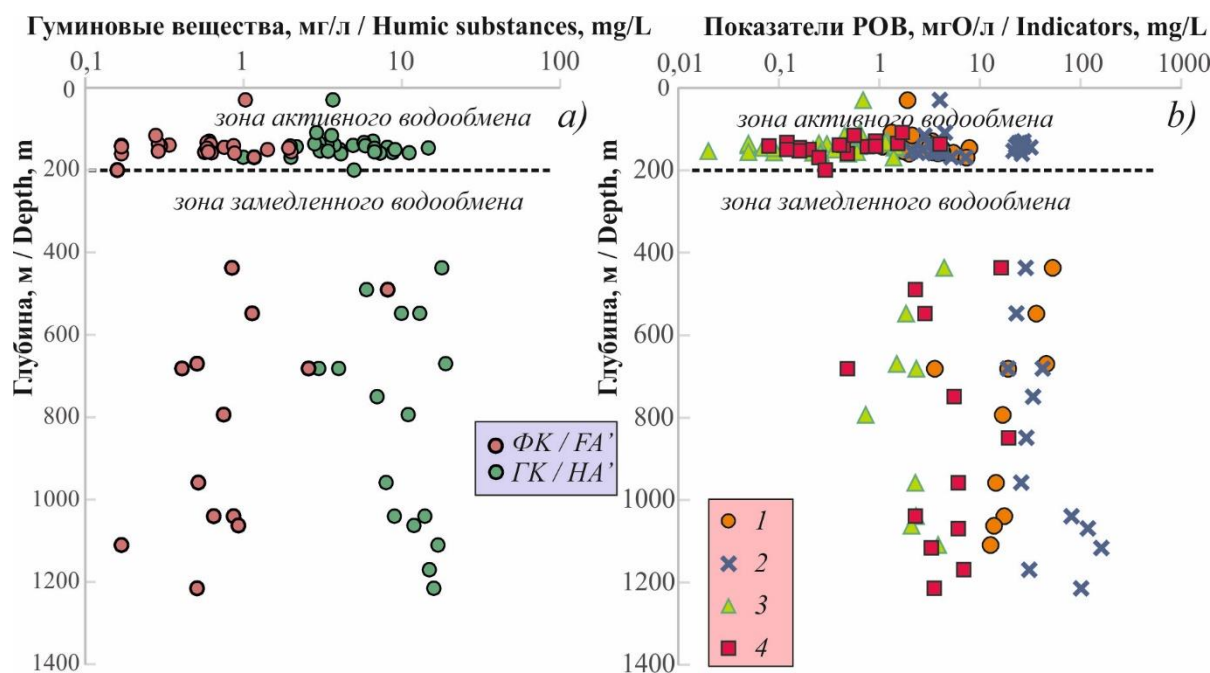


Рис. 4. Изменения содержаний растворенного органического вещества от глубины вод: а) гуминовые вещества, б) показатели: 1 – растворенный органический углерод (мг/л), 2 – перманганатная окисляемость, 3 – химическое потребление кислорода, 4 – биохимическое потребление кислорода

Fig. 4. Dependences of soil organic matter concentration on depth of water: а) humic substances, б) indicators: 1 – dissolved organic carbon (mg/L); 2 – oxygen demand, 3 – chemical oxygen demand, 4 – biochemical oxygen demand

С глубиной в подземных водах органическое вещество изменяется также сложным образом. До 200 м разброс значений по всем показателям достаточно широкий (рис. 4) и каких-либо четких закономерностей (увеличение/уменьшение) не обнаружено. Ниже 400 м, в зоне замедленного водообмена углеродных отложений, РОВ увеличиваются на 1–2 порядка, но в интервале глубин 400–1200 м также четких закономерностей не прослеживается.

Несмотря на то, что связь органического состава вод с химическим, с кислотно-щелочными условиями и глубинами циркуляции вод не столь однозначна, рассматривать необходимо все же их совместно. Объясняются такие разбросы наложением сразу нескольких процессов, иногда прямо противоположных, и сложными процессами преобразования органического вещества. Более детальные исследования помогут лучше разобраться в особенностях распределения РОВ в природных водах региона. Пока получены первые результаты и предпринята попытка их интерпретации.

Заключение

Проведенные исследования по растворенному органическому веществу в природных водах территории Нарыкско-Осташкинской площади показали следующие первые результаты:

1. РОВ в природных водах контролируются такими параметрами, как концентрация органического углерода, перманганатная окисляемость, химическое потребление кислорода, биохимическое потребление кислорода. Количественно определяют

некоторые группы веществ, наиболее распространенные в данном случае гуминовые вещества: фульво- и гуминовые кислоты. Как правило, в поверхностных водах растворенных органических веществ больше, чем в подземных. Однако в Кузбассе на исследуемой площади, где широко развиты угольные пласты, подземные воды ниже 400 м также обогащены органикой.

2. В составе гуминовых веществ во всех исследованных водах преимущественно распространены фульвокислоты, от 69 до 100 %, в количественном отношении от 2 до 115 мг/л. Гуминовые кислоты имеют подчиненное значение до 31 %, в количественном отношении от 0,2 до 8,2 мг/л.
3. Минимальные и максимальные значения всех показателей органических веществ относятся к подземным водам. Меньше всего органики в зоне активного водообмена, для этих вод характерен также относительно неоднородный состав гумусовых веществ. Для зоны замедленного водообмена характерны наибольшие показатели растворенных органических веществ и относительно однородный состав фульво- и гуминовых кислот.
4. Речные и озерные воды отличаются более однотипным составом гуминовых веществ и органических показателей и даже между собой сильно не отличаются при различии в химическом составе вод.
5. Каких-либо закономерностей изменения РОВ от солености вод, химического состава, рН и глубины не было четко выявлено, что связано с наложением нескольких процессов, в том числе слож-

ными процессами преобразования органического вещества.

6. Это первый этап в изучении особенностей распределения растворенных органических веществ на территории, который позволил определить фоновые содержания органики, а в дальнейшем использовать эти данные при изучении формирования химического состава вод, например, при рас-

четах равновесий в системе вода – гумусовые вещества.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 20-05-00127 и 19-05-00290 и проекта ФНИ СО РАН «Геологическая эволюция системы вода–порода–газ–органическое вещество (на примере отдельных районов Западно-Сибирского и Тунгусского артезианских бассейнов)». Авторы посвящают статью памяти профессора В.К. Попова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лаврик Н.Л., Муллоев Н.У. Влияние концентрации гуминовых кислот в водных растворах на структуру их макромолекул // Химия в интересах устойчивого развития. – 2006. – Т. 14. – № 2. – С. 379–390.
2. Левшина С.И. Органическое вещество поверхностных вод бассейна Среднего и Нижнего Амура. – Владивосток: Дальнаука, 2010. – 145 с.
3. Гумусовые вещества в поверхностных водах Украины / П.Н. Линник, Я.С. Иваненко, Р.П. Линник, В.А. Жежеря // Экологическая химия. – 2013. – Т. 22. – № 2. – С. 74–90.
4. Формирование состава органических веществ в малых озерах Западной Сибири / Л.П. Паничева, Т.И. Моисеенко, Т.А. Кремлева, С.С. Волкова // Вестник Тюменского государственного университета. Экология и природопользование. – 2015. – Т. 1. – № 1 (1). – С. 151–163.
5. Poturay V.A., Kompanichenko V.N. Composition and distribution of saturated hydrocarbons in the thermal waters and vapor–water mixture of the Mutnovskii geothermal field and Uzon caldera, Kamchatka // *Geochemistry International*. – 2019. – V. 57. – № 1. – P. 74–82.
6. Organic trace contaminants in fresh natural waters from the drainage basins of Tom' and upper Ob' rivers / A.E. Kontorovich, S.L. Shvartsev, N.M. Rasskazov, V.A. Zuev, Yu.P. Turov // *Geochemistry International*. – 2000. – V. 38. – № 5. – P. 480–490.
7. The ecological and geochemical state of the water in the middle course of the Ob river / S.L. Shvartsev, O.G. Savichev, L.F. Frizen, G.G. Vertman, R.F. Zarubina, N.G. Nalivaiko, N.G. Trifonova, V.V. Yankovskii, Yu.P. Turov // *Water Resources*. – 1996. – V. 23. – № 6. – P. 673–682.
8. Гузняева М.Ю., Туров Ю.П. Состав органических примесей в природных водах территории с нефтегазовыми месторождениями // Иерархические материалы: разработка и приложения для новых технологий и надежных конструкций: Тезисы докладов Международного симпозиума. – Томск: Изд-во ТГУ, 2018. – С. 807.
9. Динамика растворенного неорганического углерода и потоков CO₂ между водой и атмосферой в главном русле реки Обь / И.И. Пипко, С.П. Пугач, О.Г. Савичев, И.А. Репина, Н.Е. Шахова, Ю.А. Моисеева, К.В. Барсков, В.И. Сергиенко, И.П. Семилетов // Доклады Академии наук. – 2019. – Т. 484. – № 6. – С. 691–697.
10. Славинская Г.В., Селеменев В.Ф. Фульвокислоты природных вод. – Воронеж: Воронежский Государственный университет, 2001. – 165 с.
11. Новые данные о составе органических веществ в минеральных водах / Г.М. Шпейзер, А.И. Смирнов, В.А. Хуторянский и др. // Современные проблемы науки и образования. – 2006. – № 2. – С. 62–64.
12. Curtis P.J., Adams H.E. Dissolved organic matter quantity and quality from freshwater and saltwater lakes in east-central Alberta // *Biogeochemistry*. – 1995. – V. 30. – P. 59–76.
13. Dissolved organic carbon and fluorescence in Lake Hovsgol: factors reducing humic content of the lake water / K. Hayakawa, T. Sekino, T. Yoshioka, M. Maruo, M. Kumagai // *Limnology*. – 2003. – V. 4. – P. 25–33.
14. Polikreti K., Christofi des C. The role of humic substances in the formation of marble patinas under soil burial conditions // *Physics and Chemistry of Minerals*. – 2009. – V. 36. – P. 271–279.
15. Origins and bioavailability of dissolved organic matter in groundwater / Y. Shen, F.H. Chapelle, E.W. Strom, R. Benner // *Biogeochemistry*. – 2015. – V. 122. – P. 61–78.
16. Impact of natural organic matter and divalent cations on the stability of aqueous nanoparticles / Y. Zhang, Y. Chen, P. Westerhoff, J. Crittenden // *Water Research*. – 2009. – V. 43. – P. 4249–4257.
17. Гаськова О.Л., Склярова О.А. Влияние природных органических кислот на отношение Mg/Ca в донных осадках высокоминерализованных озер // Геология и геофизика. – 2013. – Т. 54. – № 6. – С. 829–840.
18. Дину М.И. Сравнение комплексообразующих способностей фульвокислот и гуминовых кислот в водной среде с ионами железа и цинка // *Водные ресурсы*. – 2010. – Т. 37. – № 1. – С. 65–69.
19. Взаимодействие катионов меди, цинка и марганца с бурыми углями и гуминовыми кислотами / С.И. Жеребцов, Н.В. Малышенко, Л.В. Брюховецкая, З.Р. Исмагилов // *Кокс и химия*. – 2017. – Т. 10. – С. 29–35.
20. Лапин И.А., Красюков В.Н. Роль гумусовых веществ в процессах комплексообразования и миграции металлов в природных водах // *Водные ресурсы*. – 1986. – № 1. – С. 134–143.
21. Махарадзе Г.А. Формы миграции меди и гумусовых кислот в поверхностных водах: дис. ... кан. хим. наук. – М., 1984. – 161 с.
22. Ephraï J.H., Allard B. Metal ion binding by humic substances in modelling in aquatic chemistry. – New York: World, 1997. – 724 p.
23. Hirose K. Metal-organic matter interaction: ecological roles of ligands in oceanic DOM // *Applied Geochemistry*. – 2007. – V. 22. – P. 1636–1645.
24. Al(III) and Fe(III) binding by humic substances in freshwaters and implications for trace metal speciation / E. Tipping, C. Rey-Castro, S.E. Bryan, J. Hamilton-Taylor // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2002. – V. 66. – № 18. – P. 3211–3224.
25. Xue H., Sigg L. Comparison of the complexation of Cu and Cd by humic or fulvic acids and by ligands observed in lake waters // *Aquatic Geochemistry*. – 1999. – V. 5. – P. 313–335.
26. Sholkovitz E.E., Copland D. The coagulation, solubility and adsorption properties of Fe, Mn, Cu, Ni, Cd, Co and humic acids in river water // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1981. – V. 45. – P. 181–189.
27. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Гигиенические требования к обеспечению безопасности систем горячего водоснабжения: Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. СанПиН 2.1.4.1074-01. – Введ. 2002. – 01.01. – М.: Минздрав России, 2001. – 23 с.
28. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования: Гигиенические нормативы. ГН 2.1.5.1315-03. – Введ. 2003. – 15.06. – М.: Минздрав России, 2003. – 154 с.
29. Вода питьевая. Общие требования к организации и методам контроля качества: Госстандарт России. ГОСТ Р 51232-98. – Введ. 1999. – 01.07. – М.: Изд-во стандартов, 1999. – 18 с.
30. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швеиц В.М. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. – М.: Изд-во ЦентрЛитНефтеГаз, 2012. – 672 с.

31. Орлов Д.С., Бирюкова О.Н., Суханова Н.И. Органическое вещество почв Российской Федерации. – М.: Наука, 1996. – 256 с.
32. Кузнецкий бассейн – крупнейшая сырьевая база промышленной добычи метана из угольных пластов / А.М. Карасевич, В.Т. Хрюкин, Б.М. Зимаков, Н.Г. Матвеев, С.С. Золотых, В.Г. Натура, Т.С. Попова. – М.: Изд-во Академии горных наук, 2001. – 64 с.
33. Гидрогеология СССР. Кемеровская область и Алтайский край / под ред. М.А. Кузнецовой, О.В. Постниковой. – М.: Изд-во Недра, 1972. – Т. XVII. – 398 с.
34. Покровский Д.С., Плевако Г.А. Гидрогеохимические условия зоны пологих брахиструктур Кузбасса на примере Ерунаковского угленосного района // Известия Томского политехнического института. – 1975. – Т. 297. – С. 57–63.
35. Попов В.К. Особенности формирования и использование подземных вод угленосных образований Кузбасса (на примере центральных и южных районов): автореф. дис.... канд. геол.-минерал. наук – Томск, 1975. – 23 с.
36. Рогов Г.М., Попов В.К. Гидрогеология и катагенез пород Кузбасса. – Томск: Изд-во Томского университета, 1985. – 191 с.
37. Гидрогеология Ерунаковского района Кузбасса в связи с проблемой образования ресурсов и добычи угольного метана / С.Л. Шварцев, В.Т. Хрюкин, Е.В. Домрочева, К.И. Кузеванов, Н.М. Рассказов, Т.С. Попова, О.Е. Лепокурова, Е.В. Швачко // Геология и геофизика. – 2006. – Т. 47. – № 7. – С. 881–891.
38. Домрочева Е.В., Лепокурова О.Е., Сизиков Д.А. Геохимическая характеристика подземных вод Нарыкско-Осташкинской площади (Кузбасс) // Известия Томского политехнического университета. – 2014. – Т. 325. – № 2. – С. 94–101.
39. Аномальный состав изотопов углерода в подземных щелочных водах Кузбасса / С.Л. Шварцев, О.Е. Лепокурова, Е.В. Домрочева, В.А. Пономарчук, Д.А. Сизиков // Доклады академии наук. – 2016. – Т. 469. – № 6. – С. 724–728.
40. Лепокурова, О.Е. Содовые подземные воды юга Кузбасса: изотопно-химические особенности и условия формирования // Геохимия. – 2018. – № 9. – С. 904–919.
41. Лепокурова О.Е., Домрочева Е.В. Микрокомпонентный состав природных вод Нарыкско-Осташкинской площади (Кузбасс) // Подземные воды Востока России: материалы Всероссийского совещания по подземным водам Востока России (XXXII Совещание по подземным водам Сибири и Дальнего Востока с международным участием). – Новосибирск: ИПЦ НГУ, 2018. – С. 302–307.

Поступила 29.02.2020 г.

Информация об авторах

Лепокурова О.Е., доктор геолого-минералогических наук, заведующая лабораторией, Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН; доцент отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.
Домрочева Е.В., кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник, Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН.

UDC 556.314

HUMIC SUBSTANCES IN NATURAL WATER OF THE NARYKSKO-OSTASHKINSKAYA AREA (KUZBASS)

Olesya E. Lepokurova^{1,2},
LepokurovaOY@ipgg.sbras.ru

Evgeniya V. Domrocheva¹,
DomrochevaYV@ipgg.sbras.ru

¹ Tomsk Branch of Trofimuk Institute of Petroleum-Gas Geology and Geophysics of SB RAS,
4, Academicheskaya avenue, Tomsk, 634055, Russia.

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

Relevance. Dissolved organic matter almost always presents in waters and plays an important role in formation of their chemical composition, while until recently it has received little attention. For the Kuznetsk Basin, the study of dissolved organic matter is very important due to the presence of coal deposits, which determines the regional specifics of the loads on water systems.

The aim of the research is to study the dissolved organic matter distribution in the surface and groundwaters of the region.

Methods. Chemical and organic composition of water was determined by standard methods in the Research Laboratory for Hydrogeochemistry of Tomsk Polytechnic University: dissolved organic carbon – by the method of high-temperature catalytic oxidation, oxygen demand, chemical oxygen demand, biochemical oxygen demand – by titration methods. Fulvic acid and humic acid were determined by the titration method to account dichromate consumed for the fulvic and humic acid carbon oxidation.

Results and conclusions. The paper introduces the data on dissolved organic matter indicators and fulvic acid and humic acid concentrations in river, lake and ground waters of the Kuzbass Naryksko-Ostashkinskaya area. It was shown that fulvic acids prevail, from 69 to 100 %, in all waters in composition of humic substances. The humic ones have a subordinate significance. Groundwater in zones with intensely fractured rocks is distinguished by the minimum values of all dissolved organic matter indicators (dissolved organic carbon, oxygen demand, chemical oxygen demand, biochemical oxygen demand) and relatively heterogeneous humic substances composition. River and lake waters have more homogeneous humic substances composition and narrow dissolved organic matter range values, despite differences in chemical composition and pH. For groundwater in zone of damped fracturing circulating within the coal deposits at depths of 400–1200 m, the highest dissolved organic matter indicators and relatively homogeneous fulvic and humic acid composition are characteristic. At the first stage of the research, there is no relationship between the organic matter concentration and the salinity and all the waters chemical composition, pH and depth.

Key words:

Fulvic acid, humic acid, natural water, coal deposits, Kuzbass.

The research was financially supported by the FSR SB RAS project and by the RFBR grants no. 20-05-00127 and 19-05-00290. The authors devote an article to the memory of Professor V.K. Popov.

REFERENCES

- Lavrik N.L., Mulloev N.U. Effect of the concentration of humic acids in aqueous solutions on the structure of their macromolecules. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya*, 2006, vol. 14, no. 2, pp. 379–390. In Rus.
- Levshina S.I. *Organicheskoe veshchestvo poverhnostnykh vod basseyna Srednego i Nizhnego Amura* [Organic matter of surface waters of the Middle and Lower Amur basin]. Vladivostok, Dalnauka Publ., 2010. 145 p.
- Linnik P.N., Ivanenko Ya.S., Linnik R.P., Zhezherya V.A. Gumusovye veshchestva v poverkhnostnykh vodakh Ukrainy [Humus substances in surface water of Ukraine]. *Ekologicheskaya khimiya*, 2013, vol. 22, no. 2, pp. 74–90.
- Panicheva L.P., Moiseenko T.I., Kremleva T.A., Volkova S.S. Formation of the composition of organic substances in small lakes of Western Siberia. *Vestnik Tyumenskogo gosudarstvennogo universiteta. Ekologiya i prirodopolzovanie*, 2015, vol. 1, no. 1 (1), pp. 151–163. In Rus.
- Poturay V.A., Kompanichenko V.N. Composition and distribution of saturated hydrocarbons in the thermal waters and vapor–water mixture of the Mutnovskii geothermal field and Uzon caldera, Kamchatka. *Geochemistry International*, 2019, vol. 57, no. 1, pp. 74–82.
- Kontorovich A.E., Shvartsev S.L., Rasskazov N.M., Zuev V.A., Turov Yu.P. Organic trace contaminants in fresh natural waters from the drainage basins of Tom' and upper Ob' rivers. *Geochemistry International*, 2000, vol. 38, no. 5, pp. 480–490.
- Shvartsev S.L., Savichev O.G., Frizen L.F., Vertman G.G., Zarubina R.F., Nalivaiko N.G., Trifonova N.G., Yankovskii V.V., Turov Yu.P. The ecological and geochemical state of the water in the middle course of the Ob river. *Water Resources*, 1996, vol. 23, no. 6, pp. 673–682.
- Guznyaeva M.Yu., Turov Yu.P. Sostav organicheskikh primesey v prirodnykh vodakh territorii s neftegazovymi mestorozhdeniyami [Composition of organic impurities in natural waters of the territory with oil and gas fields]. *Tezisy dokladov mezhdunarodnogo simpoziuma. Ierarkhicheskie materialy: razrabotka i prilozhenie dlya novykh tekhnologiy i nadezhnykh konstruksiy* [Proceedings of the symposium. Hierarchical materials: development and application for new techniques and reliable constructions]. Tomsk, TGU Publ., 2018. pp. 807.
- Pipko I.I., Pugach S.P., Savichev O.G., Repina I.A., Shakhova N.E., Moiseeva Yu.A., Barskov K.V., Sergienko V.I., Semiletov I.P. Dynamics of dissolved inorganic carbon and CO₂ fluxes between the water and the atmosphere in the main channel of the Ob river. *Doklady Chemistry*, 2019, vol. 484, P. 2, pp. 52–57. In Rus.
- Slavinskaya G.V., Selemenev V.F. *Fulvokisloty prirodnykh vod* [Fulvic acids of natural waters]. Voronezh, Voronezh State University Publ., 2001. 165 p.
- Sfeyzer G.M., Smirnov A.I., Khutoryanskiy V.A. Novye dannye o sostave organicheskikh veshchestv v mineralnykh vodakh [New

- data on composition of organic substances in mineral waters]. *Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya*, 2006, no. 2, pp. 62–64.
12. Curtis P.J., Adams H.E. Dissolved organic matter quantity and quality from freshwater and saltwater lakes in east-central Alberta. *Biogeochemistry*, 1995, vol. 30, pp. 59–76.
 13. Hayakawa K., Sekino T., Yoshioka T., Maruo M., Kumagai M. Dissolved organic carbon and fluorescence in Lake Hovsgol: factors reducing humic content of the lake water. *Limnology*, 2003, vol. 4, pp. 25–33.
 14. Polikreti K., Christofi des C. The role of humic substances in the formation of marble patinas under soil burial conditions. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2009, vol. 36, pp. 271–279.
 15. Shen Y., Chapelle F.H., Strom E.W., Benner R. Origins and bioavailability of dissolved organic matter in groundwater. *Biogeochemistry*, 2015, vol. 122, pp. 61–78.
 16. Zhang Y., Chen Y., Westerhoff P., Crittenden J. Impact of natural organic matter and divalent cations on the stability of aqueous nanoparticles. *Water Research*, 2009, vol. 43, pp. 4249–4257.
 17. Gaskova O.L., Sklyarova O.A. Influence of natural organic acids on the Mg/Ca ratio in the bottom sediments of highly mineralized lakes. *Russian Geology and Geophysics*, 2013, vol. 54, no. 6, pp. 637–645. In Rus.
 18. Dinu M.I. Comparison of complexing ability of fulvic and humic acids in the aquatic environment with iron and zinc ions. *Water Resources*, 2010, vol. 37, no. 1, pp. 65–69.
 19. Zhrebetsov S.I., Malysenko N.V., Bryukhovetskaya L.V., Ismagilov Z.R. Interaction of copper, zinc, and manganese cations with lignite and humic acids. *Coke and Chemistry*, 2017, vol. 60, no. 10, pp. 397–403. In Rus.
 20. Lapin I.A., Krasnyukov V.N. Rol gumusovykh veshchestv v processakh kompleksobrazovaniya i migratsii metallov v prirodnykh vodakh [The role of humus substances in the complex formation and migration of metals in natural waters]. *Vodnye resursy*, 1986, no. 1, pp. 134–143.
 21. Makharadze G.A. *Formy migratsii medi i gumusovykh kislot v poverkhnostnykh vodakh*. Dis. Kand. nauk [Forms of migration of copper and humic acids in surface waters. Cand. Diss.]. Moscow, 1984. 161 p.
 22. Ephraï J.H., Allard B. *Metal ion binding by humic substances in modelling in aquatic chemistry*. New York, World, 1997. 724 p.
 23. Hirose K. Metal-organic matter interaction: ecological roles of ligands in oceanic DOM. *Applied Geochemistry*, 2007, vol. 22, pp. 1636–1645.
 24. Tipping E., Rey-Castro C., Bryan S.E., Hamilton-Taylor J. Al(III) and Fe(III) binding by humic substances in freshwaters and implications for trace metal speciation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, vol. 66, no. 18, pp. 3211–3224.
 25. Xue H., Sigg L. Comparison of the complexation of Cu and Cd by humic or fulvic acids and by ligands observed in lake waters. *Aquatic Geochemistry*, 1999, vol. 5, pp. 313–335.
 26. Sholkovitz E.E., Copland D. The coagulation, solubility and adsorption properties of Fe, Mn, Cu, Ni, Cd, Co and humic acids in river water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1981, vol. 45, pp. 181–189.
 27. *Pitevaya voda. Gigienicheskie trebovaniya k kachestvu vody tseentralizovannykh sistem pitevogo vodosnabzheniya. Kontrol kachestva. Gigienicheskie trebovaniya k obespecheniyu bezopasnosti sistem goryachego vodosnabzheniya* [Drinking water. Hygienic requirements for water quality of centralized drinking water supply systems. Quality control. Hygienic requirements for the security of hot water systems]. *SanPiN 2.1.4.1074-01*. Moscow, Minzdrav Rossii, 2001. 23 p.
 28. *Predelno-dopustimye kontsentratsii (PDK) khimicheskikh veshchestv v vode vodnykh obektov khozyaystvenno-pitevogo i kulturno-bytovogo vodopolzovaniya* [Maximum permissible concentrations (MPC) of chemicals in water of water bodies of drinking and cultural-domestic water use]. *GN 2.1.5. 1315-03*. Moscow, Minzdrav Rossii, 2003. 154 p.
 29. *Voda pitevaya gigienicheskie trebovaniya i kontrol za kachestvom* [State Standard 51232-98. Drinking water: hygiene requirements and quality control]. *GOST R 51232-98*. Moscow, Izdatelstvo standartov, 1999. 18 p.
 30. Kraynov S.R., Ryzhenko B.N., Shvets V.M. *Geokhimiya podzemnykh vod. Teoreticheskie, prikladnye i ekologicheskie aspekty* [Geochemistry of groundwater. Theoretical, applied and environmental aspects]. Moscow, TsentrLitNefteGaz Publ., 2012. 672 p.
 31. Orlov D.S., Biryukova O.N., Sukhanova N.I. *Organicheskoe veshchestvo pochv Rossiyskoy Federatsii* [Soil organic matter of the Russian Federation]. Moscow, Nauka Publ., 1996. 256 p.
 32. Karasevich A.M., Khryukin V.T., Zimakov B.M., Matveenko N.G., Zolotykh S.S., Natura V.G., Popova T.S. *Kuznetskiy basseyn – krupneyshaya syrevaya baza promyslovy dobychi metana iz ugolnykh plastov* [Kuznetsk basin is the largest raw material base of commercial production of methane from coal deposits]. Moscow, Mining Academy Press, 2001. 64 p.
 33. *Gidrogeologiya SSSR. Kemerovskaya oblast i Altayskiy kray* [Hydrogeology of USSR. Kemerovo Region and Altai Territory]. Eds. M.A. Kuznetsova, O.V. Postnikova. Moscow, Nedra Publ., 1972. Vol. 17, 398 p.
 34. Pokrovskiy D.S., Plevako G.A. *Gidrogeokhimicheskie usloviya zony pologikh brakhistruktur Kuzbassa na primere Erunakovskogo uglenosnogo rayona* [Hydrogeochemical conditions of the zone of gentle brachistrukture of Kuzbass on the example of the Yerunakovskiy coal-bearing area]. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic Institute*, 1975, vol. 297, pp. 57–63.
 35. Popov V.K. *Osobennosti formirovaniya i ispolzovanie podzemnykh vod uglenosnykh obrazovaniy Kuzbassa (na primere centralnykh i yuzhnykh rayonov)*. Avtoreferat Dis. Kand. nauk [Features of formation and use of groundwater coal-bearing formations of Kuzbass (for example, the central and southern regions). Cand. Diss. Abstract]. Tomsk, 1975. 23 p.
 36. Rogov G.M., Popov V.K. *Gidrogeologiya i katagenez porod Kuzbassa* [Hydrogeology and katagenesis rocks of Kuzbass]. Tomsk, Tomsk University Publ., 1985. 191 p.
 37. Shvartsev S.L., Khryukin V.T., Domrocheva E.V., Kuzevanov K.I., Rasskazov N.M., Popova T.S., Lepokurova O.E., Shvachko E.V. Hydrogeology of the Erunakovo region of the Kuznetsk basin in the context of coal methane formation and mining. *Russian Geology and Geophysics*, 2006, vol. 47, no. 7, pp. 881–891. In Rus.
 38. Domrocheva E.V., Lepokurova O.E., Sizikov D.A. Geochemical characterization of underground water of the Naryksko-Ostashkinskaya area (Kuzbass). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2014, vol. 325, no. 2, pp. 94–101. In Rus.
 39. Shvartsev S.L., Lepokurova O.E., Domrocheva E.V., Ponomarchuk V.A., Sizikov D.A. Abnormal composition of carbon isotopes in underground alkaline waters of Kuzbass. *Doklady Earth Sciences*, 2016, vol. 469, no. 2, pp. 877–881. In Rus.
 40. Lepokurova O.E. Sodic groundwaters in the Southern Kuznetsk basin: isotopic and chemical characteristics and genesis. *Geochemistry International*, 2018, vol. 56, no. 9, pp. 934–949.
 41. Lepokurova O.E., Domrocheva E.V. Mikrokomponentny sostav prirodnykh vod Naryksko-Ostashkinskoy ploschadi (Kuzbass) [Trace elements in nature water of Naryksko-Ostashkinskaya area (Kuzbass)]. *Podzemnye vody Vostoka Rossii. Materialy Vserossiyskogo soveshchaniya po podzemnym vodam Vostoka Rossii (XXII Soveshchanie po podzemnym vodam Sibiri i Dalnego Vostoka s mezhdunarodnym uchastiem)* [Underground waters in Russian East. Materials of the All-Russian meeting on underground waters of Russian East (XXII meeting on underground waters of Siberia and Far East with international participation)]. Novosibirsk, IPC NGU Publ., 2018. pp. 302–307.

Received: 29 February 2020.

Information about the authors

Olesya E. Lepokurova, Dr. Sc., head of laboratory, Tomsk Branch of Trofimuk Institute of Petroleum-Gas Geology and Geophysics of SB RAS; associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Evgeniya V. Domrocheva, Cand. Sc., researcher, Tomsk Branch of Trofimuk Institute of Petroleum-Gas Geology and Geophysics of SB RAS.

УДК 622.276.34:622.279.34

МЕТОДИКА ОЦЕНКИ ОЖИДАЕМЫХ ЗАПУСКНЫХ ДЕБИТОВ ГОРИЗОНТАЛЬНЫХ СКВАЖИН НА ПРИМЕРЕ ГАЗОКОНДЕНСАТНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Бергенов Сардорбек Улугбекович¹,
Sbergenov@gmail.com

Чернова Оксана Сергеевна¹,
ChernovaOS@hw.tpu.ru

Зипир Максим Геннадьевич²,
Maksim.Zipir@lukoil.com

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

² ООО «ЛУКОЙЛ-Западная Сибирь»,
Россия, 629008, г. Салехард, ул. Матросова, 29.

Актуальность исследования обусловлена необходимостью нефтегазодобывающему сектору проводить корректный прогноз добычных возможностей планируемых к бурению скважин как на разрабатываемых, так и на новых месторождениях, вводимых в промышленную эксплуатацию. Оценка достижимых дебитов при планировании стратегии разработки месторождения позволяет не только прогнозировать проектные уровни добычи, но и принять решение по совершенствованию стратегии запуска и разработки месторождений. Рациональное планирование снижает негативное влияние на окружающую среду и ведёт к энерго- и ресурсосбережению, также минимизирует риски невыполнения плановых показателей, что является причиной постоянной корректировки объемов добычи в меньшую сторону, ускоряет запуск новых скважин, что повышает негативное влияние процесса бурения на окружающую среду, сокращает стандартное-рекомендованное время на мероприятия и снижает качество строительства скважин.

Цель: оценка потенциала пласта в той или иной зоне при выборе размещения проектного фонда скважин перед бурением, приводящая к более рациональному планированию объемов добычи углеводородного сырья, которые определяются на основании расчетов гидродинамической модели.

Объект: разрабатываемые и вводимые в промышленную эксплуатацию (новые) месторождения углеводородов.

Методы: индивидуальный подход к каждой скважине при определении стартовых дебитов скважин на стадии проектирования разработки месторождения.

Результаты. Разработана новая методика определения запускных дебитов проектных скважин, позволяющая более точно прогнозировать начальный дебит горизонтальной скважины в определенном районе на не введенном или уже разрабатываемом месторождении нефти, газа и газоконденсата.

Ключевые слова:

Запускной дебит, горизонтальные скважины, проектирование разработки, седиментологическая модель, фациальная зона, добыча углеводородного сырья.

Введение

На сегодняшний день каждая нефтегазодобывающая компания сталкивается с вопросами ожидаемых дебитов запланированных к бурению скважин для технико-экономической оценки выполнения проекта [1, 2]. Задача оценки дебитов упрощается при рассмотрении бурения новых скважин на уже разрабатываемых месторождениях, так как имеется история разработки пластов, позволяющая на базе полученных данных спрогнозировать размещение и потенциал новой скважины [3–6]. Если планируемый к бурению фонд будет иметь аналогичную конструкцию с соседними скважинами, которые уже эксплуатируются с определенной историей, возможность рассчитать запускной дебит новой скважины существенно повышается при случае отсутствия латеральных неоднородностей, тектонических нарушений в пласте [7–10].

Рассмотрим два сценария для определения стартовых дебитов скважин:

- Если в районе работающих скважин в наклонно-направленном исполнении с режимными дебита-

ми жидкости 200 м³/сут. планируется бурить новый фонд с аналогичным профилем, с большей вероятностью ожидаемый режимный дебит жидкости на этих скважинах будет идентичным. Однако при обратных ситуациях к вышеуказанному случаю данная теория не действует [11, 12].

- Если месторождение не введено в эксплуатацию, и планируются к бурению скважины только с субгоризонтальными и горизонтальными окончаниями в целях достижения экономической рентабельности, либо если месторождение уже разрабатывается несколько лет с наклонно-направленным фондом и принято решение дополнительно разбуривать скважинами с горизонтальными окончаниями, то вопрос с оценкой запускных дебитов усложняется и пути решения будут иными [13–15].

В данной статье авторами предлагается нестандартный, но геологически обоснованный путь к решению вопросов с прогнозами запускного потенциала скважин.

Разработка методики оценки дебитов скважин

На сегодняшний день существует несколько способов определения запускных дебитов горизонтальных скважин, которые применяются как на месторождениях Российской Федерации, так и на Западе. Большинство из них сформированы на базе теории американского ученого С.Д. Джоши, который утверждает, что при проектировании запускных дебитов горизонтальных скважин необходимо учитывать площадь контакта ствола с коллектором [16, 17]. Теория также подтверждается в работах математика А.С. Ван дер Влиса [18].

В этой статье представлена новая авторская методика, разработанная на базе вышесказанной теории, подразумевающая определение запускного потенциала скважины, который рассчитывается математически исходя из соотношения дебита скважины $Q_{пл}$ смесь на произведение проницаемости пласта (k) и толщины пласта (h) (для горизонтальных скважин с длиной ствола L в продуктивном пласте) (1).

$$\text{Вертикальная скважина } x = \frac{Q_{пл.смесь}}{kh};$$

$$\text{Горизонтальная скважина } y = \frac{Q_{пл.смесь}}{kL}. \quad (1)$$

Произведение kh (kL) – проводимая способность пласта, является функцией закона Дарси для радиального притока или уравнения Дюпюи (2):

$$Q = \frac{2\pi kh(P_{пл} - P_{заб})}{\mu\beta \left(\ln \frac{r_{к.п}}{r_{скв}} + S \right)}, \quad (2)$$

k – проницаемость пласта (мД); h – толщина пласта (м); $P_{пл}$ – пластовое давление (МПа); $P_{заб}$ – забойное давление (МПа); μ – вязкость смеси (спз); β – объем-

ный коэффициент ($\text{м}^3/\text{м}^3$); $r_{к.п}$ – радиус контура питания (м); $r_{скв}$ – радиус скважины (м); S – скин фактор.

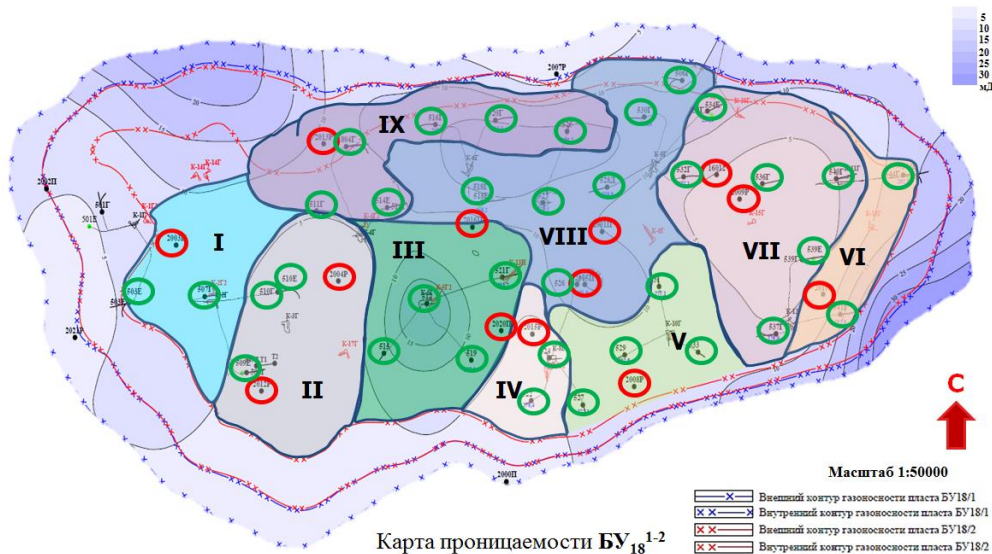
Методика была разработана на основе реальных полученных производственных данных одного из газоконденсатных активов компании ПАО «ЛУКОЙЛ», который разрабатывается уже несколько лет. Она нашла свое применение на другом новом газоконденсатном активе этой же компании. Возможность привязки этих газоконденсатных месторождений обусловлена одинаковыми условиями осадконакопления, формированием пластов и аналогичными параметрами фильтрационно-емкостных свойств [19]. Это еще раз подтвердилось при проведении автором анализа по карте проницаемости и седиментологической модели пласта [20, 21]. На основе анализа было выполнено разделение объекта на несколько фациальных зон (рис. 1). В каждой фациальной зоне имеются разведочные и работающие эксплуатационные скважины. С помощью фактических данных по разведочным и эксплуатационным скважинам определялась зависимость между ними через функцию kh по каждой фациальной зоне в газоконденсатном пласте Мелового отложения.

По конструкции разведочные скважины вертикальные с небольшим отклонением угла азимута, следовательно, соотношение определялось формулой через kh , для горизонтальных эксплуатационных скважин – через kL .

На базе полученных соотношений средняя зависимость (коэффициент P) между вертикальными и горизонтальными скважинами по всем фациальным зонам составила $\sim 0,0998$ (3):

$$P = \frac{y}{x}, \quad (3)$$

y , x – параметры соотношения дебита на kh и kL соответственно.

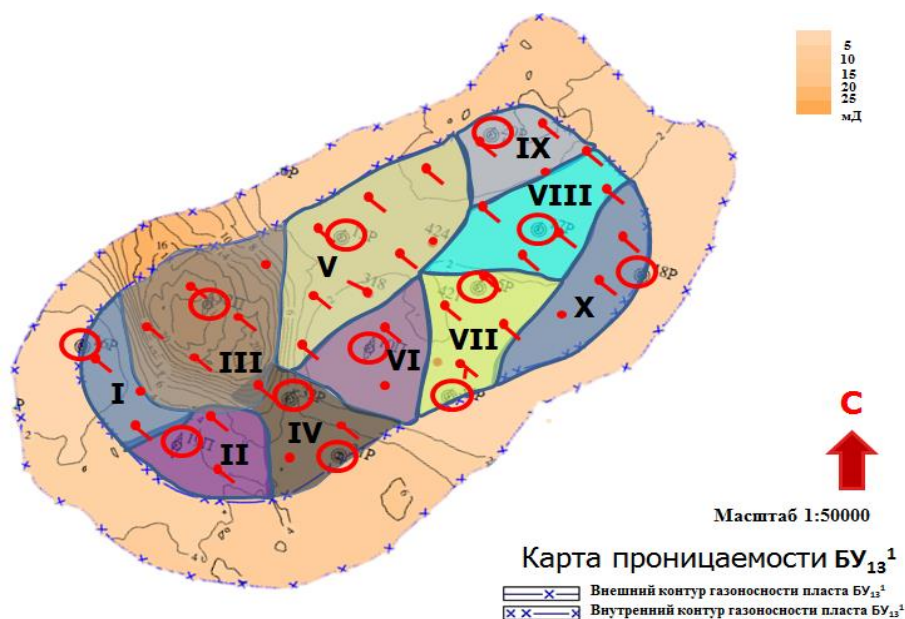


○ Разведочные скважины ○ Эксплуатационные скважины

I–IX – литолого-фациальные районы пласта.

Рис. 1. Разбивка фациальных зон на Карте проницаемости пласта БУ₁₈

Fig. 1. Breakdown of facial zones on the Permeability Map of the BU₁₈ formation



○ Разведочные скважины ● Проектные эксплуатационные скважины
 I–X – литолого-фациальные районы пласта.

Рис. 2. Разбивка фациальных зон на Карте проницаемости пласта БУ₁₃

Fig. 2. Breakdown of facial zones on the Permeability Map of the BU₁₃ formation

Применение методики оценки дебитов скважин на практике

С помощью полученного коэффициента зависимости (~0,0998) разведочных и эксплуатационных скважин во всех зонах разрабатываемого месторождения по обратной задаче были рассчитаны ожидаемые запускные дебиты нового газоконденсатного месторождения.

Также были проведены анализ и разбивка пласта на фациальные зоны (рис. 2).

Далее с помощью коэффициента, полученного из первого месторождения зависимости P , была сформирована формула определения ожидаемого запускного дебита горизонтальной скважины нового объекта с учетом результатов испытания разведочных скважин этого же объекта (4):

$$P = \frac{y'}{x'} \Rightarrow Q' = \frac{P \cdot k' \cdot (L') \cdot Q}{k \cdot (h)}, \quad (4)$$

где P – рассчитанный коэффициент зависимости разведочных (вертикальных) и эксплуатационных (горизонтальных) скважин (безразмерная величина); y' – соотношение дебита скважины на kL ($\text{м}^3/\text{сут}/\text{мД} \cdot \text{м}$); x' – соотношение дебита скважины на kh ($\text{м}^3/\text{сут}/\text{мД} \cdot \text{м}$); Q' – рассчитанный ожидаемый дебит эксплуатационной скважины ($\text{м}^3/\text{сут}$); Q – полученный при испытании дебит разведочной скважины ($\text{м}^3/\text{сут}$); k' – проницаемость пласта эксплуатационной (горизонтальной) скважины (мД); k – проницаемость пласта разведочной (вертикальной) скважины (мД); L' – длина ствола эксплуатационной (горизонтальной) скважины в продуктивном пласте (м); h – высота ствола разведочной (вертикальной) скважины в продуктивном пласте (м).

Результаты оценки дебитов показали, что входная суммарная суточная добыча газовой смеси по всем новым скважинам в расчетах по авторской методике на 18 % ниже ранее составленного проектного значения, что подтверждает наличие рисков достижения проектного потенциала по добыче.

Часто большинство мировых нефтегазовых гигантов сталкиваются с конкретными рисками неточного прогноза дебитов новых скважин, что является составляющим годовых уровней добычи углеводородного сырья. Завышенные планы являются причиной невыполнения плановых показателей, что ведет за собой постоянную корректировку уровней добычи в меньшую сторону, ускорение запуска новых скважин, что повышает негативное влияние процесса бурения на окружающую среду, сокращает стандартное-рекомендованное время на мероприятия и снижает качество строительства скважин, что в дальнейшем приводит к авариям, а в худшем случае к ранним незапланированным ликвидациям скважин. Более того, это и есть основа уменьшения объема проводимых промысловых и лабораторных исследований, которая в последствии приводит к отсутствию геологических, технологических данных разработки объектов, как следствие, значительно огораживает мониторинг и контроль за разработкой объектов, принятие оперативных, правильных решений. Все перечисленные причины и последствия взяты из фактически разрабатываемых активов мировых компаний, в том числе компаний Российской Федерации.

Заключение

Разработанный новый подход определения запускных дебитов проектных скважин позволяет более точно спрогнозировать начальный дебит горизон-

тальной скважины в конкретном районе на не введенном или уже разрабатываемом газоконденсатном месторождении, что ведет к уверенному прогнозу стартовых параметров, к выбору потенциальной локации в пласте для бурения скважин, формированию точных проектных уровней добычи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Horizontal drilling – a new production method / J.C. Bosio, R.W. Fincher, J.F. Giannesini, J.L. Hatten // XII World Petroleum Congress. – USA, 1987. – P. 18–22.
2. Moritis G. Worldwide horizontal drilling surges // Oil and gas journal. – 1989. – V. 87 (9). – P. 53–64.
3. Davies D. Production technology Manual, G11PT. – Edinburgh: Institute of Petroleum Engineering, 2017. – 254 p.
4. Allen T., Roberts A. Production operations. 4th ed. – Tulsa: OGCI, 1994. – 438 p.
5. Economides M., Hill A.D., Ehlig-Economides C. Petroleum production systems. – New Jersey: Prentice Hall, 1993. – 311 p.
6. Князев Д.А. Расчет дебита при освоении скважин после МГРП с помощью установки ГНКТ // Проблемы разработки месторождений углеводородных и рудных полезных ископаемых Материалы X Всероссийской научно-технической конференции. – Пермь, 24–26 октября 2017. – С. 102–105.
7. Проблемы разработки газовых, газоконденсатных и нефтегазоконденсатных месторождений / В.А. Истомин, Д.В. Изюмченко // Вести газовой науки. – 2015. – № 3. – С. 74–77.
8. Ребриков А.А. Оценка коэффициентов фильтрационного сопротивления горизонтальных скважин по результатам исследования несовершенных вертикальных скважин // Технологии нефти и газа. – 2009. – № 4 (63). – С. 41–46.
9. Спивак К.С., Телков В.П. Современные варианты заканчивания горизонтальных скважин, направленные на эффективный контроль притока к стволу скважины // Знания. Опыт. Инновации: VII Открытая научно-техническая конференция молодых специалистов и молодых работников. – Астрахань, 2017. – С. 23–25.
10. Кротов П.С. Обоснование и совершенствование схемы вскрытия сеноманских газовых залежей скважинами с горизонтальным окончанием: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Тюмень, 2008. – 148 с.
11. Приток к системе горизонтальных скважин в однородном пласте / И.Ф. Чупров, Е.А. Канева // Инженер-Нефтяник. – 2011. – № 1. – С. 16–23.

Информация об авторах

Бергенов С.У., аспирант направления геологии, разведки и разработки полезных ископаемых Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Чернова О.С., доктор геолого-минералогических наук, ведущий эксперт Центра подготовки и переподготовки специалистов нефтегазового дела Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Зипир М.Г., начальник отдела разработки нефтяных и газовых месторождений, ТПП «Ямалнефтегаз», ООО «ЛУКОЙЛ-Западная Сибирь».

Сегодня разработанная авторами методика, позволяющая индивидуально подойти к каждой скважине при проектировании разработки месторождения, применяется для формирования проектных решений по еще одному активу в рамках формирования нового проектного документа на разработку.

12. Разработка обводненной газоконденсатной залежи горизонтальными скважинами / И.В. Чижев, Д.А. Кустышев, В.В. Семенов // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2010. – № 5. – С. 71–74.
13. Productivity index in horizontal wells / Ibelegbu Ch. // Journal of Scientific & Industrial Research. – 2004. – № 63. – P. 979–984.
14. Al-Otaibi A.M., Ozkan O. E. Interpretation of Skin Effect from pressure transient test in horizontal wells // Researchgate.net. 2005. URL: https://www.researchgate.net/publication/266668789_Interpretation_of_Skin_Effect_from_Pressure_Transient_Tests_in_Horizontal_Wells (дата обращения 25.11.2019).
15. Влияние расположения ствола горизонтальной скважины на коэффициент извлечения нефти и плотность сетки скважин / А.Р. Сарваров, Р.Р. Литвин, И.В. Владимиров, О.С. Тюфякова, Т.Г. Казакова // Геология, Геофизика и Разработка нефтяных и газовых месторождений. – 2008. – Т. 12. – С. 61–63.
16. Joshi S.D. Horizontal well technology. – Tulsa: PenWell Publ. company, 1991. – 549 p.
17. A review of horizontal well and drainhole technology / Joshi S.D. // Society of Petroleum Engineers. – 1987. – № 16868. – P. 56–64.
18. Van der Vlis A.C., Duns H., Luque R.F. Increasing well productivity in tight chalk reservoir // X World Petroleum Congress. – Bucharest, Romania, 1979. – P. 71–78.
19. ООО «ЛУКОЙЛ-Инжиниринг» «КогалымНИПИнефть» в г. Тюмени. Дополнение к технологической схеме разработки месторождения. – Тюмень: ЛУКОЙЛ-Инжиниринг, 2017. – 66 с.
20. Белозеров В.Б. Влияние фациальной неоднородности терригенных коллекторов на разработку залежей углеводородов // Известия ТПУ. – 2001. – Т. 319. – № 1. – С. 123–130.
21. Бородкин В.Н., Курчиков А.Р. Материалы к уточнению стратиграфической схемы берриас-нижнеаптских отложений Западной Сибири // Геология и геофизика. – 2010. – Т. 51. – № 12. – С. 1631–1639.

Поступила 19.03.2020 г.

UDC 622.276.34:622.279.34

METHODOLOGY FOR ASSESSING THE EXPECTED STARTING FLOW RATES OF HORIZONTAL WELLS IN GAS AND GAS CONDENSATE FIELDS

Sardorbek U. Bergenov¹,
Sbergenov@gmail.com

Oksana S. Chernova¹,
ChernovaOS@hw.tpu.ru

Maxim G. Zipir²,
Maksim.Zipir@lukoil.com

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

² LLC «LUKOIL-Western Siberia,
24, Matrosova street, Salekhard, 629008, Russia.

The relevance of research is caused by the necessity for oil and gas sector to make the correct forecast of production capabilities of the wells planned for drilling both at those being developed and the new ones which are being planned putting into commercial operation. Estimation of achievable production rates during planning a field development strategy allows not only evaluating the projected production level, but as well making a decision on improving the strategy for launching and developing fields. A sustainable planning reduces the negative impact on the environment and leads to energy and resource conservation. Moreover, it minimizes as well the risks of failure to achieve targets, which results in constant adjustment of production levels downwards, accelerating the launch of new wells, which increases the negative impact of drilling on the environment, reduces the standard-recommended time for activities and the quality of well construction.

The main aim of the study is to assess the reservoir potential in a particular zone during selecting the location of the project fund of wells before drilling, leading to more sustainable planning of hydrocarbon production volumes determined based on calculations on the simulation model.

Objects: hydrocarbon fields under development and those, putting into commercial operation (new).

Methods: individual approach to each well during determination of the initial production rates of wells at the engineering design stage of a field development.

Results. The authors have developed the new methodology for identifying the starting production rates of project wells, which allows more accurate prediction of the initial production rate of a horizontal well in a specific area in an unreleased or already developing oil, gas and gas condensate field.

Key words:

Launching flow rate, horizontal wells, development design, sedimentological model, facial zone, hydrocarbon production.

REFERENCES

- Bosio J.C., Fincher R.W., Giannesini J.F., Hatten J.L. Horizontal drilling – a new production method. *XII World Petroleum Congress*. USA, 1987. pp. 18–22.
- Moritis G. Worldwide horizontal drilling surges. *Oil and gas journal*, 1989, vol. 87 (9), pp. 53–64.
- Davies D. *Production technology Manual, G11PT*. Edinburgh, Institute of Petroleum Engineering, 2017. 254 p.
- Allen T., Roberts A. *Production operations*. 4th ed. Tulsa, OGCI, 1994. 438 p.
- Economides M., Hill A.D., Ehlig-Economides C. *Petroleum production systems*. New Jersey, Prentice Hall, 1993. 311 p.
- Knyazev D.A. Raschet debita pri osvoenii skvazhin posle MGRP s pomoshchyu ustanovki GNKT [Calculation of flow rate during well completion after hydraulic fracturing using a coiled tubing installation]. *Problemi razrabotki mestorozhdeniy uglevodorodnykh i rudnykh poleznykh iskopaemykh. Materialy X Vserossiyskoy nauchno-tehnicheskoy konferentsii* [Problems of development of hydrocarbon and ore mineral deposits. Materials of X All-Russian scientific conference]. Perm, 2426 October 2017. pp. 102–105.
- Istomin V.A., Izyumchenko D.V. Problemy razrabotki gazovykh, gazokondensatnykh i neftegazokondensatnykh mestorozhdeniy [Problems of developing gas, gascondensate and oil fields]. *Vesti gazovoy nauki*, 2015, no. 3, pp. 74–77.
- Rebrikov A.A. Otsenka koeffitsientov filtratsionnogo soprotivleniya gorizontalnykh skvazhin po rezul'tatam issledovaniya nesovershennykh vertikalnykh skvazhin [Assessment of filtration resistance coefficients of horizontal wells based on the results of a study of imperfect vertical wells]. *Tekhnologii nef'ti i gaza*, 2009, no. 4 (63), pp. 41–46.
- Spivak K.S., Telkov V.P. Sovremennye varianty zakanchivaniya gorizontalnykh skvazhin, napravlennye na effektivnyy kontrol pritoka k stvolu skvazhiny [Modern options for completing horizontal wells aimed at effective control of inflow to the well]. *Znaniya. Opyt. Innovatsii. VII Otkrytaya nauchno-tehnicheskaya konferentsiya molodykh spetsialistov i molodykh rabotnikov* [Knowledge. Experience. Innovation. VII Open scientific and technical conference of young specialists and young workers]. As-trakhan, 2017. pp. 23–25.
- Krotov P.S. *Obosnovanie i sovershenstvovanie skhemy vskrytiya senomanskikh gazovykh zalezhey skvazhinami s gorizontalnym okonchaniem*. Avtoreferat Dis. kand. nauk [Justification and improvement of the scheme for opening the Cenomanian gas deposits by wells with horizontal endings. Cand. Diss. Abstract]. Tumen, 2008. 148 p.
- Chuprov I.F., Kaneva E.A. Pritok k sisteme gorizontalnykh skvazhin v odnorodnom plaste [Inflow to a system of horizontal wells in a homogeneous formation]. *Inzhener-Neftyanik*, 2011, no. 1, pp. 16–23.
- Chyzhov I.V., Kustyshev D.A., Semenov V.V. Razrabotka obvodnennoy gazokondensatnoy zalezhy gorizontalnymi skvazhinami [Development of flooded gas condensate reservoir with horizontal wells]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Neft i gaz*, 2010, no. 5, pp. 71–74.
- Ibelegbu Ch. Productivity index in horizontal wells. *Journal of Scientific & Industrial Research*, 2004, no. 63, pp. 979–984.

14. Al-Otaibi A.M., Ozkan O. E. Interpretation of Skin Effect from pressure transient test in horizontal wells. *Researchgate.net*, 2005, Available at: https://www.researchgate.net/publication/266668789_Interpretation_of_Skin_Effect_from_Pressure_Transient_Tests_in_Horizontal_Wells (accessed 25.11.2019).
15. Sarvarov A.R., Litvin R.R., Vladimirov I.V., Tufakova O.S., Kazakova T.G. Vliyaniye raspolozheniya stvola gorizontальной skvazhiny na koefitsient izvlecheniya nefi i plotnost setki skvazhin [Influence of horizontal well location on oil recovery coefficient and density of the grid of wells]. *Geologiya, Geofizika i Razrabotka neftyanykh i gazovykh mestorozhdeniy*, 2008, vol. 12, pp. 61–63.
16. Joshi S.D. *Horizontal well technology*. Tulsa, PenWell Publ. company, 1991. 549 p.
17. Joshi S. D. A review of horizontal well and drainhole technology. *Society of Petroleum Engineers*, 1987, no. 16868, pp. 56–64.
18. Van der Vlis A.C., Duns H., Luque R.F. Increasing well productivity in tight chalk reservoir. *X World Petroleum Congress*. Bucharest, Romania, 1979. pp. 71–78.
19. OOO «LUKOIL-Inzhiniring» «KogalymNIPIneft» v g. Tumeni. *Dopolnenie k tekhnologicheskoy skheme razrabotki mestorozhdeniya* [Addition to the technological scheme of field development]. Tumen, LUKOIL-Inzhiniring Publ., 2017. 66 p.
20. Belozherov V.B. The influence of facies heterogeneity of terrigenous reservoirs on the development of hydrocarbon deposits. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2001, vol. 319, no. 1, pp. 123–126. In Rus.
21. Borodkin V.N., Kurchikov A.R. Materialy k utochneniyu stratigraficheskoy skhemy berrias-nizhneaptskikh otlozheniy Zapadnoy Sibiri [Materials for refinement of the stratigraphic scheme of the Berrias-Lower Aptian deposits of Western Siberia]. *Nauchniy zhurnal geologiya i geofizika*, 2010, vol. 51, no. 12, pp. 1631–1639.

Received: 19 March 2020.

Information about the authors

Sardorbek U. Bergenov, postgraduate student, National Research Tomsk Polytechnic University.

Oksana S. Chernova, Dr. Sc., leading expert, National Research Tomsk Polytechnic University.

Maxim G. Zipir, head of department «Development and exploitation of oil and gas fields», LLC «LUKOIL-Western Siberia.

УДК 551.734 (234.853)

ЛОХКОВСКИЕ ОТЛОЖЕНИЯ ЗАПАДНОГО СКЛОНА ЮЖНОГО УРАЛА, ИХ РАСЧЛЕНЕНИЕ И ГЛОБАЛЬНАЯ КОРРЕЛЯЦИЯ НА ОСНОВЕ КОНОДОНТОВОЙ ФАУНЫ

Мавринская Татьяна Михайловна¹,
stpal@ufaras.ru

Артюшкова Ольга Викторовна¹,
stpal@ufaras.ru

¹ Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук,
Россия, 450077, г. Уфа, ул. Карла Маркса, 16/2.

Актуальность. На сегодняшний день в числе приоритетных задач в глобальном плане является разработка стандартной конодонтовой шкалы для лохковского и пражского ярусов нижнего девона. В соответствии с этим в различных регионах мира активно ведется изучение конодонтовой фауны в нижнедевонских отложениях.

Цель настоящих исследований – выявление закономерностей распространения конодонтов в лохковских отложениях западного склона Южного Урала для создания региональной конодонтовой шкалы.

Методы. Лохковский ярус в карбонатных разрезах западного склона Южного Урала имеет двухчленное деление, отвечающее региональным подразделениям – сиякскому и шерлубайскому горизонтам. Проведено полевое палеонтологическое изучение разрезов нижнего девона в широтном течении р. Белой, выше д. Миндигулово. Пробы отбирались детально с интервалом 15–20 см. Вес проб составлял 1–2 кг. В лабораторных условиях известняки подвергались дезинтеграции в слабом 5–8 % растворе муравьиной кислоты. Нерастворимый остаток просматривался под бинокулярным микроскопом с целью выявления конодонтов. Выполнялись видовые определения и анализ выделенных конодонтов.

Результаты. Многочисленные конодонты обнаружены в шерлубайском горизонте в разрезе Миндигулово. Они представлены космополитными видами, которые позволили создать региональную биозональную конодонтовую шкалу для западного склона Южного Урала. Выделено семь конодонтовых зон: *L. ottoalpha*, *A. transitans*, *L. eleanorae*, *A. trigonicus*, *A. kutscheri*, *Mas. pandora beta*, *Ped. gilberti*. Разработанная конодонтовая шкала эквивалентна другим шкалам при-Гондванских регионов, что дает возможность напрямую выполнять глобальную корреляцию. Полученные в процессе исследований данные позволяют принять точку зрения о трехчленном делении лохковского яруса. В соответствии с этим шерлубайский горизонт равен объему «среднего» и «верхнего» подъярусов.

Ключевые слова:

Южный Урал, биостратиграфия, нижний девон, лохковский ярус, шерлубайский горизонт, конодонтовая зональность, корреляция.

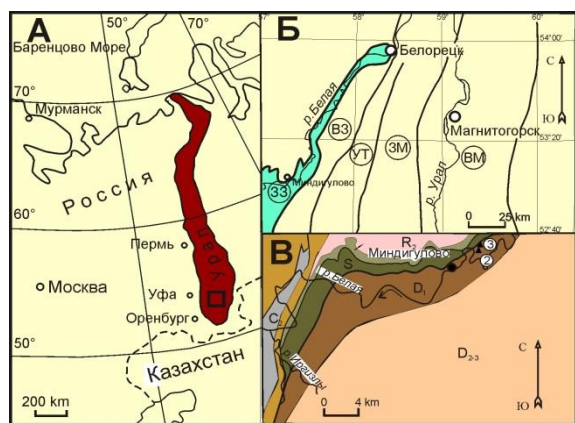
Введение

Нижнедевонские отложения на Южном Урале развиты неравномерно. На восточном склоне их распространение ограничено. Они не образуют представительных разрезов. В основном это отдельные выходы преимущественно эмских отложений [1–4].

На западном склоне Южного Урала они имеют более широкое развитие и представлены практически в полном объеме. Наиболее полные разрезы, на основе которых строилась стратиграфия, находятся в основном в Западно-Зилаирской зоне (рис. 1, Б).

Впервые они были выявлены в XIX столетии Ф.Н. Чернышевым [6]. С 30-х гг. XX столетия начались планомерные региональные геологические работы, в процессе которых выполнялись стратиграфические исследования. Наиболее детальное изучение образований нижнего девона проведено С.Н. Краузе, В.А. Масловым [7], А.П. Тяжевой [8]. На основе монографического изучения брахиопод и кораллов А.П. Тяжевой, Р.А. Жаворонковой, А.А. Гарифуллиной [9] было выполнено биостратиграфическое расчленение нижнедевонских отложений с выделением региональных стратиграфических подразделений. Лохковский ярус разделен на два горизонта – сиякский и шерлубайский (рис. 2). Стратотипы их располагаются

в бассейне р. Иргизлы, левого притока р. Белой. Эти горизонты вошли в Схему стратиграфии девона Урала [10]. В настоящее время ведущую роль в стратиграфических исследованиях играют конодонты. Без малого за 100 лет эта группа доказала свою эффективность при корреляции разнофациальных толщ. На Южном Урале степень изученности девонского разреза по конодонтам не равноценна для разных стратиграфических интервалов. Региональная конодонтовая шкала разработана только для верхнего и частично для среднего девона [11, 12]. Она полностью эквивалентна глобальной конодонтовой зональности [13, 14]. Что касается проблемы биостратиграфического расчленения нижнедевонских отложений западного склона на конодонтовой основе, долгое время сведения о находках конодонтов были разрозненными. Имеющиеся публикации по Южному Уралу касаются отдельных редких данных по конодонтам [15]. Основное внимание уделялось исследованию разрезов пограничного интервала пражского–эмского ярусов. Поскольку горизонты лохковского яруса очень хорошо охарактеризованы брахиоподами и кораллами [9], корреляция по ним с разрезами восточного склона Среднего Урала и другими регионами считалась достаточной.



□ Изучаемый участок

Рис. 1. А) Местоположение района исследований; Б) схема структурно-формационного районирования палеозойских отложений Южного Урала (фрагмент Леенда, 1998). Структурно-формационные зоны отмечены заглавными буквами в кружках: 33 – Западно-Зилаирская; B3 – Восточно-Зилаирская; UP – Уралтауская; 3M – Западно-Магнитогорская; В) фрагмент геологической карты по материалам В.А. Шефера и др., 2001 (рукоп.) и Ю.Г. Князева и др., 2008 (рукоп.) с расположением изученных обнажений № 2 и 3 в разрезе Миндигулово. Заимствовано из [5]

Fig. 1. А) Location maps of the studied area; Б) scheme of structural zoning of the Urals (fragment from Legend 1998). Structural zones are marked with capital letters in circles: 33 – West-Zilair Zone, B3 – East-Zilair Zone, UP – Uraltau Zone, 3M – West-Magnitogorsk Zone; В) geological map fragment of the area under study according to V.A. Shefer et al. 2001 (unpublished) and Yu.G. Knyazev et al. 2008 (unpublished) with marked location of outcrops no. 2 and 3 in Mindigulovo section. Adopted from [5]

Однако в настоящее время при датировании и расчленении палеозойских отложений, и девонских в особенности, использование конодонтовой фауны является обязательным. В задачах по актуализации схемы стратиграфии девона разработка стандартной конодонтовой шкалы для лохковского и пражского ярусов выступает на передний план. Поэтому изучение конодонтов нижнего девона в различных регионах остается в числе первостепенных вопросов биоистратиграфии. Исследования в этом направлении активно ведутся последние 20 лет на разрезах в Испанских Пиренеях, Карнийских Альпах, Баррандиене, Подолии, Южном Тянь-Шане, Северной Америке в штате Невада.

К истории представлений о конодонтовой зональности лохковского яруса нижнего девона. Стратотип лохковского яруса находится в разрезе Клонк в Баррандиене. Традиционно лохковский ярус подразделялся на два подъяруса. Первая стандартная конодонтовая шкала для лохкова была основана на зональности, разработанной по разрезам Североамериканских Кордильер [16, 17]. В нижнем лохкове были приняты зоны hesperius и eurekaensis. В составе верхнего лохкова выделены зоны delta и pesavis (рис. 2). Однако использование этой шкалы для глобальной корреляции на практике было крайне затруднено по причине

ограничения распространения большинства видов-индексов в конкретных регионах.

В последние десятилетия накоплен большой фактический материал по биоистратиграфии нижнего девона в разных регионах мира. В свете новых данных в шкале нижнего лохкова только вид-индекс одноименной зоны hesperius может рассматриваться как глобальный маркер. Что касается зоны eurekaensis, то ее не принимают во многих регионах, так как зональный таксон имеет ограниченное географическое распространение [18–20]. Предложенная взамен нее зона postwoschmidti [13] также не имеет глобального значения из-за варьирующего диапазона распространения вида-индекса в разных регионах [18–20]. До настоящего времени создание конодонтовой зональности для нижнего лохкова, позволяющей выполнять межрегиональные корреляции, остается проблемой из-за эндемичности нижнелохковской конодонтовой фауны [17–21].

Иначе обстоит дело с биоистратиграфическим расчленением верхнелохковского подъяруса. В нижней зоне delta верхнего лохкова (по шкале [16, 17]) во многих регионах отмечается радиация конодонтовой фауны. Это очень выразительное событие в лохковском веке. За короткий промежуток времени появляются и развиваются многочисленные виды новых космополитных родов: *Lanea*, *Ancyrodelloides* и *Flajsella*, и уже в следующей зоне pesavis верхнего лохкова (по шкале [16, 17]) вымирают полностью. По этой причине лохковский ярус J.I. Valenzuela-Ríos предложил разделить на три подразделения и перевести часть верхнего лохкова в объем зоны delta в среднелохковский подъярус [22]. По результатам многолетнего изучения конодонтов из разрезов Пиреней и Невады предложено более дробное расчленение отложений верхнелохковского подъяруса. Вместо зоны delta выделены четыре зоны, основанные на первых появлениях видов родов *Lanea* и *Ancyrodelloides* (рис. 2): *L. omoalpha*, *A. transitans*, *L. eleanorae* и *A. trigonicus*. Верхнюю зону верхнего лохкова Ped. pesavis предложено упразднить вследствие неясности стратиграфического положения вида-индекса *Pedavis pesavis* (Bischoff & Sannemann), так как ранее к этому таксону относились многие другие виды *Pedavis*, в настоящее время имеющие другие названия и уточненный диапазон распространения. Взамен нее выделили две новые зоны – зону Mas. pandora beta с зональным видом *Masaraella pandora morphotype beta* (Murphy, Matti & Walliser) и зону Ped. gilberti с видом-индексом *Pedavis gilberti* Valenzuela-Ríos [23–25] (рис. 2).

В настоящее время предложение J.I. Valenzuela-Ríos и M.A. Murphy [23] о трехчленном делении лохковского яруса активно обсуждается. Нижний подъярус пока остается в прежнем объеме. Средний подъярус соответствует объему конодонтовых зон *L. omoalpha*, *A. transitans*, *L. eleanorae* и *A. trigonicus*, и верхний подъярус – объему зон Mas. pandora beta и Ped. gilberti. Основание верхнего лохкова определяется по полному исчезновению «среднелохковских» родов *Lanea*, *Ancyrodelloides* и появлению зонального вида *Masaraella pandora morphotype beta* (рис. 2).

Подобная зональность, помимо упомянутых Пиреней и Невады, установлена в стратотипической местности лохковского и пражского ярусов в Баррандиене, а также в Карнийских Альпах и в Сардинии (рис. 2) [19, 25–27]. Несмотря на убедительный фактический материал, предложение о разделении лох-

кова на три подъяруса пребывает в стадии обсуждения и официально пока не одобрено Международной девонской подкомиссией. Однако новая конодонтовая зональность и деление лохковского яруса на три подъяруса принимается многими специалистами в качестве конодонтового зонального стандарта.

Ярус	Отдел	Прежняя стандартная конодонтовая шкала (Klapper, 1977)	Новая стандартная конодонтовая шкала (Becker et al. 2012)	Невада и Пиренеи (Murphy & Valenzuela-Rios, 1999)	Пражская синформа (Slavik 2004, Slavik et al. 2012)	Центральные Пиренеи и Пражская синформа (Valenzuela-Rios et al. 2015)	Западный склон Южного Урала		
							Региональные горизонты	Кондонтовые зоны	
Правский		sulcatus	irregularis	irregularis-kindlei	steinachensis beta-brunsvicensis	В данной работе подразделения этого интервала не рассматривались	Куламатский	irregularis	
									Лохковский
delta	средний	pandora beta	pandora beta-gilberti	pandora beta-gilberti	pandora beta-gilberti	pandora beta-gilberti	pandora beta		
								trigoncus	
eleanorae	eleanora-trigoncus	transitans-trigoncus	transitans-trigoncus	eleanora					
					transitans	transitans-eleanorae	boucoti-transitans	В данной работе подразделения этого интервала не рассматривались	
omoalpha	omoalpha-transitans	eoeleanorae-boucoti	carlsi-eoeleanorae	omoalpha					
					нижний	eurekaensis	postwoschmidti	eurekaensis	
hesperius	hesperius	hesperius	hesperius-optima						

Рис. 2. Сопоставление конодонтовых зональных шкал лохковского и пражского ярусов различных регионов мира со шкалой, разработанной для западного склона Южного Урала. Заимствовано из [5] с дополнениями

Fig. 2. Correlation of the Lochkovian–Prague conodont zonations of different regions of the world with that developed for the western slope of the South Urals. Adopted from [5] with additions

В лаборатории стратиграфии палеозоя ИГ УФИЦ РАН целенаправленное изучение конодонтов из отложений нижнего девона началось в 2010 г. Объектами наших исследований были стратотипические разрезы сиякского и шерлубайского горизонтов лохковского яруса и куламатского горизонта пражского яруса нижнего девона, а также разрезы, расположенные в широтном течении р. Белая. Пробы по разрезам отбирались с интервалом 15–20 см, из массивных органогенных известняков через 1–3 м. Вес проб составлял 1–2 кг. В лабораторных условиях известняки подвергались дезинтеграции в 5–8 % растворе муравьиной кислоты. Нерастворимый остаток просматривали под бинокулярным микроскопом.

Нашими исследованиями установлено, что типовые разрезы региональных стратонтов по рр. Иргизлы и Сияк, представленные массивными рифогенными известняками, неблагоприятны для решения поставленных задач. В них встречены очень редкие неинформативные конодонты. Большой интерес представляют разрезы слоистых известняков, расположенные в широтном течении р. Белой.

Наиболее значимый на сегодняшний день разрез с конодонтами нижнего девона выявлен на правом берегу р. Белой выше д. Миндигулово. Разрез представляет собой несколько разноудаленных изолированных обнажений. Отложения сиякского горизонта пока достоверно не установлены. Конодонты были обнаружены в обнажениях № 2 и 3 шерлубайского и куламатского горизонтов.

Данная работа фокусируется на конодонтовой характеристике шерлубайского горизонта лохковского яруса и пограничных лохковского/пражских отложений (шерлубайский/куламатский горизонты) в разрезе у д. Миндигулово. Здесь в процессе исследований установлена конодонтовая последовательность, которая обеспечивает отличную основу для детального расчленения данных образований и достоверной региональной и глобальной корреляции. Первые результаты изучения лохковских отложений Южного Урала были опубликованы в [5, 28]. В. Mottequin, L. Slavik, P. Königshof [29. С. 371] было отмечено поразительное сходство южноуральского материала с

данными по конодонтам лохковского яруса в европейских и североамериканских регионах. Подчеркнута важность проведенных исследований как вклад в изучение конодонтовой фауны в лохковских и пограничных лохковско-пражских отложениях и создание стандартной конодонтовой зональности для лохковского яруса

Описание лохковских отложений в разрезе Миндигулово

Разрез представляет собой несколько разрозненных скальных выходов карбонатных пород, расположенных в крутой петлевидной излучине р. Белой на

ее правом берегу в 1,5 и в 3,0 км выше деревни. В лохковской последовательности в разрезе Миндигулово с уверенностью установлены образования шерлубайского горизонта, вскрытые в скальных обнажениях № 2 (обнажения разреза Миндигулово с номерами 2 и 3 приведены в публикации Т.М. Мавринская, О.В. Артюшкова [28]) и № 3 в 3 км выше по течению от д. Миндигулово (рис. 1, В).

Обнажение № 2 – находится в основании склона правого берега р. Белой у уреза воды (рис. 3).

В его нижней части (8,0 м мощности) отмечается практически ненарушенное залегание пород (рис. 4).



Рис. 3. Общий вид разреза Миндигулово в 3 км выше деревни. Выходы отложений лохковского яруса (шерлубайский горизонт) в обнажении № 2 и пограничного лохковско-пражского интервала (шерлубайский / кулаватский горизонты) – обнажение № 3

Fig. 3. General view of Mindigulovo section on the right bank of the Belaya River 3 km upstream the village. Outcrops of the Lochkovian stage: no. 2 – Sherlubay Horizon and Lochkovian-Pragian boundary interval (Sherlubay and Kulamat Horizons) – no. 3



Рис. 4. Разрез отложений шерлубайского горизонта. Обнажение № 2

Fig. 4. Mindigulovo section. Outcrop no. 2 in lower part of the slope

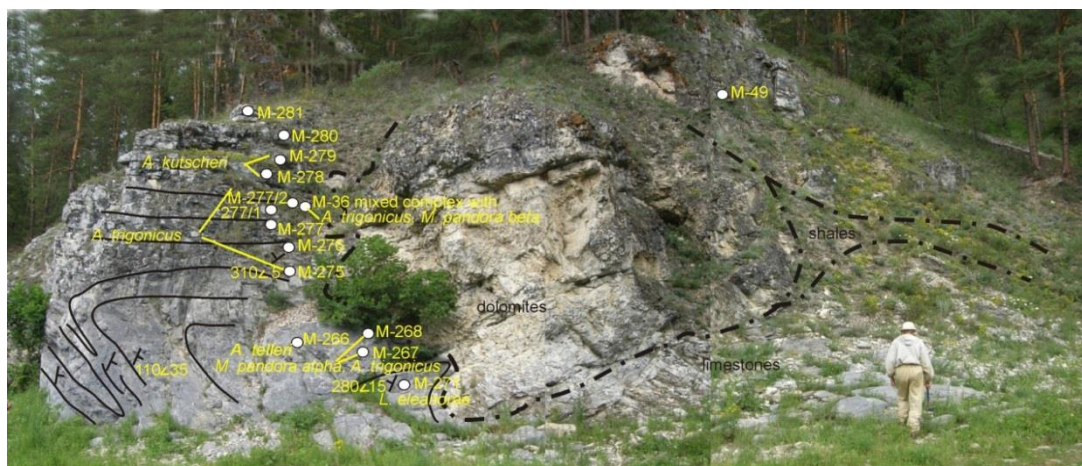


Рис. 5. Разрез Миндигулово. Верхняя часть обнажения № 2. Рисунок заимствован из [28]

Fig. 5. Mindigulovo section. Upper part of the outcrop no. 2. The figure was adopted from [28]

В верхней части выхода породы дислоцированы. Они смяты в различные складки, осложнены мелкими тектоническими нарушениями (рис. 5). Поэтому мощность этой части обнажения дана в грубом приближении и оценивается примерно 11–12 м.

Последовательность напластования установлена по фауне конодонтов.

В обнажении снизу вверх вскрыты:

1. Черные глинистые известняки с прослоями глинистых сланцев с остатками телодонтов, тентакулитов, рыб, конодонтов, мощностью 2 м. Конодонты многочисленные, в интервале 0,0–1,2 м встречены *Lanea omoalpha* Murphy & Valenzuela-Rios, *Flajsella schulzey* (Bardashev) (рис. 6), позволяющие определить стратиграфическое положение вмещающих пород как лохковский ярус, конодонтовая зона *L. omoalpha*. В вышележащих 0,8 м (начиная с обр. М-448) в конодонтовых ассоциациях появляется *Ancyrodelloides transitans* (Bischoff & Sannemann), зональный вид следующей одноименной зоны «среднего» лохкова (рис. 6).
2. Переслаивание серых микрокомковатых известняков и известняков светло-серых, почти белых, афанитовых. Мощность пачки 6 м. В данном интервале выявлены конодонты *Ancyrodelloides transitans* (Bischoff & Sannemann), *Lanea eleanora* (Lane & Ormiston), *Lanea omoalpha* Murphy & Valenzuela-Rios, *Flajsella schulzey* (Bardashev), *F. stygia* (Flajs). На основании присутствия вида *Lanea eleanora* пачка соотносена с зоной *L. eleanora* «среднего» лохкова (рис. 6).
3. Темно-серые тонкоплитчатые известняки с прослоями глинистых сланцев мощностью около 8 м. Породы осложнены различными пликативными и мелкими дизъюнктивными нарушениями. Здесь обнаружены обильные конодонты *Ancyrodelloides trigonicus* (Bischoff & Sannemann), *Lanea telleri* (Schulze), *Masaraella pandora* morphotype *alpha* (Murphy, Matti & Walliser), определяющие возраст данной пачки как «средний» лохков, зона *A. trigonicus*. В двух метрах ниже кровли этой пачки (обр. М-278, М-279, М-36) в комплексах

появляется *Ancyrodelloides kutscheri* (Bischoff & Sannemann), на основании которого мы соотносим эту часть интервала с зоной *A. kutscheri* «среднего» лохкова.

4. Светло-серые доломитизированные известняки плотные со стилолитовыми швами, раскливажированные, с прослоями органогенных известняков. Мощность 3 м. В них найдены конодонты: *Masaraella* cf. *pandora* morphotype *beta* (Murphy, Matti & Walliser) (рис. 9, фиг. 16, 17), вид-индекс нижней конодонтовой зоны «верхнего» лохкова *Mas. pandora beta*, *Caudicriodus angustoides alcoeae* (Carls), *Pandorinellina exigua philipi* (Klapper) (рис. 6).

В обнажении № 3, находящемся гипсометрически выше в мощном скальном выходе, вскрыты пограничные отложения лохковского и пражского ярусов нижнего девона (шерлубайского и куламатского горизонтов) (рис. 7). Отложения шерлубайского горизонта обнажены в нижней части скалы.

Они представлены глинистыми темно-серыми биокластовыми известняками. В комплексах конодонтов из этого интервала присутствуют *Caudicriodus* cf. *angustoides alcoeae* (Carls), *Masaraella pandora* cf. morphotype *zeta* (Murphy, Matti & Walliser), *Pandorinellina exigua philipi* (Klapper), *Pedavis gilberti* Valenzuela-Rios. *Ped. gilberti* – зональный вид зоны *gilberti*, верхней зоны «верхнего» лохкова.

Плоскость кровли верхнедохковских известняков напоминает поверхность твердого дна: неровная, покрыта лимонитизированной глинистой коркой, с многочисленными остатками хорошо препарированной раковинной и криноидной фауны с преобладанием последней. В нерастворимом остатке присутствуют лимонит и гематит. В образце М-40а, взятом в кровле этих известняков, обнаружен вид *Eognathodus irregularis* Druce, являющийся видом-индексом нижней зоны пражского яруса [13, 30].

На известняках лежит линзовидный слой глинистых сланцев протяженностью 7 м (рис. 8), смятых в мелкие дисгармоничные складки. В основании линзы сланцы раздроблены до трухи и имеют зеленоватый

оттенок. Сланцы сильно ожежены. Вверх по разрезу цвет сланцев меняется на черный. Внутри сланцев, в 0,05 м выше их подошвы, наблюдаются стяжения известняков размером 0,15–0,20×0,5 м, в которых встречены верхнелохковские конодонты *Caudicriodus* cf. *angustoides alcoleae* (Carls), *Pedavis* aff. *gilberti* Valenzuela-Rios. Мощность линзы 0,5–0,7 м.

Непосредственно над черными сланцами лежит слой темно-серых плитчатых известняков мощностью 0,4 м с одиночными конодонтами *Eognathodus* sp., *Pandorinellina miae* (Bultynck), *Pand.* cf. *optima postoptima* Farrell (образец 02456), характерными для нижней части пражского яруса (рис. 6).

Появление *Eognathodus irregularis* в образце М-40а с учетом находок ряда морфотипов вида *Masaraella pandora* в подстилающих слоях (образцы 02440–02451) дают нам возможность провести лохковско-пражскую биостратиграфическую границу на этом уровне.

Выше по разрезу залегает мощная толща светло-серых доломитизированных известняков средне- и толстослоистых, с редкими остатками раковинной и криноидной фауны, часто перекристаллизованной. А.П. Тяжовой и др. [9] они были отнесены к куламатскому горизонту на основании находок брахиопод *Ivdelinia lahusei* (Tschernychev). В целом толща доломитизированных известняков хорошо обнажена в отдельных скальных уступах мощностью не менее 30 м. Конодонты редкие, комплексы бедные, состоящие из 2–4 видов, часто монотаксонные, содержащие только *Pandorinellina miae* (Bultynck). В отдельных образцах встречены раннепражские комплексы конодонтов: *Pandorinellina exigua philipi* (Klapper), *Pand.* cf. *optima postoptima* Farrell, *Eognathodus* cf. *irregularis* Murphy, *Caudicriodus steinachensis* (Al-Rawi) morphotype *eta* Klapper & Johnson, *Pelekysgnathus* cf. *serratus brunsviensis* Valenzuela-Rios, *Pel.* cf. *serratus serratus* Jentzsch.

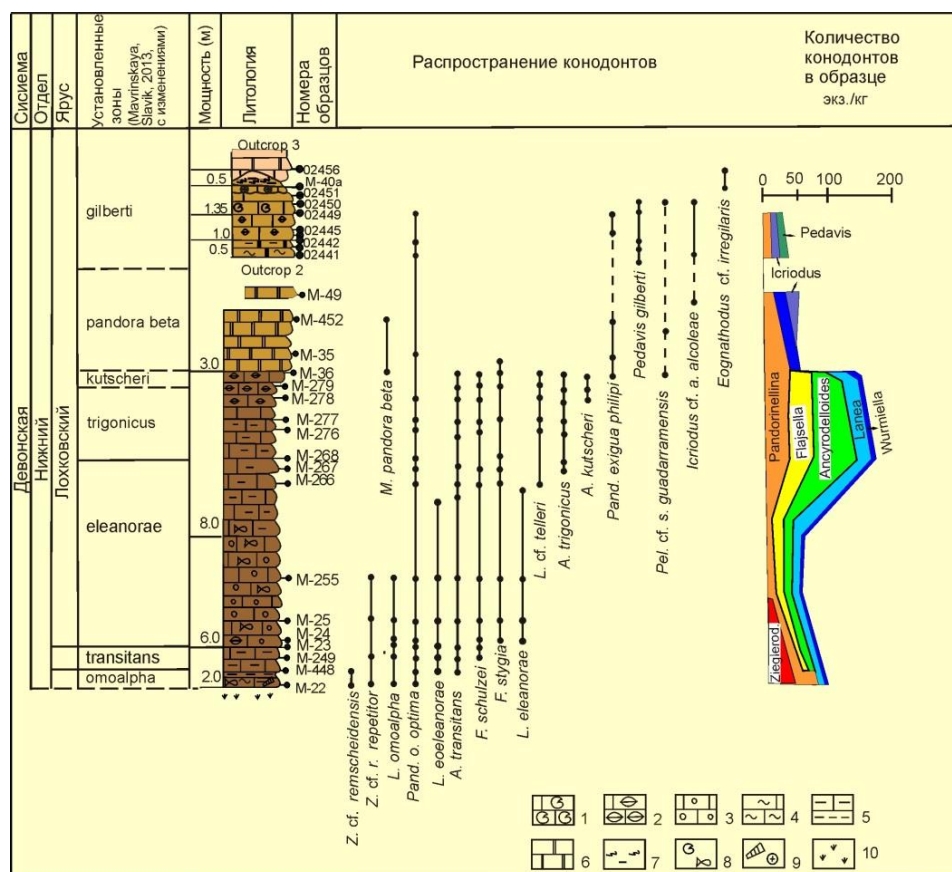


Рис. 6. Распространение конодонтов в разрезе Миндигулово в обнажениях № 2 и 3. Условные обозначения: 1 – органогенные известняки, 2 – биокластические известняки, 3 – микрокомковатые известняки, 4 – битуминозные известняки, 5 – глинистые известняки с прослоями глинистого сланца, 6 – доломиты, 7 – плейчатые глинистые сланцы, 8 – брахиоподы и рыбы, 9 – тентакулиты и криноидеи, 10 – задернованный интервал. Сокращения: A. – *Ancyrodelloides*, Am. – *Amydrotaxis*, E. – *Eognathodus*, F. – *Flajsella*, Icr. – *Icriodus*, L. – *Lanea*, Mas. – *Masaraella*, Pand. – *Pandorinellina*, Ped. – *Pedavis*, Pel. – *Pelekysgnathus*, Z. – *Zieglerodina*. Рисунок заимствован из [28], с изменениями и дополнениями

Fig. 6. Distribution of conodonts in Mindigulovo section in outcrop no. 2, 3. Legend: 1 – organogenic limestones, 2 – organogenic-detrital limestones, 3 – nodular limestones, 4 – bituminous limestones, 5 – clay limestone with interbeds of clay shale, 6 – dolomites, 7 – grass-covered interval, 8 – brachiopods and fish remains, 9 – tentaculites and crinoids, 10 – grass covered interval. Abbreviations: A. – *Ancyrodelloides*, Am. – *Amydrotaxis*, E. – *Eognathodus*, F. – *Flajsella*, Icr. – *Icriodus*, L. – *Lanea*, Mas. – *Masaraella*, Pand. – *Pandorinellina*, Ped. – *Pedavis*, Pel. – *Pelekysgnathus*, Z. – *Zieglerodina*. The figure was adopted from [28] with changes and additions



Рис. 7. Обнажение № 3. Пограничные лохковско-пражские отложения (шерлубайский/куламатский горизонты)
Fig. 7. Outcrop № 3. Lochkovian–Pragian boundary deposits (Sherlubay/Kulamat Horizons)



Рис. 8. Линзовидный слой глинистых сланцев в основании доломитизированных известняков куламатского горизонта
Fig. 8. Lenticular layer of shales at the base of dolomitic limestones of the Kulamat Horizon

Таким образом, впервые были получены конодонтовые характеристики шерлубайского горизонта лохковского яруса и охарактеризована конодонтами нижняя граница пражского яруса.

Биозональное расчленение лохковских отложений по конодонтовой фауне на примере разреза Миндигулово

Количество конодонтовых элементов в образованиях шерлубайского горизонта лохковского яруса в разрезе Миндигулово и их разнообразие изменчиво. Выделяются два интервала с существенно различающимися конодонтовыми ассоциациями. Наибольшее видовое разнообразие и обилие конодонтов установ-

лены в более глубоководных тонкослоистых мелкозернистых глинистых известняках в нижней части шерлубайского горизонта. Здесь отмечается таксономическая дивергенция. Появляются и развиваются таксоны новых родов: *Lanea*, *Ancyrodelloides* и *Flajsella*. Количество конодонтов достигает 200 экземпляров на 1 кг породы. В серых плотных известняках верхней части шерлубайского горизонта отмечается значительное сокращение количества и видового разнообразия конодонтов. В них полностью исчезают глубоководные роды: *Lanea*, *Ancyrodelloides*, *Flajsella*. Им на смену приходят таксоны семейства Icriodontidae, характерные для мелководных фаций. Количество конодонтов сокращается до 10–40 экз. на 1 кг породы.

В нижней части шерлубайского горизонта установлены пять конодонтовых зон:

1. Зона *L. omoalpha* (рис. 6). Нижняя граница зоны не установлена, потому что подстилающие породы не вскрыты. Зона выделена по наличию в конодонтовых ассоциациях вида-индекса *Lanea omoalpha* Murphy & Valenzuela-Rios (рис. 9, фиг. 1, 2). Также здесь выявлены *Pandorinellina optima optima* (Moskalenko), *Zieglerodina remscheidensis remscheidensis* (Ziegler), *Z. remscheidensis repetitor* (Carls & Gandl), переходные формы *Z. remscheidensis remscheidensis* (Ziegler) → *Masaraella pandora* (Murphy, Matti & Walliser). Вид-индекс составляет не более 10 % от всего количества таксонов в комплексе.
2. Зона *A. transitans* (рис. 6). Нижняя граница определяется по появлению вида-индекса *Ancyrodelloides transitans* (Bischoff & Sannemann) (рис. 9, фиг. 3, 4) верхняя – по появлению *Lanea eleanorae* (Lane & Ormiston). Помимо зонального вида, в выделенных комплексах содержатся *Ancyrodelloides asymmetricus* (Bischoff & Sannemann), *Flajsella schulzey* (Bardashev), *Kimognathus* cf. *delta* (Klapper & Murphy), *Kimognathus* sp., *Lanea eoleanorae* Murphy & Valenzuela-Rios, *L. omoalpha* Murphy & Valenzuela-Rios, *Pandorinellina optima optima* (Moskalenko), *Zieglerodina remscheidensis repetitor* (Carls & Gandl).
3. Зона *L. eleanorae* (рис. 6). Нижняя граница установлена по появлению вида-индекса этой зоны *Lanea eleanorae* (Lane & Ormiston) (рис. 9, фиг. 7, 8). В этом интервале появляется *Flajsella stygia* (Flajs), а также присутствуют транзитные виды из нижележащих слоев. Вид-индекс исчисляется единичными экземплярами.
4. Зона *A. trigonicus* (рис. 6). Нижняя граница зоны определена по появлению вида *Ancyrodelloides trigonicus* Bischoff & Sannemann (рис. 9, фиг. 9, 10). Конодонты обильные. Кроме вида-индекса в комплекс входят *A. cruzae* Valenzuela-Rios, *A. orcula* Wilson, *A. transitans* (Bischoff & Sannemann), *Flajsella stygia* (Flajs), *F. schulzey* (Bardashev), *Lanea telleri* (Schulze), *Masaraella pandora* morphotype *alpha* (Murphy, Matti & Walliser), *Pandorinellina optima optima* (Moskalenko). Вид-индекс составляет до 50 % от общего количества таксонов в комплексе.

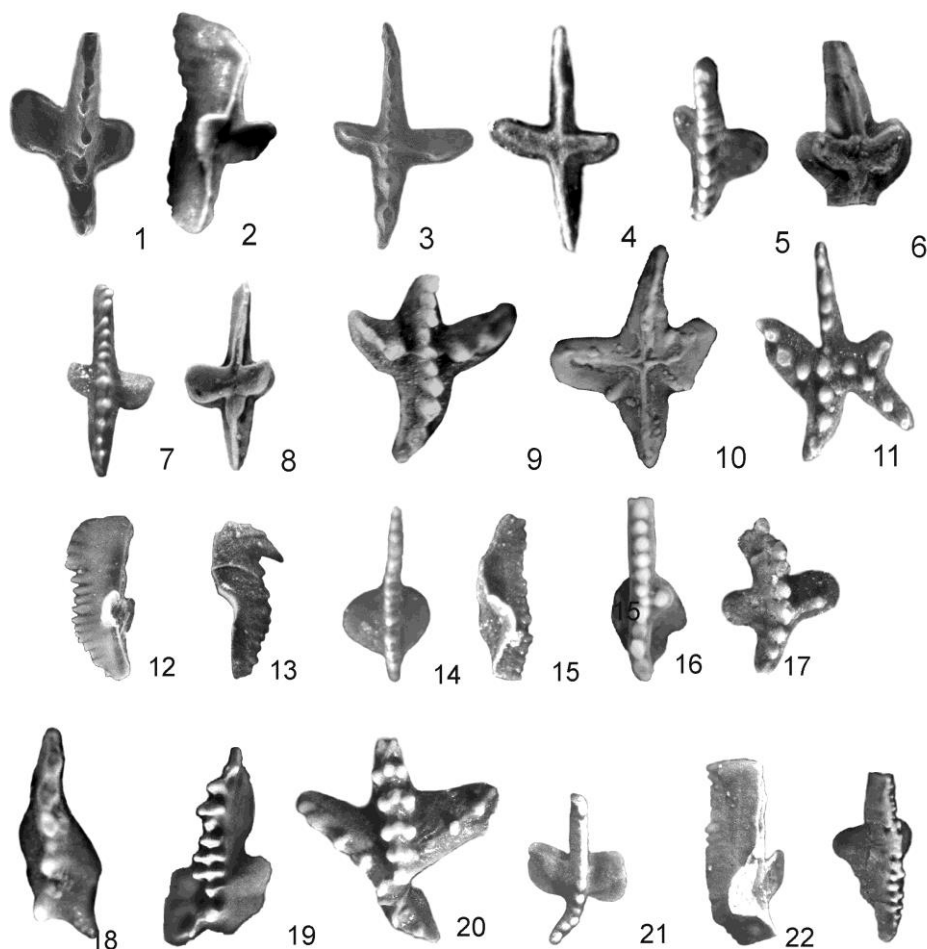


Рис. 9. Виды лохковских конодонтов из разреза Миндигулово. Все фигуры имеют увеличение $\times 32$. 1, 2 – *Lanea otoalpha* Murphy & Valenzuela-Rios, 1999: 1 – вид сверху, Pa-элемент, 2 – вид снизу, Pa-элемент, обр. M-28; 3, 4 – *Ancyrodelloides transitans* (Bischoff & Sannemann), 1958: 3 – вид сверху, Pa-элемент, 4 – вид снизу, Pa-элемент, обр. M-448; 5, 6 – *Lanea eleanorae* (Lane & Ormiston, 1979): 5 – вид сверху, Pa-элемент, 6 – вид снизу, Pa-элемент, обр. M-25; 7, 8 – *Lanea eoeleanorae* Murphy & Valenzuela-Rios, 1999: 7 – вид сверху, Pa-элемент, 8 – вид снизу, Pa-элемент, обр. M-28; 9, 10 – *Ancyrodelloides trigonicus* Bischoff & Sannemann, 1958: 9 – вид сверху, Pa-элемент, 10 – вид снизу, Pa-элемент, обр. M-268; 11 – *Ancyrodelloides kutscheri* Bischoff & Sannemann, 1958, вид сверху, Pa-элемент, обр. M-278; 12 – *Pandorinellina optima* (Moskalenko, 1966), вид сбоку, Pa-элемент, обр. 17-7; 13 – *Pandorinellina exigua philipi* (Klapper, 1969), вид сбоку, Pa-элемент, обр. M-49; 14, 15 – *Masaraella pandora morphotype alpha* (Murphy, Matti & Wallizer, 1981): 14 – вид сверху, Pa-элемент, 15 – вид сбоку, Pa-элемент, обр. M-268; 16, 17 – *Masaraella pandora morphotype beta* (Murphy, Matti & Wallizer, 1981): 16 – вид сверху, Pa-элемент, обр. M-36, 17 – вид сверху, Pa-элемент, обр. M-452; 18 – *Pelekysgnathus cf. guardarramensis* Valenzuela-Rios, 1994, вид сверху, обр. M-49; 19 – *Icriodus cf. angustoides alcoleae* Carls, 1969, вид сверху, I-элемент, обр. M-49; 20 – *Pedavis gilberti* Valenzuela-Rios, 1990, вид сверху, I-элемент, обр. 02441; 21, 22 – *Masaraella pandora morphotype zeta* (Murphy, Matti & Wallizer, 1981): 21 – вид сверху, Pa-элемент, обр. 02441, 22 – вид сбоку, Pa-элемент, обр. 02441; 23 – *Eognathodus cf. irregularis* Druce, 1971, вид сверху, Pa-элемент, обр. 02456

Fig. 9. Selected specimens of Lochkovian conodonts from the Mindigulovo section. All figures $\times 32$. 1, 2 – *Lanea otoalpha* Murphy & Valenzuela-Rios, 1999: 1 – upper view, Pa-element, 2 – lower view, Pa-element, sample M-28; 3, 4 – *Ancyrodelloides transitans* (Bischoff & Sannemann), 1958: 3 – upper view, Pa-element, 4 – lower view, Pa-element, sample 448; 5, 6 – *Lanea eleanorae* (Lane & Ormiston, 1979): 5 – upper view, Pa-element, 6 – lower view, Pa-element, sample M-25; 7, 8 – *Lanea eoeleanorae* Murphy & Valenzuela-Rios, 1999: 7 – upper view, Pa-element, 8 – lower view, Pa-element, sample M-28; 9, 10 – *Ancyrodelloides trigonicus* Bischoff & Sannemann, 1958: 9 – upper view, Pa-element, 10 – lower view, Pa-element, sample M-268; 11 – *Ancyrodelloides kutscheri* Bischoff & Sannemann, 1958, upper view, Pa-element, sample M-278; 12 – *Pandorinellina optima* (Moskalenko, 1966), lateral view, Pa-element, sample 17-7; 13 – *Pandorinellina exigua philipi* (Klapper, 1969), lateral view, Pa-element, sample M-49; 14, 15 – *Masaraella pandora morphotype alpha* (Murphy, Matti & Wallizer, 1981): 14 – upper view, Pa-element, 15 – lateral view, Pa-element, sample M-268; 16, 17 – *Masaraella pandora morphotype beta* (Murphy, Matti & Wallizer, 1981): 16 – upper view, Pa-element, sample M-36, 17 – upper view, Pa-element, sample M-452; 18 – *Pelekysgnathus cf. guardarramensis* Valenzuela-Rios, 1994, upper view, sample M-49; 19 – *Icriodus cf. angustoides alcoleae* Carls, 1969, upper view, I-element, sample M-49; 20 – *Pedavis gilberti* Valenzuela-Rios, 1990, upper view, I-element, sample 02441; 21, 22 *Masaraella pandora morphotype zeta* (Murphy, Matti & Wallizer, 1981): 21 – upper view, Pa-element, sample 02441, 22 – lateral view, Pa-element, sample 02441; 23 – *Eognathodus cf. irregularis* Druce, 1971, upper view, Pa-element, sample 02456

5. Зона *A. kutscheri* (рис. 6). Нижняя граница зоны устанавливается по появлению вида-индекса *Ancyrodelloides kutscheri* Bischoff & Sannemann (рис. 9, фиг. 11), верхняя – по появлению *Masaraella pandora morphotype beta* (Murphy, Matti & Walliser). В ассоциациях конодонтов присутствуют также *A. transitans* (Bischoff & Sannemann), *A. trigonicus* Bischoff & Sannemann, *Flajsella stygia* (Flajs), *F. schulzey* (Bardashev). В кровле интервала встречены «*Ozarkodina*» aff. *paucidentata* (Murphy & Matti), *Pelekysgnathus quadarramensis* Valenzuela-Rios, *Flajsella steptostygia* Valenzuela-Rios & Murphy.

При расчленении шерлубайского горизонта для его нижней части использована последовательность конодонтов, установленная на основе эволюционного развития линий *Lanea* и *Ancyrodelloides*. Биохронологическая интерпретация распространения этих таксонов полностью соответствует глобальной конодонтовой зональности [13] (рис. 2).

В филогенетической последовательности видов родов *Lanea* и *Ancyrodelloides* отмечается общая тенденция к увеличению платформенных лопастей и сужению базальной полости в Pa-элементах у каждого последующего вида [30, 31] (рис. 10).

Система	Отдел	Ярус	Региональные конодонтовые зоны
Девонская	Нижний	Пражский	irregularis
			gilberti
			pandora morph. beta
			kutscheri
			trigonicus
			eleanorae
			transitans
			omoalpha
			?
			зоны не установлены

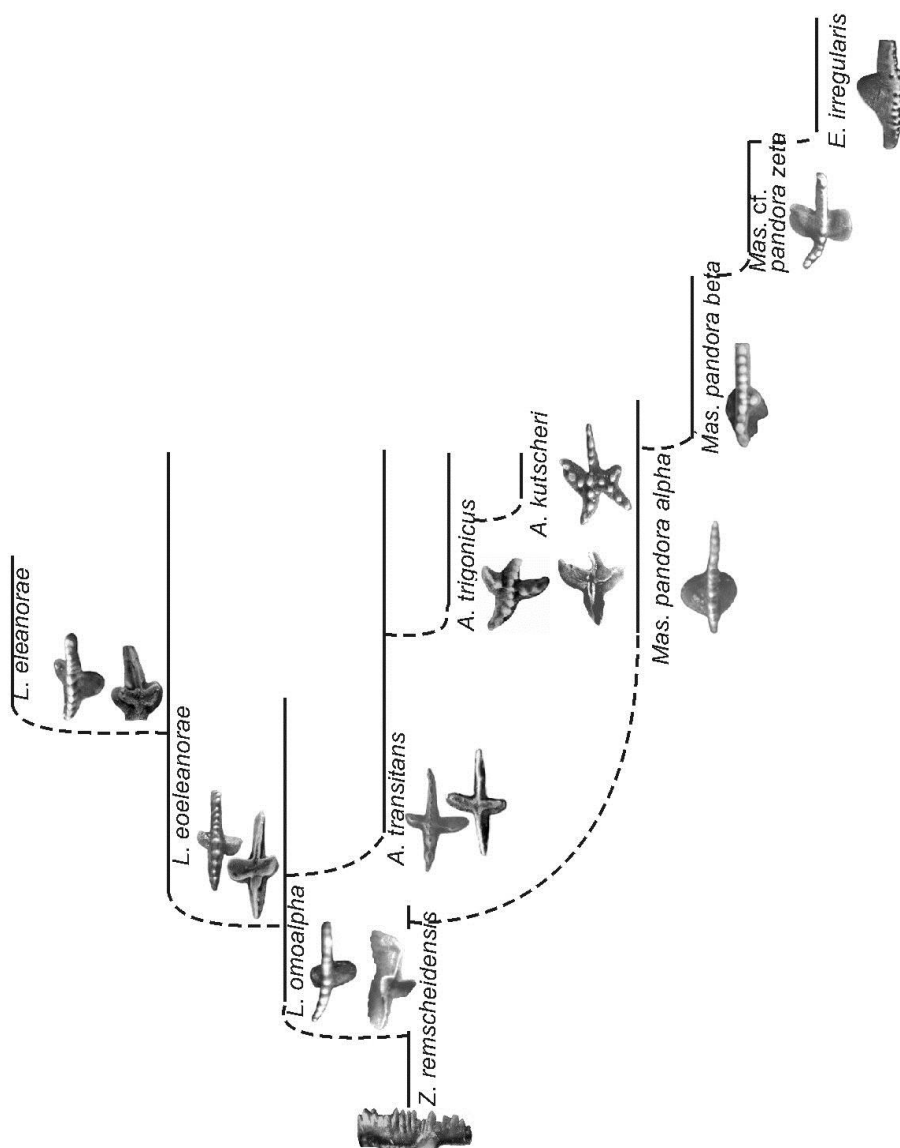


Рис. 10. Филогенетическая последовательность таксонов *Ancyrodelloides*, *Lanea*, *Masaraella* (в соответствии со схемами эволюции [24, 29, 32]). Пример сокращений – на рис. 6. Рисунок заимствован из [28] с изменениями
 Fig. 10. Phylogenetic sequence of *Ancyrodelloides*, *Lanea*, *Masaraella* taxa (in accordance with the schemes of evolution [24, 29, 32]). Explanations of the abbreviations are given in Fig. 6. Figure was adopted from [28] with changes

В верхней части шерлубайского горизонта после тотального исчезновения большинства стратиграфически значимых родов *Lanea*, *Ancyrodelloides*, *Flajssella* отмечается практически полное обновление конодонтового комплекса. Здесь выделены следующие зоны:

1. Зона *Mas. pandora* morphotype beta (рис. 6). Вид-индекс *Masaraella pandora* morphotype beta (Murphy, Matti & Walliser) (рис. 9 фиг. 16, 17) встречен в одной пробе (обр. М-452). Характерными таксонами в составе комплексов в данном интервале являются *Amydrotaxis* cf. *johnsoni* (Klapper), *Caudicriodus angustoides alcoleae* (Carls), *Masaraella* cf. *pandora* morphotype pi (Murphy & Matti), *Pandorinellina exigua philipi* (Klapper), *Pand. kyliae* Farrell, *Pand. optima optima* (Moskalenko), *Pand. cf. optima postoptima* (Farrell).
2. Зона *Ped. gilberti* (рис. 6), завершающая собой лохковский ярус, выделяется в обнажении № 3 в верхах шерлубайского горизонта. Определяется по присутствию в конодонтовых комплексах зонального вида *Pedavis gilberti* Valenzuela-Rios (рис. 9, фиг. 20). Положение нижней границы не установлено, так как между обнажениями № 2 и 3 закрытый интервал. Верхняя граница устанавливается по появлению *Eognathodus irregularis* Murphy, зонального вида нижней пограничной зоны пражского яруса. В конодонтовую ассоциацию помимо вида-индекса входят: *Caudicriodus* cf. *angustoides alcoleae* (Carls), *Icr.* cf. *postwoschmidti* Mashkova, *Masaraella pandora* morphotype pi (Murphy & Matti), *Mas. pandora* cf. morphotype zeta (Murphy, Matti & Walliser), *Pandorinellina exigua philipi* (Klapper), *Pedavis robertoi* Valenzuela-Rios, *Wurmiella excavata* (Branson & Mehl), *W. tuma* (Murphy & Matti).

Собранный нами палеонтологический материал в разрезе Миндигулово убедительно доказывает и поддерживает идею о трехчленном делении лохковского яруса. Нижней границей «верхнего» лохкова в соответствии с конодонтовой зональностью является основание зоны *Mas. pandora* morphotype beta. Стратиграфический объем шерлубайского горизонта, таким образом, должен будет соответствовать двум подъярусам лохковского яруса – «среднему» и «верхнему».

Очень важным фактом является наличие в Миндигуловском разрезе биостратиграфического критерия для определения нижней границы пражского яруса. Распространение в позднем лохкове морфотипов *Masaraella pandora* (рис. 10) рассматривается в каче-

стве начальной стадии развития *eognathodid* [32]. Появление *Eognathodus irregularis* интерпретируется как начало последовательности развития видов пражского рода *Eognathodus* [31, 32]. Разрез Миндигулово один из немногих разрезов, где наблюдается филолиния *Masaraella pandora*–*Eognathodus* (рис. 10), подобная разрезам штата Невада [32] и Тянь-Шаня [33, 34].

Заключение

Итогом проведенных исследований является биозональное расчленение на конодонтовые зоны шерлубайского горизонта лохковского яруса западного склона Южного Урала на примере разреза Миндигулово.

Разработанная конодонтовая шкала эквивалентна другим шкалам при-Гондванских регионов, с которыми может сопоставляться напрямую. Она ляжет в основу региональной схемы стратиграфии западного склона Южного Урала.

Полученные в процессе исследований данные позволяют принять точку зрения [22, 23] о трехчленном делении лохковского яруса. В соответствии с этим шерлубайский горизонт должен включать «средний» и «верхний» лохков.

Нижняя часть шерлубайского горизонта по конодонтам соответствует «среднему» лохкову, который расчленяется на пять биозон: *L. omoalpha*, *A. transitans*, *L. eleanorae*, *A. trigonicus*, *A. kutscheri*.

В верхней части шерлубайского горизонта («верхний» лохков) отмечаются значительные биофациальные изменения, проявляющиеся в исчезновении глубоководной фауны и существенном таксономическом обеднении. Постепенное распространение фауны *icriodontid* становится решающим. В «верхнем» лохкове выделены две конодонтовые зоны: *Mas. pandora* beta и *Ped. gilberti*.

Установлена биостратиграфическая нижняя граница пражского яруса на основе филолинии *Masaraella pandora* – *Eognathodus irregularis*. Граница имеет литологический контроль, обозначенный сменой тонкослоистых биокластовых известняков средне- и толстослоистыми доломитизированными известняками. Сама граница проявлена черными глинистыми сланцами.

Авторы выражают благодарность рецензенту за внимательное рассмотрение и положительную оценку рукописи.

Исследования выполнены по теме государственного задания № 0246-2019-0118.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маслов В.А., Артюшкова О.В. Стратиграфия корреляция девонских отложений магнитогорской мегазоны Южного Урала. – Уфа: ДизайнПолиграфСервис, 2010. – 288 с.
2. Зайнуллин Р.И. Обстановки седиментации лохков-нижнеэмских вулканокластических отложений Западно-Магнитогорской зоны Южного Урала // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2018. – Т. 329. – № 12. – С. 104–113.
3. Фазлиахметов А.М. Геохимические особенности и условия образования раннедевонских кремнисто-глинистых сланцев

разреза Ишкильдино и подстилающих их базальтов (восточный склон Южного Урала) // Литосфера. – 2019. – Т. 19. – № 1. – С. 30–47.

4. Фазлиахметов А.М. Литогеохимические особенности и условия формирования силурийско-раннедевонских вулканокластических песчаников разреза у деревни Мансурово (Западно-Магнитогорская зона, Южный Урал) // Вестник Академии наук Республики Башкортостан. – 2019. – Т. 30. – № 1 (93). – С. 49–58.
5. Mavrinskaya T.M., Slavik L. Correlation of Early Devonian (Lochkovian–early Pragian) conodont faunas of the South Urals (Russia) // Bulletin of Geosciences. – 2013. – V. 88. – № 2. – P. 283–296.

6. Чернышев Ф.Н. Общая геологическая карта России. Лист 139. Описание центральной части Урала и западного его склона. – Труды Геолкома. – 1889. – Т. 3. – № 4. – 393 с.
7. Краузе С.Н., Маслов В.А. Ордовик, силур и нижний девон западного склона Башкирского Урала. – Уфа: Башкирский филиал АН СССР, 1961. – 94 с.
8. Тяжева А.П. Стратиграфия девонских отложений западного склона Южного Урала // Девонские отложения Башкирии. Ч. 1. Стратиграфия / под ред. А.И. Олли. – М.: АН СССР, 1961. – С. 5–130.
9. Тяжева А.П., Жаворонкова Р.А., Гарифуллина А.А. Кораллы и брахиоподы нижнего девона Южного Урала. – М.: Наука, 1976. – 223 с.
10. Субрегиональные стратиграфические схемы девона западного склона Урала (докембрий, палеозой) // Стратиграфические схемы Урала (докембрий, палеозой). / под ред. Н.Я. Анцыгина, Б.А. Попова, Б.И. Чувашова. – Екатеринбург, 1993.
11. Барышев В.Н., Абрамова А.Н. Зональное расчленение верхнедевонских отложений западного склона Южного Урала по конодонтам // Ежегодник-1995. Информационные материалы. – Уфа: УНЦ РАН, 1996. – С. 26–30.
12. Маслов В.А., Абрамова А.Н., Барышев В.Н. Новые данные о распространении конодонтов в среднедевонских отложениях западного склона Южного Урала // Стратиграфия и литология верхнего докембрия и палеозоя Южного Урала и Предуралья / под ред. М.А. Гаррис. – Уфа: Башкирский филиал АН СССР, 1983. – С. 58–63.
13. Becker R.T., Gradstein F.M., Hammer O. Devonian Period // Geologic Time Scale / Eds. by F.M. Gradstein, J.G. Ogg, M.D. Schmitz, G.M. Ogg. – Amsterdam: Elsevier, 2012. – V. 1. – Ch. 20. – P. 525–558.
14. Becker R.T., Königshof P., Brett C.E. Devonian climate, sea level and evolutionary events: an introduction. Geological Society, Special Publications, 2016. – V. 423. URL: <http://sp.lyellcollection.org> (дата обращения 27.11.2018).
15. Стратиграфия нижнего и среднего девона западного склона Южного Урала / В.А. Маслов, Е.В. Чибрикова, А.Н. Абрамова, В.Н. Барышев, Р.А. Жаворонкова, А.А. Гарифуллина // Средний девон СССР, его границы и ярусное расчленение / под ред. М.А. Камалетдинова, М.А. Ржонсницкой. – М.: Наука, 1985. – С. 49–58.
16. Klapper G. Lower and Middle Devonian conodont sequence in central Nevada // Western North America: Devonian / Eds. M.A. Murphy, W.B.N. Berry, C.A. Sandberg. – USA: University of California, Riverside Campus Museum Contribution, 1977. – V. 4. – P. 33–54.
17. Klapper G., Johnson J.G. Endemism and dispersal of Devonian conodonts // Journal of Paleontology. – 1980. – V. 54. – P. 400–455.
18. Carls P., Slavik L., Valenzuela-Rios J.I. Revisions of conodont biostratigraphy across the Silurian–Devonian boundary // Bulletin of Geosciences. – 2007. – V. 82. – № 2. – P. 145–164.
19. Corradini C., Corriga M.G. A Pridoli–Lochkovian conodont zonation in Sardinia and the Carnic Alps: implications for a global zonation scheme // Bulletin of Geosciences. – 2012. – V. 87. – № 3. – P. 1119–1214.
20. Drygant D., Szaniawski H. Lochkovian conodonts from Podolia, Ukraine and their stratigraphic significance // Acta Palaeontologica Polonica. – 2012. – V. 57. – № 4. – P. 833–861.
21. Early Devonian conodonts from the southern Thomson Orogen and northern Lachlan Orogen in north-western New South Wales / Y.Y. Zhen, R. Hegarty, I.G. Percival, J.W. Pickett // Proc. of the Linnean Society of New South Wales. – 2017. – V. 139. – P. 69–83.
22. Valenzuela-Rios J.I. Conodonts del Lochkovian y Praguense (Devónico inferior) del Pirineo Central español // Memorias del Museo Paleontológico de la Universidad de Zaragoza. – 1994. – V. 5. – P. 1–178.
23. Valenzuela-Rios J.I., Murphy M.A. A new zonation of middle Lochkovian (Lower Devonian) conodonts and evolution of Flajselia n. gen. (Conodonta) // Paleozoic Sequence Stratigraphy, Biostratigraphy and Biogeography / Eds. G. Klapper, M.A. Murphy, J.A. Talent. – Boulder, Colorado: Geological Society of America Special Paper, 1997. – V. 321. – P. 131–144.
24. Murphy M.A., Valenzuela-Rios J.I. Lanea new genus lineage of Early Devonian Conodonts // Bolletino della Società Paleontologica Italiana. – 1999. – V. 37. – P. 321–334.
25. The middle and upper Lochkovian (Lower Devonian) conodont successions in key peri-Gondwana localities (Spanish central Pyrenees and Prague Synform) and their relevance for global correlations / J.I. Valenzuela-Rios, L. Slavik, J.C. Liao, H. Calvo, A. Huskova, L. Chadimova // Terra Nova. – 2015. – V. 27. – № 6. – P. 409–415.
26. Subdivision of the Lochkovian Stage based on conodont faunas from the stratotype area (Prague Synform, Czech Republic) / L. Slavik, P. Carls, J. Hladil, L. Koptíková // Geological Journal. – 2012. – V. 4. – P. 616–631.
27. Chrono-, litho- and conodont biostratigraphy of the Rauchkofel Boden Section (Upper Ordovician–Lower Devonian), Carnic Alps, Austria / H.P. Schonlaub, C. Corradini, M.G. Corriga, A. Ferretti // Newsletters on Stratigraphy. – 2017. – V. 50. – № 4. – P. 445–469. DOI: 10.1127/nos/2017/0391.
28. Mavrinskaya T.M., Artyushkova O.V. Conodont characteristic of the Lochkovian-Pragian boundary interval in the Mindigulovo section (western slope of the Southern Urals) // Palaeobiodiversity and Palaeoenvironments. – 2017. – V. 97. – № 3. – P. 391–404.
29. Mottequin B., Slavik L., Königshof P. Increasing knowledge on biodiversity patterns and climate changes in Earth's history by international cooperation: introduction to the proceedings IGCP 596/SDS Meeting Brussels (2015) // Palaeobiodiversity and Palaeoenvironments. – 2017. – V. 97. – № 3. – P. 367–374.
30. Murphy M.A., Matti J.C. Lower Devonian conodonts (*hesperius-kindlei* Zones), Central Nevada // University of California publications in Geological Sciences. – 1982. – V. 123. – P. 1–83.
31. Murphy M.A., Matti J.C., Walliser O.H. Biostratigraphy and evolution of the Ozarkodina remscheidensis–Eognathodus sulcatus lineage (Lower Devonian) in Germany and central Nevada // Journal of Paleontology. – 1981. – V. 55. – P. 747–772.
32. Murphy M.A. Pragian conodont zonal classification in Nevada, western North America // Revista Española de Paleontología. – 2005. – V. 20. – P. 177–206.
33. Bardashev I.A., Weddige K., Ziegler W. Phylomorphogenesis of some Early Devonian Platform Conodonts // Senckenbergiana Lethaea. – 2002. – V. 82. – № 2. – P. 375–451.
34. Филогения еогнатодид и полигнатид из разрезов Китабского государственного геологического заповедника (Зеравшано-Гиссарская горная область, Узбекистан), как основа для совершенствования пражско-эмской стандартной зональной шкалы по конодонтам / Е.А. Елкин, Н.Г. Изох, К. Веддиге, М.В. Ерина, Х.И. Валензуэла-Риос, Л.С. Апекина // Новости палеонтологии и стратиграфии. Приложение к журналу «Геология и геофизика». – 2011. – Т. 52. – Вып. 15. – С. 37–45.

Поступила 22.02.2020 г.

Информация об авторах

Мавринская Т.М., научный сотрудник Лаборатории стратиграфии палеозоя Института геологии Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

Артюшкова О.В., доктор геолого-минералогических наук, заведующая Лабораторией стратиграфии палеозоя Института геологии Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

UDC551.734 (234.853)

LOCHKOVIAN DEPOSITS OF THE WESTERN SLOPE OF THE SOUTH URALS, THEIR DIVISION AND GLOBAL CORRELATION BASED ON CONODONTS

Tatyana M. Mavrinskaya¹,
stpal@ufaras.ru

Olga V. Artyushkova¹,
stpal@ufaras.ru

¹ Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences,
16/2, Karl Marx street, Ufa, 457700, Russia

Relevance of the research. Today, the development of a standard conodont scale for the Lochkovian and Pragian stages of the Lower Devonian is among the global priorities. In accordance with this, the study of regularity of conodonts distribution in Lower Devonian deposits is actively carried out in various regions of the world.

The aim of the study is to identify regularity of conodonts distribution in the Lochkovian deposits of the western slope of the South Urals to create a regional conodont zonation.

Methods. The Lochkovian stage in the carbonate sections of the western slope of the South Urals has a two-membered division corresponding to Siyak and Sherlubay Horizons. A field paleontological investigation of the sections with the Siyak and Sherlubay deposits was carried out on the base of conodont fauna. Mindigulovo section on the Belaya River was selected as a complete one for the biozonal subdivision. The samples were taken with an interval of 15–20 cm. The weight of the samples was 1–2 kg. Under laboratory conditions, limestones were disintegrated in 5–8 % solution of formic acid. The insoluble residue was viewed under a binocular microscope in order to identify conodonts. The selected conodont fauna was analyzed.

Results. Numerous conodonts were found in the Sherlubay Horizon in the Mindigulovo section. They are represented by cosmopolitan species that allowed the creation of a regional biozonal conodont scale for the western slope of the South Urals. Seven conodont zones were identified: *L. omoalpha*, *A. transitans*, *L. eleanorae*, *A. trigonicus*, *A. kutscheri*, *Mas. pandora beta*, *Ped. gilberti*. The developed conodont scale is equivalent to other scales of the peri-Gondwana regions, making it appropriate for direct global correlation. The data obtained in the research allow us to accept the point of view on three-term division of the Lochkovian stage. According to this, the Sherlubay Horizon is equal to «Middle» and «Uppersubstages» of Lochkovian.

Key words:

South Urals, biostratigraphy, Lower Devonian, Lochkovian stage, Sherlubay Horizon, conodont zonation, correlation.

The authors express thanks to the reviewer for the work attractive consideration and positive review.

The research was carried out on the topic of the state task no. 0246-2019-0118.

REFERENCES

- Maslov V.A., Artyushkova O.V. *Stratigraphiya i korrelatsiya of the Devonian otlozheniy Magnitogorskoy megazoni Yuzhnogo Urala* [Stratigraphy and correlation of the Devonian deposits in the Magnitogorsk Megazone of the Southern Urals]. Ufa, DizaynPoligrafServis Publ., 2010. 288 p.
- Zainullin R.I. Sedimentation of Lochkovian–lower Emsian volcanoclastic deposits of the West–Magnitogorsk zone of the South Ural. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2018, vol. 329, no. 12, pp. 104–113. In Rus.
- Fazliakhmetov A.M. Geochemical features and formation conditions of Early-Devonian cherty-argillaceous shales and the underlying basalts in the Ishkildino section (eastern slope of the Southern Urals). *Litosfera*, 2019, vol. 19, no. 1, pp. 30–47. In Rus.
- Fazliakhmetov A.M. Lithochemical features and conditions of the formation of the Silurian–Early Devonian volcanoclastic sandstones of the section near the Mansurovo village (West Magnitogorsk zone, South Ural). *Bulletin of the Academy of Sciences of the Republic of Bashkortostan*, 2019, vol. 30, no. 1 (93), pp. 49–58. In Rus.
- Mavrinskaya T.M., Slavik L. Correlation of Early Devonian (Lochkovian–Early Pragian) conodont faunas of the South Urals (Russia). *Bulletin of Geosciences*, 2013, vol. 88, no. 2, pp. 283–296.
- Chernyshev F.N. Obshchaya geologicheskaya karta Rossii. List 139. Opisaniye tsentralnoy chasti Urala i zapadnogo ego sklona [Generalized geologic map of Russia. Sheet 139. Description of the central part of the Urals and its western slope]. *Transactions of Geolcom*, 1889, vol. 3, no. 4. 393 p.
- Krauze S.N., Maslov V.A. *Ordovik, silur i nizhniy devon zapadnogo sklona Bashkirskogo Urala* [Ordovician, Silurian and Lower Devonian of the Western slope Bashkirian Urals]. Ufa, Bashkir Branch USSR Acad. of Sciences Publ., 1961. 94 p.
- Tyazheva A.P. *Stratigrafiya devonskikh otlozheniy zapadnoy chasti Yuzhnogo Urala* [The stratigraphy of Devonian deposits on the western slope of the South Urals]. *Devonskie otlozheniya Bashkirii. Ch. 1. Stratigrafiya* [The Devonian deposits of Bashkiria. P. 1. Stratigraphy]. Ed. by A.I. Olli. Moscow, USSR Acad. Sc. Publ., 1961. pp. 5–130.
- Tyazheva A.P., Zhavoronkova R.A., Garifullina A.A. *Korally i brakhiopody nizhnego Devona na Yuzhnom Urale* [The Lower Devonian corals and brachiopods in the South Urals]. Moscow, Nauka Publ., 1976. 223 p.
- Subregionalnye stratigraficheskie skhemy devona zapadnogo sklona Urala (dokembry, paleozoy) [Subregional stratigraphic charts for Devonian of the western Urals (pre-Cambrian, Paleozoic)]. *Stratigraficheskie skhemy Urala (dokembry, paleozoy)* [Stratigraphic charts of the Urals (pre-Cambrian, Paleozoic)]. Eds. N.Y. Antsygin, B.A. Popov, B.I. Chuvashov. Ekaterinburg, 1993.
- Baryshev V.N., Abramova A.N. Zonalnoe raschlenenie verkhnedevonskikh otlozheniy zapadnogo sklona Yuzhnogo Urala po konodontam [Conodont zonal subdivision of the Upper Devonian deposits on the western slope of the South Urals]. *Yezhegodnik-1995. Informatsionnye materialy* [Annual-1995. Information materials]. Ufa, Ufa Scientific Center RAS Publ., 1996 pp. 26–30.
- Maslov V.A., Abramova A.N., Baryshev V.N. Novye dannye o rasprostraneni konodontov v srednedevonskikh otlozheniyakh zapadnogo sklona Yuzhnogo Urala [New data on distribution of conodonts in the Middle Devonian sediments on the western slope of the South Ural and pre-Urals]. *Stratigraphiya i litologiya verkhnego dokembriya i paleozoya Yuzhnogo Urala i Preduralya* [Stratigra-

- phy and lithology of the upper Precambrian and Paleozoic of the Southern Urals and pre-Urals]. Ed. by M.A. Garris. Ufa, Bashkir Branch USSR Acad. of Sciences Publ., 1983. pp. 58–63.
13. Becker R.T., Gradstein F.M., Hammer O. *Devonian Period Geological Time Scale 2012*. Eds. Gradstein F.M., Ogg J.G., Schmitz M.D., Ogg G.M. Amsterdam, Elsevier 2012. Vol. 1, Ch. 20, pp. 525–558.
 14. Becker R.T., Königshof P., Brett C.E. Devonian climate, sea level and evolutionary events: an introduction. *Geological Society, London, Special Publications*, 2016, vol. 423, Available at: <http://sp.lyellcollection.org> (accessed 27 November 2018).
 15. Maslov V.A., Chibrikova E.V., Abramova A.N., Baryshev V.N., Zhavoronkova R.A., Garifulina A.A. Stratigraphiya i nizhnego i srednego devona zapadnogo sklona Yuzhnogo Urala [Stratigraphy of the Lower and Middle Devonian of the western slope of the Southern Urals]. *Sredny devon SSSR, ego granitsy i yarusnoe raschlenenie* [Middle Devonian of the USSR, its boundaries and stage subdivision]. Eds. M.A. Kamaletdinov, M.A. Rzhonsnitskaya. Moscow, Nauka Publ., 1985. pp. 49–58.
 16. Klapper G. Lower and Middle Devonian conodont sequence in central Nevada. Western North America: *Devonian*. Eds. M.A. Murphy, W.B.N. Berry, C.A. Sandberg. USA, University of California, Riverside Campus Museum Contributions, 1977. pp. 33–54.
 17. Klapper G., Johnson J.G. Endemism and dispersal of Devonian conodonts. *Journal of Paleontology*, 1980, vol. 54, pp. 400–455.
 18. Carls P., Slavik L., Valenzuela-Rios J.I. Revisions of conodont biostratigraphy across the Silurian–Devonian boundary. *Bulletin of Geosciences*, 2007, vol. 82, no 2, pp. 145–164.
 19. Corradini C., Corriga M.G. A Pridoli–Lochkovian conodont zonation in Sardinia and the Carnic Alps: implications for a global zonation scheme. *Bulletin of Geosciences*, 2012, vol. 87, no. 3, pp. 1119–1214.
 20. Drygant D., Szaniawski H. Lochkovian conodonts from Podolia, Ukraine and their stratigraphic significance. *Acta Palaeontologica Polonica*, 2012, vol. 57, no 4, pp. 833–861.
 21. Zhen Y.Y., Hegarty R., Percival I.G., Pickett J.W. Early Devonian conodonts from the southern Thomson Orogen and northern Lachlan Orogen in north-western New South Wales. *Proceedings of the Linnean Society of New South Wales*, 2017, vol. 139, pp. 69–83.
 22. Valenzuela-Rios J.I. Conodontos Lochkoviense y Praguense (Devónico inferior) del Pirineo Central español [Lochkovian and Pragian (Early Devonian) Conodonts of the Spanish Central Pyrenees]. *Memorias del Museo Paleontológico de la Universidad de Zaragoza*, 1994, vol. 5, pp. 1–142.
 23. Valenzuela-Rios J.I., Murphy M.A. A new zonation of middle Lochkovian (Lower Devonian) conodonts and evolution of Flajselia n. gen. (Conodonta). *Paleozoic Sequence Stratigraphy, Biostratigraphy and Biogeography*. Eds. G. Klapper, M.A. Murphy, J.A. Talent. Boulder, Colorado, Geological Society of America Special Paper, 1997. Vol. 321, pp. 131–144.
 24. Murphy M.A., Valenzuela-Rios J.I. Lanea new genus lineage of Early Devonian Conodonts. *Bolletino Della Società Paleontologica Italiana*, 1999, vol. 37, pp. 321–334.
 25. Valenzuela-Rios J.I., Slavik L., Liao J.C., Calvo H., Huskova A., Chadimova L. The middle and upper Lochkovian (Lower Devonian) conodont successions in key peri-Gondwana localities (Spanish central Pyrenees and Prague Synform) and their relevance for global correlations. *Terra Nova*, 2015, vol. 27, no 6, pp. 409–415.
 26. Slavik L., Carls P., Hladil J., Koptíková L. Subdivision of the Lochkovian Stage based on conodont faunas from the stratotype area (Prague Synform, Czech Republic). *Geological Journal*, 2012, vol. 4, pp. 616–631.
 27. Schönlaub H.P., Corradini C., Maria G. Corriga and Annalisa Ferretti. Chrono-litho and conodont biostratigraphy of the Rauchkofel Boden Section (Upper Ordovician–Lower Devonian), Carnic Alps, Austria. *Newsletters on Stratigraphy*, 2017, vol. 50, no. 4, pp. 445–469. DOI: 10.1127/nos/2017/0391.
 28. Mavrinskaya T.M., Artyushkova O.V. Conodont characteristic of the Lochkovian-Pragian boundary interval in the Mindigulovo section (western slope of the Southern Urals). *Palaeobiodiversity and Palaeoenvironments*, 2017, vol. 97, no. 3, pp. 391–404.
 29. Mottequin B., Slavik L., Königshof P. Increasing knowledge on biodiversity patterns and climate changes in Earth's history by international cooperation: introduction to the proceedings IGCP 596/SDS Meeting Brussels (2015). *Palaeobiodiversity and Palaeoenvironments*, 2017, vol. 97, no 3, pp. 367–374.
 30. Murphy M.A., Matti J.C. Lower Devonian conodonts (*hesperius-kindlei* Zones), Central Nevada. *University of California Publications in Geological Sciences*, 1982, vol. 123, pp. 1–83.
 31. Murphy M.A., Matti J.C., Walliser O.H. Biostratigraphy and evolution of the Ozarkodina remscheidensis–Eognathodus sulcatus lineage (Lower Devonian) in Germany and central Nevada. *Journal of Paleontology*, 1981, vol. 55, pp. 747–772.
 32. Murphy M.A. Pragian conodont zonal classification in Nevada, western North America. *Revista Española de Paleontología*, 2005, vol. 20, pp. 177–206.
 33. Bardashev I.A., Weddige K., Ziegler W. Phylomorphogenesis of some Early Devonian platform conodonts. *Senckenbergiana Lethaea*, 2002, vol. 82, no. 2, pp. 375–451.
 34. Yolkin E.A., Izokh N.G., Weddige K., Erina M.V., Valenzuela-Rios X.I., Apekina L.S. Eognathodid and polygnathid lineages from the Kitab state geological reserve sections (Zeravshan-Gissar mountainous area, Uzbekistan) as the bases for improvements of Pragian-Emsian standard conodont zonation. *News of paleontology and stratigraphy, Supplement to the journal «Geology and Geophysics»*, 2011, vol. 52, no. 15, pp. 37–45. In Rus.

Received: 22 February 2020.

Information about the authors

Tatyana M. Mavrinskaya, researcher, Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences.

Olga V. Artyushkova, Dr. Sc, head of the Laboratory, Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences.

Компьютерная верстка *О.Ю. Аршинова*
Корректурa и перевод на английский язык *С.В. Жаркова*
Дизайн обложки *Т.В. Буланова*

Фотографии на обложке взяты из личного архива
Валерия Касаткина

Руководство для авторов и образец оформления статьи: izvestiya.tpu.ru

Подписано к печати 29.03.2020. Формат 60x84/8. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл. печ. л. 26,29. Уч.-изд. л. 23,78.
Заказ хх-20. Тираж 500 экз.



Издательство

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ