



**ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ**

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

**ИЗВЕСТИЯ
ТОМСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
ИНЖИНИРИНГ ГЕОРЕСУРСОВ**

Том 333, № 12, 2022

Издательство
Томского политехнического университета
2022

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Семилетов И.П., гл. редактор, д-р геогр. наук (Россия)
Оствальд Р.В., канд. хим. наук (Россия)
Савичев О.Г., д-р геогр. наук (Россия)
Покровский О.С., канд. геол.-минерал. наук (Франция)
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)
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)
Чогегуров 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)
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)
Третьяк А.Я., д-р техн. наук (Россия)
Арбузов С.И., д-р геол.-минерал. наук (Россия)
Ковалев В.З., д-р техн. наук (Россия)
Романенко С.В., д-р хим. наук (Россия)
Кириянова Л.Г., канд. филос. наук (Россия)
Строкова Л.А., д-р геол.-минерал. наук (Россия)
Мазуров А.К., д-р геол.-минерал. наук (Россия)
Боярко Г.Ю., д-р экон. наук, канд. геол.-минерал. наук (Россия)
Стрижак П.А., д-р физ.-мат. 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, 2022

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

«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.

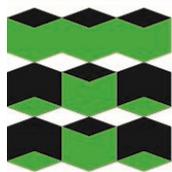
Автор статьи имеет право предложить двух рецензентов по научному направлению своего исследования.

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



**TOMSK
POLYTECHNIC
UNIVERSITY**

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

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

Volume 333, № 12, 2022

Tomsk Polytechnic University Publishing House
2022

EDITORIAL BOARD

Semiletov I.P., editor in chief, Dr. Sc. (Russia)
Ostvald R.V., Cand. Sc. (Russia)
Savichev O.G., Dr. Sc. (Russia)
Pokrovsky O.S., Cand. Sc. (France)
Starostenko V.I., Dr. Sc. (Ukraine)
Kontorovich A.E., Dr. Sc. (Russia)
Belozеров V.B., Dr. Sc. (Russia)
Nikitenkov N.N., Dr. Sc. (Russia)
Silkin V.M., PhD (Spain)
Koroteev Yu.M., Dr. Sc. (Russia)
Ulenekov O.N., Dr. Sc. (Russia)
Borisov A.M., Dr. Sc. (Russia)
Korshunov A.V., Dr. Sc. (Russia)
Pestryakov A.N., Dr. Sc. (Russia)
Teipel U., Dsc (Germany)
Jin-Chun Kim, Dsc (South Korea)
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)
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)
Tretiak A.Ya., Dr. Sc. (Russia)
Arbuzov S.I., Dr. Sc. (Russia)
Kovalev V.Z., Dr. Sc. (Russia)
Romanenko S.V., Dr. Sc. (Russia)
Kiryanova L.G., Cand. Sc. (Russia)
Strokova L.A., Dr. Sc. (Russia)
Mazurov A.K., Dr. Sc. (Russia)
Boyarko G.Yu., Dr. Sc., Cand. Sc. (Russia)
Strizhak P.A., Dr. 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.

СОДЕРЖАНИЕ

CONTENTS

- Сырьевой потенциал лития России** 7
Боярко Г.Ю., Хатьков В.Ю., Ткачева Е.В.
Lithium raw potential in Russia
Boyarko G.Yu., Khatkov V.Yu., Tkacheva E.V.
- Соответствие скважинных условий оптимальному выбору противопесочных фильтров** 17
Хабибуллин М.Я., Хабибуллин А.М.
Correspondence of well conditions to optimal choice of sand filters
Khabibullin M.Ya., Khabibullin A.M.
- Получение углеродных графитоподобных наноматериалов при переработке отходов на основе асфальтенов** 25
Пак А.Я., Поваляев П.В., Францина Е.В., Гринько А.А., Петрова Ю.Ю., Аркаченкова В.В.
Obtaining carbon graphite-like nanomaterials in asphaltene-based waste recycling
Pak A.Ya., Povalyaev P.V., Franzina E.V., Grinko A.A., Petrova Yu.Yu., Arkachenkova V.V.
- Влияние высокого давления на изменение структуры пакета, минерала, коллоида и агрегата бентонитовой глины** 37
Середин В.В., Ядзинская М.Р., Маковецкий О.А.
High pressure influence on the change in the structure of the package, mineral, colloid and aggregate of bentonite clay
Seredin V.V., Yadzinskaya M.R., Makovetskiy O.A.
- Исследование изотопных отношений кислорода и водорода как показателей природных условий формирования каолинита тонштейнов, кор выветривания и аргиллизита** 46
Блохин М.Г., Арбузов С.И., Чекрыжов И.Ю.
Study of oxygen and hydrogen isotope ratios as indicators of tonsteins, weathering crusts and argillisite kaolinite environmental conditions formation
Blokhin M.G., Arbuзов S.I., Chekryzhov I.Yu.
- Об открытии слаборадоновых вод – Седова заимка** 61
Новиков Д.А., Пыряев А.Н., Максимова А.А., Сухорукова А.Ф., Дульцев Ф.Ф., Деркачев А.С., Черных А.В., Хващевская А.А.
Discovery of low-radon waters – Sedova Zaimka
Novikov D.A., Pyrayev A.N., Maksimova A.A., Sukhorukova A.F., Dultsev F.F., Derkachev A.S., Chernykh A.V., Khvachshevskaya A.A.
- Особенности вещественного состава и условия формирования медной минеральной ассоциации Бараньевского эпitherмального месторождения (Центральная Камчатка)** 74
Якич Т.Ю., Буханова Д.С., Синкина Е.А., Сарсекеева Э.М., Левочская Д.В., Николаева А.Н., Максимов П.Н., Кутырев А.В., Жегунов П.С., Рудмин М.А.
Mineral features of the copper association of the Baranevskoe epithermal deposit (Central Kamchatka)
Yakich T.Yu., Bukhanova D.S., Sinkina E.A., Sarsekeeva E.M., Levochskaya D.V., Nikolaeva A.N., Maximov P.N., Kutyrev A.V., Zhegunov P.S., Rudmin M.A.
- Влияние метановых сипов на морфологию аутигенного пирита в донных осадках континентального склона моря Лаптевых** 88
Рубан А.С., Милевский Я.В., Черных Д.В., Гершелис Е.В., Дударев О.В., Доманюк А.В., Семилетов И.П.
Methane seepage impact on authigenic pyrite morphology in sediments of the Laptev Sea continental slope
Ruban A.S., Milevsky Ya.V., Chernykh D.V., Gershelis E.V., Dudarev O.V., Domanyuk A.V., Semiletov I.P.
- Обоснование критериев локального прогноза удароопасности методом регистрации естественного электромагнитного излучения на шахтах Кузбасса** 99
Простов С.М., Разумов Е.Е., Мулев С.Н., Шабанов Е.А.
Justification of criteria for local prediction of impact safety by registering natural electromagnetic radiation at the mines of Kuzbass
Prostov S.M., Razumov E.E., Mulev S.N., Shabanov E.A.
- Разработка математических моделей для прогнозирования характерных линейных размеров зоны дренирования пласта и воздействия дисперсных частиц на пласт с трещиной авто-ГРП** 111
Шевелёв А.П., Гильманов А.Я., Канонирова Е.П.
Development of mathematical models for predicting the characteristic linear dimensions of the formation drainage zone and the impact of dispersed particles on the formation with auto-hydraulic fracture
Shevelev A.P., Gilmanov A.Ya., Kanonirova E.P.
- Исследование деформации геомеханической системы при разработке подречных запасов месторождений Урупа** 122
Голик В.И., Габараев О.З., Кожиев Х.Х., Версиллов С.О.
Investigation of geomechanical system deformation in exploration of under river stocks Urup deposits
Golik V.I., Gabaraev O.Z., Kozhiev Kh.H., Versilov S.O.
- Исследование формирования призабойной зоны скважин при вскрытии карбонатных коллекторов с учетом их минерального состава** 129
Черных В.И., Мартюшев Д.А., Пономарева И.Н.
Study of the formation of a well borehole zone when opening carbonate reservoirs taking into account their mineral composition
Chernykh V.I., Martyushev D.A., Ponomareva I.N.
- Исследование закономерностей окисления и зажигания смесей пиролизной жидкости с низкорреакционным углем** 140
Слюсарский К.В., Ларионов К.Б., Асильбеков А., Шуатаев М.К.
Study on oxidation and ignition of mixtures of pyrolysis liquids with low-reactivity coal
Slyusarsky K.V., Larionov K.B., Asilbekov A., Shuataev M.K.
- Элементы-примеси в магнетите как индикаторы условий образования железных руд месторождения Акташ, Западный Карамазар, Таджикистан** 151
Ятимов У.А., Масленников В.В., Аюпова Н.Р., Артемьев Д.А.
Trace elements in magnetite as indicators of formation conditions of iron ore of Aktash deposit, Western Karamazar, Tajikistan
Yatimov U.A., Maslennikov V.V., Ayupova N.R., Artemyev D.A.

- Распределение радона-222 в почвах поймы и надпойменных террас рек Иртыша и Тобола**
Алимова Г.С., Токарева А.Ю., Уткина И.А., Самкова М.В.
- Анализ особенностей применения технологии CO₂ Huff-n-Puff**
Соромотин А.В., Лекомцев А.В., Илюшин П.Ю.
- Экспериментальное исследование СВЧ-пиролиза твердых органических топлив**
Табакаев Р.Б., Дмитриук И.Д., Калинин И.К., Астафьев А.В., Гиль А.В., Ибраева К.Т., Чумерин П.Ю.
- Обеспечение устойчивости надземных магистральных трубопроводов в районах сплошного распространения многолетнемерзлых пород**
Шаммазов И.А., Сидоркин Д.И., Батыров А.М.
- Оценка применимости геохимических геотермометров для пластовых вод Томской области**
Лепокурова О.Е., Трифонов Н.С.
- Методика определения наработки на отказ установки электроцентробежного насоса**
Рукин М.В., Молчанова В.А., Уразакв К.Р.
- 168 Radon-222 distribution in the soils of the floodplain and fluvial terraces above floodplain of the Irtysh and Tobol rivers**
Alimova G.S., Tokareva A.Yu., Utkina I.A., Samkova M.V.
- 178 Analysis of the features of CO₂ Huff-n-Puff technology**
Soromotin A.V., Lekomtsev A.V., Ilyushin P.Yu.
- 190 Experimental research of microwave pyrolysis of solid organic fuels**
Tabakaev R.B., Dmitryuk I.D., Kalinich I.K., Astafiev A.V., Gil A.V., Ibraeva K.T., Chumerin P.Yu.
- 200 Ensuring the stability of aboveground trunk pipelines in areas of continuous permafrost distribution**
Shammazov I.A., Sidorkin D.I., Batyrov A.M.
- 208 Assessment of the applicability of geochemical geothermometers for formation waters of the Tomsk region**
Lepokurova O.E., Trifonov N.S.
- 219 Method for determining the mean time between failures of ESP units**
Rukin M.V., Molchanova V.A., Urazakov K.R.

УДК 553:661.834

СЫРЬЕВОЙ ПОТЕНЦИАЛ ЛИТИЯ РОССИИ

Боярко Григорий Юрьевич¹,
gub@tpu.ru

Хатьков Виталий Юрьевич^{1,2},
V.Khatkov@adm.gazprom.ru

Ткачева Евгения Владимировна¹,
belayaev@tpu.ru

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

² ПАО «Газпром»,
Россия, 196143, г. Санкт-Петербург, пл. Победы, 2.

Актуальность работы обусловлена проблемами тотальной импортозависимости России по литиевым сырьевым материалам при отсутствии национальной добычи этого критического сырья.

Цель: изучение сырьевой базы лития России и перспектив национального производства его добычи.

Методы: контент-анализ всей информации по тематике минерально-сырьевой базы лития России.

Результаты. В настоящее время состояние российской отрасли производства литиевой продукции характеризуется отсутствием национальной добычи литиевого сырья и тотальной импортозависимостью по карбонату лития. Устойчиво растущий спрос на литий со стороны производителей аккумуляторов, вызвавший беспрецедентный рост мировых цен на литиевые продукты, создает благоприятные предпосылки для активизации отечественной литиевой индустрии. Воссоздание национальной добычи стратегического литиевого сырья с целью его импортозамещения возможно, в первую очередь, введением в эксплуатацию гидроминеральных месторождений подземных рассолов в инфраструктурах действующих добывающих нефтегазовых предприятий и других хозяйствующих субъектов. Наиболее перспективен пилотный проект попутной добычи лития на Ковыктинском месторождении газа в Восточной Сибири. Известные подготовленные месторождения традиционного технологического типа сподуменовых пегматитов в России длительное время были малопривлекательны по морально и технически устаревшим технико-экономическим показателям и лишь в условиях резкого роста цен на литиевые продукты в 2021–2022 гг. к ним возобновился интерес инвесторов. В условиях высоких цен на литиевое сырье становятся привлекательными и проекты разработки месторождений сподуменовых пегматитов, в первую очередь – Колмозерского месторождения в Мурманской области. Необходимо сделать переоценку известных российских месторождений сподуменовых пегматитов близ развитых промышленных инфраструктур с учетом современных экономических условий и новых технологий переработки литиевого сырья. Новые геологоразведочные работы могут привести к обнаружению новых месторождений сподуменовых пегматитов, что и реализуется на примере опоскования Ташеглинской площади в Кемеровской области.

Ключевые слова:

Литий, стратегическое сырье, импортозависимость, сподуменовые пегматиты, гидроминеральные месторождения, проекты.

Введение

Литиевое сырье используется для обеспечения производства литиевых продуктов, применяемых в алюминиевой промышленности (в электролизе глинозема, легировании алюминия) [1], в атомной энергетике (теплоноситель, аккумуляция водорода) [2], в стеклокерамике (метасиликаты лития) [3], в смазочных материалах [4], в электрических элементах питания (электролиты и аноды) [5]. Последнее направление использования литиевых продуктов является самым быстро растущим по объемам потребления [6].

Литий, используемый в технологиях атомной энергетике [2], входит в перечень стратегических видов минерального сырья (Распоряжение Правительства РФ от 16 января 1996 г. № 50-р). В период плановой экономики в СССР добывалось 40–50 тыс. т литиевого (сподуменового) концентрата (1,5–1,8 тыс. т в пересчете на литий), но в 1997 г. единственное добывающее предприятие (Забайкальский ГОК, разрабатывающий Завитинское месторождение сподуменовых пегматитов в Забайкальском крае), было оста-

новлено ввиду выработки рентабельных запасов. Государство в 1997–2012 гг. в Федеральной целевой программе «Добыча, производство и потребление лития и бериллия. Развитие производства тантала, ниобия и олова на предприятиях Министерства Российской Федерации по атомной энергии» (Постановление Правительства РФ от 10.11.1996 г. № 1345), поддерживало инициативы возрождения Забайкальского ГОК, но ввиду ограниченности финансирования эти работы в 2002 г. были прекращены. Спрос же на литиевые продукты для внутренних потребностей полностью удовлетворялся за счет импорта. Для переработки импортировалось до 8,8 тыс. т/год карбоната лития, из них производится до 8,5 тыс. т/год оксидов и гидрооксидов лития, из которых только до 1,7 тыс. т/год приходится на внутреннее потребление. Избыток произведенного продукта направлялся на экспорт, обеспечивая тем самым работоспособность литиевой отрасли России в сложных политических условиях.

Мировое потребление лития в начале 1990-х гг. составляло 9–10 тыс. т/год 100 % Li, в дальнейшем

наблюдался плавный рост потребления до 26 тыс. т 100 % Li в 2015 г., после чего произошел взрывной рост востребованности литиевых продуктов для производства электрических элементов питания до 100 тыс. т 100 % Li в 2021 г. [2–14]. В России в это же время увеличились объемы производства оксидов и гидроксидов лития из импортного сырья (с 1,0 тыс. т в 2007 г. до 10,3 тыс. т в 2021 г.), большая часть которых отправляется на экспорт, обеспечивая тем самым работоспособность российской перерабатывающей литиевой отрасли.

Вопрос снижения импортозависимости стратегического литиевого сырья в новых условиях роста востребованности конечных литиевых продуктов на внутреннем российском рынке потребления [15] весьма актуален, и он может быть решен путем создания национальных добывающих производств на основе имеющихся объектов минерально-сырьевой базы лития.

Методика

Проведен контент-анализ научных источников литературы, национальных зарубежных и российских отчетов и докладов, периодических изданий, посвященных тематике минерально-сырьевой базы лития России. Ресурсы лития отдельных месторождений оценивались по известным средним содержаниям LiO₂ и объемам руды или по их долям в суммарных запасах лития России.

Минерально-сырьевая база литиевого сырья России

Промышленно значимые месторождения лития представлены двумя минеральными и одним геотехнологическим типами:

- литиеносные (сподуменовые) и комплексные (Li, Be, Nb, Ta, Sn) пегматиты [16, 17];
- редкометалльные апогранитные метасоматиты (оловоносные циннвальдитовые грейзены, бериллиеносные олигоклаз-флогопитовые грейзены, слюдисто-флюоритовые метасоматиты) в комплексных месторождениях (Be, Nb, Ta, Sn, флюорит) с попутной литиевой минерализацией (лепидолит, циннвальдит, поллуцит, полилитионит, литиевый мусковит, амблигонит) [18, 19];
- гидроминеральные литиеносные рапы озер и рассолы подземных вод [20, 21].

Серьезной проблемой их освоения является учет запасов литиевых месторождений по устаревшим кондициям, основанных на недостаточно эффективных технологиях добычи, обогащения и переработки литиевого сырья, рассчитанных в старых масштабах цен, зачастую с пониженным порогом рентабельности. Примером реальности оптимизации старых проектов может быть пересчет технико-экономического обоснования разработки Туганского титанциркониевого месторождения (также полностью импортозависимых видов минеральных продуктов), где изменили пороговые кондиции и исключили из проекта производство невостребованного низкогокачественного каолина, что позволило начать разработку этого месторождения [22].

Подготовленные минеральные ресурсы лития в 17 собственно литиевых (сподуменовых) и комплексных (Li, Be, Nb, Ta, Sn, флюорит) месторождениях оцениваются в 1650 тыс. т 100 % Li [17].

Завитинское месторождение *сподуменовых пегматитов* в Забайкальском крае [23] (рисунок) разрабатывалось в 1941–1997 гг. Его остаточные балансовые запасы составляют 210 тыс. т LiO₂ (95 тыс. т 100 % Li) при среднем содержании 0,69 % LiO₂. В наличии также 20 млн т накопленных отвальных продуктов, содержащих 0,25–0,30 % LiO₂ ввиду низкого уровня извлечения в концентрат (40–60 %) [24]. Здесь возможны добычные работы остаточных балансовых запасов и переработка отвальных продуктов [25, 26].

Геологоразведочные работы произведены на месторождениях сподуменовых пегматитов в Кольской (Колмозерское, ресурсы 395 тыс. т 100 % Li при среднем содержанием 1,14 % LiO₂; Полмостундровое, 165 тыс. т, 1,25 %; Вороньтундровое, 5 тыс. т, 0,9 %), Алтайской (Алахинское, 15 тыс. т, 0,71 %), Саянской (Гольцовое, 220 тыс. т, 0,79 %; Урицкое, 170 тыс. т, 1,09 %; Белореченское, 75 тыс. т, 1,12 %; Вишняковское, 20 тыс. т, 0,09 %) и Тувинской (Тастыгское, 280 тыс. т, 1,46 %) провинциях. Из них наиболее благоприятно к отработке Колмозерское месторождение (Мурманская область), расположенное близ действующего Ловозерского ГОК [26].

Наиболее значимое по качеству Тастыгское месторождение сподуменовых пегматитов в Республике Тыва еще на стадии разведки отнесено к забалансовым ввиду его нахождения в труднодоступной местности высокогорья. Аналогично вне развитой инфраструктуры находятся Гольцовое, Белореченское и Вишняковское (Иркутская область), Алахинское (Республика Алтай), Полмостундровое и Вороньтундровое (Мурманская область) месторождения.

В условиях значительного роста мировых цен на карбонаты лития (с 13 тыс. \$ США/т в 2018 г. до 75 тыс. \$ США/т в начале 2022 г.) ПАО «Росатом» совместно с ПАО «Норильский Никель» планируют разработку Колмозерского месторождения силами горнорудного дивизиона холдинга АО «Атомредметзолото», включая строительство карьера и обогатительной фабрики в районе месторождения, а также переработку в Мончегорске с использованием мощностей «Норникеля». Планируемый выпуск карбонатов и оксидов лития – до 50 тыс. т/год [27]. Уже возникают осложнения реализации проекта – только разовый взнос при получении лицензии на Колмозерское месторождение, рассчитанный по существующей методике [28], составляет 3,8 млрд р., а ведь еще требуется доразведка месторождения, переоценка ТЭО его разработки и только после этого разворачивание проекта добычи с ожидаемыми сроками начала выпуска продукции в 2026 г. [29]. Именно на примере ситуации с литием уже подготовлен проект уменьшения размера разового платежа за лицензию в 10 раз для редких металлов [30]. Для приближения сроков начала выпуска литиевого сырья желательным было бы сформировать менее затратный этап первой очереди эксплуатации месторождения с годовым выпуском карбоната лития до 10 тыс. т.



Рисунок. Месторождения лития, добывающие предприятия и предприятия, перерабатывающие литиевое сырье: 1 – минеральные литиеносные провинции (I – Кольская, II – Южно-Уральская, III – Алтайская, IV – Кузнецкая [Таштыгинская], V – Тувинская [Сангиленская], VI – Восточно-Саянская, VII – Забайкальская, VIII – Южно-Якутская [Тунгурчинская], IX – Приморская [Ханкайская]); 2 – гидроминеральные литиеносные бассейны (I – Крымско-Северокавказский, II – Прикаспийский, III – Ангаро-Ленский); 3 – пегматитовые месторождения лития (а – с подсчитанными запасами, б – с оцененными прогнозными ресурсами); 4 – месторождения других полезных ископаемых с попутной литиевой минерализацией; 5 – озера с литиеносной рапой; 6 – гидроминеральные месторождения лития; 7 – добывающие предприятия (а – действующие, б – остановившие производство)

Figure. Lithium deposits, mining enterprises and enterprises processing lithium raw materials: 1 – mineral lithium-bearing provinces (I – Kola, II – South Ural, III – Altai, IV – Kuznetsk [Tashtynginskaya], V – Tuva [Sangilenskaya], VI – East Sayan, VII – Trans-Baikal, VIII – South Yakutsk [Tungurchinskaya], IX – Primorskaya [Khankai]); 2 – hydromineral lithium-bearing basins (I – Crimean – North Caucasus, II – Caspian, III – Angara-Lena); 3 – pegmatite lithium deposits (a – with calculated reserves, b – with estimated forecast resources); 4 – deposits of other minerals with associated lithium mineralization; 5 – lakes with lithium-bearing rapa; 6 – hydromineral lithium deposits; 7 – mining enterprises (a – operating, b – stopped production)

Комплексные месторождения с попутной литиевой минерализацией представляют собой сложные по составу цирконий-ниобиевое Улуг-Танзекское (300 тыс. т 100 % Li, 0,08 % LiO₂), колумбит-пирохлоровые (Ta-Nb) Этыкинское (50 тыс. т, 0,11 %), Орловское (25 тыс. т, 0,27 %), Ачиканское (20 тыс. т, 0,31 %) месторождения, слюдисто-флюоритовые Вознесенское (25 тыс. т, 0,45 %) и Пограничное (5 тыс. т, 0,16 %) месторождения, а также Малышевское изумрудно-бериллиево-слюдяное (10 тыс. т 100 % Li, 0,16 % LiO₂) месторождение. На разрабатываемых месторождениях тантала и ниобия (Орловский и Этыкинский ГОК в Забайкальском крае), изумрудов (Малышевский ГОК в Свердловской области) и флюорита (Ярославский ГОК в Приморском крае) литиевые минералы (лепидолит, циннвальдит, поллучит, полилитонит, литиевый мусковит, амблигонит) учитывались как попутный компонент, но не извлекались. Все эти месторождения требуют переоценки в условиях изменений конъюнктуры добываемого сырья, ценовых трансформаций используемых ресурсов и применения новых возможностей технологий добычи и переработки литиевого сырья.

В настоящее время на фоне увеличения спроса на литиевое сырье и роста его цен в мире активизировался интерес и к рудным типам литиевого сырья, в частности к сподуменовым пегматитам, в настоящее время реализуется более 100 новых геологоразведочных проектов [31]. Необходимо сделать переоценку известных российских месторождений сподуменовых пегматитов близ развитых промышленных инфраструктур с учетом современных экономических условий и новых технологий переработки литиевого сырья. Также в России возможно обнаружение новых месторождений сподуменовых пегматитов, что и реализуется на примере опискования Ташеглинской площади в Кемеровской области [17].

Поисковые работы необходимо проводить на обнаружение не только сподуменовых месторождений, но и на лепидолитовое, циннвальдитовое, петалитовое сырье, а также на принципиально новые виды литиевого сырья (гекторитовые глины и ядарит, ставшие предметом инновационных проектов [32]).

Гидроминеральные ресурсы лития России ранее изучались лишь на уровне их прогнозирования.

По формации месторождений литиеносной озерной рапы на территории Российской Федерации про-

изводились специализированные работы, но в силу природно-климатических условий сделан вывод по бесперспективности их обнаружения [17]. Лишь на одном Марфинском озере в Крыму зафиксирована концентрация лития 50 мг/л [21].

Проводились попутные поиски лития в подземных водах в рассолах соленосных провинций и околонефтяных водах нефтегазовых месторождений, фиксировались высокие его концентрации, но оценки с позиции разработки литиеносных гидроминеральных месторождений не проводились. Единственное разведанное гидроминеральное месторождение лития – Знаменское в Иркутской области, с годовым дебетом рассолов 40,5 тыс. м³ при содержании Li₂O 420 мг/л, и на нем можно было бы извлекать до 80 т карбоната лития в год. Но владелец лицензии на это месторождение ООО «НПВФ «Брайнсиб» с оператором добычи ООО «Техрас» литиевые продукты из рассолов не извлекают [20].

Тем не менее гидроминеральные источники лития заслуживают серьезного внимания. Высокие концентрации лития зафиксированы в нефтяных водах ряда месторождений, в Восточной Сибири – Сухотунгуское (220 мг/л), Куюмбинское (290 мг/л), Кавыктинское (380 мг/л), Непско-Батуобинские (170 мг/л), Тетеро-Алтыбское (120 мг/л) [33–36], в Прикаспийском бассейне на Оренбургском месторождении (48 мг/л) [37], в дренажных водах алмазных месторождений – Трубка Удачная в Республике Саха-Якутия (150 мг/л) [36, 38], в изливах геотермальных источников – Берикейское (42 мг/л), Таруминское (195 мг/л) и Сухокумское (41 мг/л) месторождения в Республике Дагестан [39] и Пауджетское месторождение на Камчатке [40]. Потенциальные ресурсы лития по Восточной Сибири оцениваются в 5,5 тыс. т 100 % Li/год [36]. Здесь известны фонтанировавшие скважины с дебитом рассола до 5–7 тыс. м³/сут с выносом на поверхность до 10 т хлорида лития в сутки [36]. Кроме того, литиеносные рассолы содержат также высокие концентрации брома, йода и бора, которые можно попутно извлекать.

Предпосылками для освоения гидроминеральных месторождений лития является их нахождение в сфере действующих добывающих нефтегазовых предприятий и других хозяйствующих субъектов (добычи алмазов, соляных промыслов, геотермальных станций). Препятствиями этому являются недостаточная изученность этих месторождений с позиции их сырьевого обеспечения (сведений о фильтрационных свойствах горного массива, ожидаемых дебетов эксплуатационных скважин), осложнений технологий добычи (осаждения солей в скважинах, рассолопроводах и другом технологическом оборудовании, аномально высокое пластовое давление) и переработки гидроминерального сырья (сложности сорбции, десорбции и разделения полезных компонентов, наличия мешающих обогащению примесей, сложности утилизации отработанных рассолов). Требуется провести системные геологоразведочные работы на площадях известных гидроминеральных проявлений лития с оценкой их эксплуатационных, технологических и экономических параметров. Объектом добычи мо-

жет стать любое из известных гидроминеральных месторождений, доступных в сфере действующих предприятий.

Наиболее реален в ближайшее время пилотный проект добычи лития из гидроминерального сырья на Ковыктинском газовом месторождении ПАО «Газпром» – ведутся НОКР технико-экономической добычи лития (ООО «ИСТ Эксплорейшен») [15], заключено соглашение с ООО «Иркутская нефтяная компания» по реализации проекта по добыче и переработке пластовых рассолов для получения соединенного лития [41]. Проектом предусматриваются годовые объемы добычи карбоната лития на уровне 705 т/год (из одной добычной скважины), капитальные вложения (геологоразведочные работы, строительство добычной и поглощающей скважин, оборудование промысла и его монтаж, объекты инфраструктуры) оцениваются в 1,8 млрд р., эксплуатационные расходы – 238 млн р./год, ВНД проекта – 15,7 %, начало выпуска продукции – 2025 г. [42]. В дальнейшем возможно строительство дополнительных добычных скважин и, соответственно, кратное увеличение добычи. Возможно и сокращение сроков реализации этого пилотного проекта.

Требуется также продолжение ревизионных работ по оценке литиеносности попутных нефтяных вод во всех нефтегазовых провинциях России, а не только в пределах известных бассейнов литиеносных подземных вод.

ПАО «Росатом» предпринимает также попытки участия в проектах разработки гидроминеральных месторождений лития в Чили и Боливии [29]. В результате политических санкций сделка с канадской компанией Wealth Minerals Ltd по чилийскому проекту не состоялась, но в Боливии переговоры по участию российского холдинга в литиевых проектах продолжается.

Развитие технологий обогащения и переработки литиевого сырья

Одним из направлений увеличения объемов выпуска литиевых продуктов является улучшение показателей обогащения и переработки минерального и гидроминерального сырья [19, 32, 43, 44].

Массово используемая технология *обогащения сподуменовых руд* путем их отжига приводит к потерям в хвостах обогащения до 30–40 % от исходного сырья. Но появляются и принципиально новые технологии обогащения сподумена [16]. Технология обогащения сподуменовых руд с применением новых флотореагентов разработана во ВНИИХТ [32]. Для обогащения отвальных продуктов Завитинского месторождения предложен радиометрический способ обогащения [45]. В Канаде предложен тяжелосредный способ обогащения сподуменового концентрата [46]. В Австралии разработана гидрометаллургическая технология Sileach-процесса переработки сподумена без энергозатратной стадии отжига [43].

Лепидолитовый минеральный продукт, более сложный в обогащении и переработке, в настоящее время добывается на отдельных месторождениях в

Китае [47], Португалии и Зимбабве [31]. Повышению извлечения лепидолита способствуют новые флотационные реагенты, применяемые также на обогащении бедных отвалных продуктов [48]. Проводятся также исследования по извлечению лития из лепидолита методом биологического выщелачивания [49].

Переработка литиевых минералов (сподумена, пегматита, лепидолита и цинвальдита) на карбонат лития методом прямой карбонизации более экономична по сравнению с применяемой сернокислотной технологией [50]. В Канаде разработан метод переработки сподуменного концентрата путем повторяющегося хлорирования, с более низкими издержками производства по сравнению с сернокислотным методом [19]. Перспективен и процесс прямой переработки сподумена в оксиды лития [19].

Для извлечения из рапы озер и подземных вод *гидроминерального литиевого сырья* разрабатываются новые технологии и технологические решения, серьезно улучшающие уже известные переделы:

- использование селективных обратимых сорбентов лития [51, 52];
- сорбционные технологии комплексного извлечения полезных компонентов (включая литий) из нефтяных вод [53, 54];
- мембранная технология избавления рассолов от магния, осложняющего селективное извлечение из раствора лития [55].

Выводы

В настоящее время состояние российской отрасли производства литиевой продукции характеризуется отсутствием национальной добычи литиевого сырья и тотальной импортозависимостью по карбонату лития. Устойчиво растущий спрос на литий со стороны производителей аккумуляторов, вызвавший беспрецедентный рост мировых цен на оксиды лития, при сохраняющейся в обозримом будущем геополитической неопределенности создает благоприятные предпо-

сылки для активизации отечественной литиевой индустрии.

Гидроминеральные месторождения лития в подземных водах в России ранее не рассматривались как источник литиевого сырья.

Воссоздание национальной добычи стратегического литиевого сырья с целью его импортозамещения возможно, в первую очередь, введением в эксплуатацию гидроминеральных месторождений подземных рассолов в инфраструктурах действующих добывающих нефтегазовых предприятий и других хозяйствующих субъектов (добычи алмазов, соляных промыслов, геотермальных станций). Наиболее перспективен пилотный проект попутной добычи лития на Ковыктинском месторождении газа в Восточной Сибири.

Известные подготовленные месторождения традиционного технологического типа сподуменных пегматитов в России длительное время были малопривлекательны по морально и технически устаревшим технико-экономическим показателям и лишь в условиях резкого роста цен на литиевые продукты в 2021–2022 гг. к ним возобновился интерес инвесторов.

В условиях высоких цен на литиевое сырье в настоящее время становятся привлекательными и проекты разработки месторождений сподуменных пегматитов, в первую очередь – Колмозерского месторождения в Мурманской области. Необходимо также сделать переоценку других известных российских месторождений сподуменных пегматитов близ развитых промышленных инфраструктур с учетом современных экономических условий и новых технологий переработки литиевого сырья. Новые геологоразведочные работы могут привести к обнаружению новых месторождений сподуменных пегматитов, что и реализуется на примере опоскования Ташеглинской площади в Кемеровской области.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-28-01742).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nicholson P. Past and future development of the market for lithium in the World aluminium industry // *Energy*. – 1978. – V. 3. – № 3. – P. 243–246. DOI: 10.1016/0360-5442(78)90019-1
2. Ktalkherman M.G., Emelkin V.A., Pozdnyakov B.A. Production of lithium oxide by decomposition lithium carbonate in the flow of a heat carrier // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. – 2009. – V. 43. – № 1. – P. 88–93. DOI: 10.1134/S0040579509010114.
3. Sheets J. New lithium market // *Ceramic Engineering and Science Proceedings*. – 2000. – V. 21. № 5. – P. 97–99.
4. Yang C.-H. Market game analysis between resource suppliers and downstream enterprises – based on lithium-base grease industry in China // *International Conference on Management Science and Engineering – 19th Annual Conference Proceedings*, 20–22 September 2012. – Code 956522012. – Article number 64142642012. – P. 757–761. DOI: 10.1109/ICMSE.2012.6414264.
5. Taylor D.R., Young R.I. Lithium use in batteries: demand and supply considerations. – New York: Nova Science Publishers, Inc., 2013. – 80 p.
6. Zhou P., Tang J.-R., Zhng T. Supply and demand prospect of global lithium resources and some suggestions // *Geological Bulletin of China*. – 2014. – V. 33. – № 10. – P. 1532–1538.
7. Swart P., Dewulf J., Biernaux A. Resource demand for the production of different cathode materials for lithium ion batteries // *Journal of Cleaner Production*. – 2014. – V. 84. – № 1. – P. 391–399. DOI: 10.1016/j.jclepro.2014.01.056.
8. Sanders M. Lithium-ion battery raw material supply and demand 2016–2025 // *Global Battery Raw Materials*. – San Francisco, 19–20 June 2017. – Code 139741. – P. 162–181.
9. Bailey M.P. Lithium battery demand drives process evolution // *Chemical Engineering (United States)*. – 2018. – V. 125. – № 4. – P. 14–19.
10. Lithium market research – global supply, future demand and price development / G. Martin, L. Rentsch, M. Höck, M. Bertau // *Energy Storage Materials*. – 2017. – V. 6. – P. 171–179. DOI: 10.1016/j.ensm.2016.11.004.
11. Zhang B., Yan N., Li W. Power market bidding strategy for lithium battery energy storage based on energy distribution // *Dianli Jianshe [电力建设] / Electric Power Construction*. – 2018. – V. 39. – № 5. – P. 138–142. DOI: 10.3969/j.issn.1000-7229.2018.05.017.
12. Supply and demand response trends of lithium resources driven by the demand of emerging renewable energy technologies in China / D. Liu, X. Gao, H. An, Y. Qi, X. Sun, Z. Wang, Z. Chen, F. An, N. Jia // *Resources, Conservation and Recycling*. – 2019. – V. 145. – P. 311–321. DOI: 10.1016/j.resconrec.2019.02.043.
13. Exploring behavior changes of the lithium market in China: toward technology-oriented future scenarios / D. Liu, X. Gao, H. An, Y. Qi, Z. Wang, N. Jia, Z. Chen // *Resources Policy*. – 2020. – V. 69. – Article number 101885. DOI: 10.1016/j.resourpol.2020.101885.

14. Лымарь В.К., Белоусова Е.Б. Мировой рынок литиевого сырья и соединений лития // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. – 2021. – № 1–6. – С. 116–118.
15. Концепция по развитию производства и использования электрического автомобильного транспорта в Российской Федерации на период до 2030 года / Утв. Распоряжение Правительства РФ от 23.08.2021 N 2290-р // Собрание законодательства РФ, 30.08.2021, № 35, ст. 6327.
16. Spodumene: the lithium market, resources and processes / C. Dessemond, F. Lajoie-Leroux, G. Soucy, N. Laroche, J.-F. Magnan // Minerals. – 2019. – V. 9. – № 6. – Article number 334. DOI: 10.3390/min9060334.
17. Толкушкина Е.А., Торикова М.В., Комин М.Ф. Минерально-сырьевая база лития: проблемы развития и использования // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. – 2012. – № 2. – С. 2–9.
18. Кременецкий А.А., Линде Т.П., Юшко Н.А., Шадрман Ф.И. Минеральное сырье. Литий. Справочник. – М.: ЗАО «Геоинформмарк», 1999. – 49 с.
19. Li H., Eksteen J., Kuang G. Recovery of lithium from mineral resources: state-of-the-art and perspectives – a review // Hydrometallurgy. – 2019. – V. 189. – Article number 105129. DOI: 10.1016/j.hydromet.2019.105129.
20. Плотникова Р.И., Лукьянчиков В.М. Ресурсная база промышленных подземных вод и проблемы ее освоения // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. – 2010. – № 5. – С. 2–7.
21. Ключарев Д.С., Михеева Е.Д. К вопросу о содержаниях лития и попутных компонентов в промышленных водах перспективных площадей территории России // Разведка и охрана недр. – 2020. – № 4. – С. 53–60.
22. Кабанов А.А., Ахмаджин Н.Ю. Туганское месторождение – первенец промышленной разработки титанциркониевых россыпей России // Горный журнал. – 2021. – № 10. – С. 54–64.
23. Голиков А.С. Завитинское месторождение // Записки Ленинградского горного института. – 1953. – Т. XXVIII. – С. 59–102.
24. Воссоздание сырьевой базы литиевой промышленности в Российской Федерации / Г.А. Сарычев, В.Ю. Кольцов, Ю.М. Трубаков, И.Г. Тананаев // Дни науки–2018: XVIII Всероссийская научно-практическая конференция. 70 лет ФГУП «ПО «МАЯК»; Т. 1. Материалы конференции. – Озёрск: ОТИ НИЯУ МИФИ, 2018. – С. 36–39.
25. Отвалы Завитинского литиево-бериллиевого месторождения как сырье для получения лития / Ю.В. Азарова, В.В. Казанцев, В.Ю. Кольцов, Г.А. Сарычев, И.Г. Тананаев // Обогащение руд. – 2015. – № 2 (356). – С. 42–46. DOI: 10.17580/or.2015.02.09.
26. Быховский Л.З., Пикалова В.С. Минерально-сырьевая база редких металлов Северо-Запада России – основа создания центра редкометаллической промышленности страны // Разведка и охрана недр. – 2015. – № 1. – С. 3–7.
27. Смертина П. Литий берут в разработку: «Росатом» и «Норникель» займутся его добычей в Мурманской области // Коммерсантъ. – 2022. – № 73 (7274) от 26.04.2022 г. URL: <https://www.kommersant.ru/doc/5327599> (дата обращения: 15.05.2022).
28. Правила определения размера разовых платежей за пользование недрами на участках недр, которые предоставляются в пользование без проведения аукционов / Утв. Постановлением Правительства РФ от 28.12.2021 г. N 2498 // Собрание законодательства РФ, 03.01.2022, N 1 (Ч. III), Ст. 200.
29. Смертина П. «Росатом» аккумулирует литий: госкорпорация вложится в добычу металла для электромобилей // Коммерсантъ. – 2021. – № 132 (7094) от 29.07.2021 г. URL: <https://www.kommersant.ru/doc/4919729> (дата обращения: 15.05.2022).
30. Проект Постановления Правительства РФ «О порядке определения размера разовых платежей за пользование недрами на участках недр, которые предоставляются в пользование без проведения аукционов» (подготовлен Минприроды России, ID проекта 02/07/08-21/00119050).
31. Jaskula B.W. 2017 Minerals Yearbook. Lithium [advance release]. U.S. Geological Survey. 2020. P. 1–11. URL: [Lithium 2017 \(amazonaws.com\)](https://www.amazonaws.com) (дата обращения: 15.05.2022).
32. Усова Т.Ю., Михеева Е.Д. Возможности расширения сырьевой базы лития за счет применения новых технологий переработки сырья // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. – 2018. – № 1. – С. 73–79.
33. Перспективы использования промышленных рассолов Сибирской платформы для извлечения лития и брома / С.Л. Шварцев, С.В. Алексеев, А.Г. Вахромеев, Л.П. Алексеева // Интерэкспо Гео-Сибирь. – 2012. – Т. 2. – № 1. – С. 30–34.
34. Литиеносные подземные воды Иркутской области и Западной Якутии / С.В. Алексеев, Л.П. Алексеева, А.Г. Вахромеев, Г.П. Шмаров // Горный журнал. – 2012. – № 2. – С. 8–13.
35. Поликомпонентные литиеносные рассолы Сибирской платформы – сырье многоцелевого назначения / А.Д. Рябцев, Н.П. Коцупало, А.Г. Вахромеев, М.Ф. Комин // Рациональное освоение недр. – 2013. – № 1. – С. 44–51.
36. Вахромеев А.Г. Месторождения промышленных поликомпонентных рассолов глубоких горизонтов гидроминеральной провинции Сибирской платформы // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2014. – № 9 (92). – С. 73–78.
37. Геологические ресурсы поликомпонентных рассолов нефтегазодобывающих регионов с целью расширения ассортимента выпускаемой продукции / Л.Ф. Ушивцева, Ю.В. Белякова, П.В. Киргизов, М.В. Фадеев, О.А. Шарова, Е.Н. Лиманский, Я.Л.О. Алмамедов // Геология, география и глобальная энергия. – 2011. – № 4 (43). – С. 102–107.
38. Дроздов А.В. Горно-геологические и технологические проблемы при строительстве подземного рудника «Удачный» // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2015. – № 2. – С. 125–131.
39. Комплексная переработка минерализованных геотермальных вод / А.Ш. Рамазанов, М.А. Каспарова, И.В. Сараяева, А.Б. Алхасов, О.М. Рамазанов // Экология и промышленность России. – 2016. – Т. 20. – № 2. – С. 14–17.
40. Попов Г.В. Изучение сорбции ионов лития из геотермальных рассолов ионообменными смолами // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. – 2019. – № 1 (35). – С. 199–206.
41. Иркутская нефтяная компания. – 2021. URL: <https://irkutskoil.ru/press-center/minpromtorg-gazprom-ink-podpisali-dorozhnyu-kartu-po-dobyche-litiya-na-kovyktinskome-mestorozhdenii/> (дата обращения: 15.05.2022).
42. Михайлов Д.В., Добрынин Е.В. Перспективы использования пластовых промышленных вод и рассолов Ковыктинского месторождения в качестве гидроминерального сырья. – Иркутск: ООО «Газпром добыча Иркутск», 2021. – 21 с. URL: https://www.pprog.ru/upload/best_pr_2021/Irkutskaya%20область/Проект/3%20Михайлов_Добрынин_Презентац.pdf (дата обращения: 15.05.2022).
43. Bohsen M. Lithium extraction techniques – a look at the latest technologies and the companies involved. – 2016. URL: <https://seekingalpha.com/article/3988497-lithium-extraction-techniques-look-latest-technologies-companies-involved> (дата обращения: 15.05.2022).
44. Комплекс современных технологических решений переработки сподуменовых руд / А.В. Курков, С.И. Ануфриева, Е.Г. Лихникевич, А.А. Рогожин // Разведка и охрана недр. – 2018. – № 9. – С. 44–52.
45. Исследование обогащения забалансовой руды Завитинского литий-бериллиевого месторождения радиометрическими методами / И.Г. Балакина, А.В. Лаврентьев, Г.А. Сарычев, И.Г. Тананаев // Обогащение руд. – 2015. – № 6 (360). – С. 28–34. DOI: 10.17580/or.2015.06.06.
46. Recent developments in preconcentration using dense media separation / I. Grewal, M. Lundt, D. Wong, W. Tse. – 2016. URL: <https://www.911metallurgist.com/blog/wp-content/uploads/2016/05/Dense-Media-Separation.pdf> (дата обращения: 15.05.2022).
47. Liu Y.L., Liu J. The flotation process of lepidolite in Jiangxi province in China // Advanced Materials Research. – 2014. – V. 1033–1034. – P. 1309–1312. – Article number 108719. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.1033-1034.1309.
48. Recycling lepidolite from tantalum-niobium mine tailings by a combined magnetic-flotation process using a novel gemini surfactant: from tailings dams to the «bling» raw material of lithium / Z. Huang, S. Zhang, C. Cheng, H. Wang, R. Liu, Y. Hu, G. He, X. Yu, W. Fu // ACS Sustainable Chemistry and Engineering. –

2020. – V. 8 (49). – P. 18206–18214. DOI: 10.1021/acssuschemeng.0c06609.
49. Lithium bioleaching from lepidolite using the yeast *Rhodotorula rubra* / R. Marcinčáková, J. Kaduková, A. Mražíková, O. Velgosošová, M. Vojtko // *Inżynieria Mineralna*. – 2015. – V. 16. – № 1. – P. 1–6.
50. Lithium extracting from zinnwaldite: economical comparison of an adapted spodumene and a direct-carbonation process / L. Rentsch, G. Martin, M. Bertau, M. Höck // *Chemical Engineering and Technology*. – 2018. – V. 41. – № 5. – P. 975–982. DOI 10.1002/ceat.201700604.
51. Попов Г.В. Выделение лития на сорбентах ТОКЕМ-160 и AMBERLITE IR-120 из водных растворов // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2020. – Т. 331. – № 10. – С. 146–154. DOI: <https://doi.org/10.18799/24131830/2020/10/2862>.
52. Извлечение лития из жидких сред композиционными материалами на основе диоксидов титана и марганца / Л.Н. Рождественская, М.А. Третьяк, А.В. Пальчик, В.Н. Беляков // *Ученые записки Таврического национального университета. Серия: Биология и химия*. – 2013. – Т. 26 (65). – № 4. – С. 372–376.
53. Способ комплексной переработки попутных вод нефтяных месторождений: пат. RU 2189362 С2, 20.09.2002; № 2000116192/12 заявл. 19.06.2000.
54. Способ комплексной переработки попутных вод нефтяных месторождений: пат. RU 2724779 С1, № 2020100726; заявл. 14.01.2020, опубл. 25.06.2020.
55. Комплексная переработка литиеносных бромсодержащих высокоминерализованных рассолов / Н.П. Коцупало, А.Д. Рябцев, А.А. Кураков, Л.А. Серикова, Е.П. Гущина // *Известия Томского политехнического университета*. – 2004. – Т. 307. – № 7. – С. 70–76.

Поступила 27.07.2022 г.

Прошла рецензирование 21.09.2022 г.

Информация об авторах

Боярко Г.Ю., доктор экономических наук, кандидат геолого-минералогических наук, профессор, нефтегазовое отделение Инженерной школы природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет

Хатьков В.Ю., начальник департамента, ПАО Газпром; соискатель нефтегазового отделения Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Ткачева Е.В., инженер организационного отдела Инженерной школы природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет.

UDC 553:661.834

LITHIUM RAW POTENTIAL IN RUSSIA

Grigory Yu. Boyarko¹,
gub@tpu.ru

Vitaly Yu. Khatkov^{1,2},
V.Khatkov@adm.gazprom.ru

Evganiya V. Tkacheva¹,
belayaev@tpu.ru

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

² PJSC «Gazprom»,
2, Pobedy square, St. Petersburg, 196143, Russia.

The relevance of the work is caused by the problems of Russia's total import dependence on lithium raw materials in the absence of national production of this critical raw material.

Purpose: to study lithium raw material base in Russia and the prospects of national production of its extraction.

Methods: content analysis of all information on the subject of the mineral resource base of lithium in Russia.

Results. Currently, the state of the Russian lithium production industry is characterized by the absence of national extraction of lithium raw materials and total import dependence on lithium carbonate. The steadily growing demand for lithium from battery manufacturers, which has caused an unprecedented increase in world prices for lithium products, creates favorable prerequisites for the activation of the domestic lithium industry. The reconstruction of the national production of strategic lithium raw materials for its import substitution is possible, first of all, by the commissioning of hydromineral deposits of underground brines in the infrastructures of existing oil and gas producing enterprises and other economic entities. The most promising pilot project is associated with lithium production at the Kovykta gas field in Eastern Siberia. The well-known prepared deposits of the traditional technological type of spodumene pegmatite's in Russia for a long time were unattractive in terms of morally and technically outdated technical and economic indicators, and only in the conditions of a sharp increase in prices for lithium products in 2021–2022, investors' interest in them resumed. In the conditions of high prices for lithium raw materials, projects for development of spodumene pegmatite deposits, primarily the Kolmozersky deposit in the Murmansk region, are also becoming attractive. It is necessary to reassess the well-known Russian spodumene pegmatite deposits near the developed industrial infrastructures, taking into account modern economic conditions and new technologies for processing lithium raw materials. New exploration work may lead to the discovery of new deposits of spodumene pegmatite, which is realized by the example of the search for Tasheglinskaya Square in the Kemerovo region.

Key words:

Lithium, strategic raw materials, import dependence, spodumene pegmatite, hydromineral deposits, projects.

The research was carried out using the funds of the grant of the Russian Science Foundation (project no. 22-28-01742).

REFERENCES

- Nicholson P. Past and future development of the market for lithium in the World aluminium industry. *Energy*, 1978, vol. 3, no. 3, pp. 243–246. DOI: 10.1016/0360-5442(78)90019-1.
- Ktalkherman M.G., Emelkin V.A., Pozdnyakov B.A. Production of lithium oxide by decomposition lithium carbonate in the flow of a heat carrier. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2009, vol. 43, no 1, pp. 88–93. DOI: 10.1134/S0040579509010114.
- Sheets J. New lithium market. *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 2000, vol. 21, no. 5, pp. 97–99.
- Yang C.-H. Market game analysis between resource suppliers and downstream enterprises – based on lithium-base grease industry in China. *International Conference on Management Science and Engineering – 19th Annual Conference Proceedings*, 20–22 September 2012. Code 956522012, article number 64142642012, pp. 757–761. DOI: 10.1109/ICMSE.2012.6414264.
- Taylor D.R., Young R.I. *Lithium use in batteries: demand and supply considerations*. New York, Nova Science Publishers, Inc., 2013. 80 p.
- Zhou P., Tang J.-R., Zhng T. Supply and demand prospect of global lithium resources and some suggestions. *Geological Bulletin of China*, 2014, vol. 33, no. 10, pp. 1532–1538.
- Swart P., Dewulf J., Biernaux A. Resource demand for the production of different cathode materials for lithium ion batteries. *Journal of Cleaner Production*, 2014, vol. 84, no. 1, pp. 391–399. DOI: 10.1016/j.jclepro.2014.01.056.
- Sanders M. Lithium-ion battery raw material supply and demand 2016–2025. *Global Battery Raw Materials*. San Francisco, 19–20 June 2017. Code 139741, pp. 162–181.
- Bailey M.P. Lithium battery demand drives process evolution. *Chemical Engineering (United States)*, 2018, vol. 125, no. 4, pp. 14–19.
- Martin G., Rentsch L., Höck M., Bertau M. Lithium market research – global supply, future demand and price development. *Energy Storage Materials*, 2017, vol. 6, pp. 171–179. DOI: 10.1016/j.ensm.2016.11.004.
- Zhang B., Yan N., Li W. Power market bidding strategy for lithium battery energy storage based on energy distribution. *Dianli Jianshe/Electric Power Construction*, 2018, vol. 39, no 5, pp. 138–142. DOI: 10.3969/j.issn.1000-7229.2018.05.017.
- Liu D., Gao X., An H., Qi Y., Sun X., Wang Z., Chen Z., An F., Jia N. Supply and demand response trends of lithium resources driven by the demand of emerging renewable energy technologies in China. *Resources, Conservation and Recycling*, 2019, vol. 145, pp. 311–321. DOI: 10.1016/j.resconrec.2019.02.043.
- Liu D., Gao X., An H., Qi Y., Wang Z., Jia N., Chen Z. Exploring behavior changes of the lithium market in China: Toward technology-oriented future scenarios. *Resources Policy*, 2020, vol. 69, article no 101885. DOI: 10.1016/j.resourpol.2020.101885.

14. Lyman V.K., Belousova E.B. World market of lithium raw materials and lithium compounds. *Mineral resources of Russia. Economics and Management*, 2021, vol. 1–6, pp. 116–118. In Rus.
15. *Kontseptsiya po razvitiyu proizvodstva i ispolzovaniya elektricheskogo avtomobilnogo transporta v Rossiyskoy Federatsii na period do 2030 goda* [Concept for the development of production and use of electric motor transport in the Russian Federation for the period up to 2030]. Approved by the Decree of the Government of the Russian Federation from 08/28/2021, no 2290-r. Consolidated Statutes of the Russian Federation, no. 35 from 08/30/2021, article 6327.
16. Dessemond C., Lajoie-Leroux F., Soucy G., Laroche N., Magnan J.-F. Spodumene: the lithium market, resources and processes. *Minerals*, 2019, vol. 9, no 6, article no 334. DOI: 10.3390/min9060334.
17. Tolkushkina E.A., Torikova M.V., Komin M.F. Lithium mineral resources: development and use problems. *Mineral resources of Russia. Economics and Management*, 2012, no. 2, pp. 2–9. In Rus.
18. Kremenetskiy A.A., Linde T.P., Yushko N.A., Shaderman F.I. *Mineralnoe syre. Lityi. Spravochnik* [Mineral raw materials. Lithium. Directory]. Moscow, Geoinformmark Publ., 1999. 49 p.
19. Li H., Eksteen J., Kuang G. Recovery of lithium from mineral resources: state-of-the-art and perspectives – a review. *Hydrometallurgy*, 2019, vol. 189, article no. 105129. DOI: 10.1016/j.hydromet.2019.105129.
20. Plotnikova R.I., Lukyanchikov V.M. Industrial ground water resources and problems of their development. *Mineral resources of Russia. Economics and Management*, 2010, vol. 5. pp. 2–7. In Rus.
21. Klyucharev D.S., Mikheeva E.D. On the grade of lithium and by-products in lithium-bearing industrial groundwaters of potentially perspective territories of Russia. *Prospect and protection of mineral resources*, 2020, vol. 4, pp. 53–60. In Rus.
22. Kabanov A.A., Akhmadshchin N.Yu. Tuganskoe mestorozhdenie – pervenets promyshlennoy razrabotki titantsirkonievyykh rossypyey Rossii [Tuganskoe deposit is the first-born industrial development of titanium-zirconium placers in Russia]. *Gorny Zhurnal*, 2021, no. 10, pp. 54–64.
23. Golikov A.S. Zavitsinskoye mestorozhdenie [Zavitsinskoye deposit] *Zapiski Leningradskogo gornogo instituta*, 1953, vol. XXVIII, pp. 59–102.
24. Sarychev G.A., Koltsov V.Yu., Trubakov Yu.M., Tananaev I.G. Vossozhdaniye syrevoy bazy litievoy promyshlennosti v Rossiyskoy Federatsii [Reconstruction of the raw material base of the lithium industry in the Russian Federation]. *XVIII Vserossiyskaya nauchno-prakticheskaya konferentsiya. Dni nauki–2018. 70 let FGUP «PO «Mayak»; T. 1. Materialy konferentsii* [XVIII All-Russian scientific and practical conference. Days of Science–2018. 70 years of FSUE «PO «Mayak»]. Ozersk, OTI NIYAU MIFI Publ., 2018. Vol. 1, pp. 36–39.
25. Azarova Yu.V., Kazantsev V.V., Koltsov V.Yu., Sarychev G.A., Tananaev I.G. The Zavitsinskoye lithium-beryllium deposit dumps as raw material for lithium production. *Obogashchenie Rud*, 2015, vol. 2 (356), pp. 42–46. In Rus. DOI: 10.17580/or.2015.02.09.
26. Bykhovskiy L.Z., Pikalova V.S. Mineral resources of rare metals of the north-west of Russia – the basis of creation of the redkometallny center of the industry of the country. *Prospect and protection of mineral resources*, 2015, vol. 1, pp. 3–7. In Rus.
27. Smertina P. Lityi berut v razrabotku: «Rosatom» i «Normikel» zaymutsya ego dobychey v Murmanskoy oblasti [Lithium is being taken into development: Rosatom and Norilsk Nickel will be engaged in its production in the Murmansk region]. *Kommersant*, no. 73 (7274), 04/26/2022. Available at: <https://www.kommersant.ru/doc/5327599> (accessed 15 May 2022).
28. Pravila opredeleniya razmera razovykh platezhey za polzovanie nedrami na uchastkakh nedr, kotorye predostavlyayutsya v polzovanie bez provedeniya auktsionov [Rules for determining the amount of one-time payments for the use of subsurface resources in subsurface areas that are provided for use without auctions]. Approved by the Decree of the Government of the Russian Federation from 12/28/2021, no 2290-r. *Consolidated Statutes of the Russian Federation*, no. 1, 01/03/2022. P. III, article 200.
29. Smertina P. «Rosatom» akumuliruet lityi: goskorporatsiya vlozhit'sya v dobychu metalla dlya elektromobiley [Rosatom accumulates lithium: the state corporation will invest in the extraction of metal for electric vehicles]. *Kommersant*, no. 132 (7094), 07/29/2021. Available at: <https://www.kommersant.ru/doc/4919729>. (accessed 15 May 2022).
30. *O poryadke opredeleniya razmera razovykh platezhey za polzovanie nedrami na uchastkakh nedr, kotorye predostavlyayutsya v polzovanie bez provedeniya auktsionov* [On the procedure for determining the amount of one-time payments for the use of subsoil in subsoil plots that are provided for use without auctions]. Draft Decree of the Government of the Russian Federation. Prepared by the Ministry of Natural Resources of the Russian Federation, Project ID 02/07/08-21/00119050).
31. Jaskula B.W. 2017 Minerals Yearbook. Lithium [advance release]. *U.S. Geological Survey*, 2020, 11 p. Available at: [Lithium 2017 \(amazonaws.com\)](https://www.usgs.gov/centers/natural-resources/open-geo-data/lithium-2017) (accessed 15 May 2022).
32. Usova T.Yu., Mikheeva E.D. Possibilities for the lithium resource base expanding through the use of new technologies for raw materials processing diamond mining industry. *Mineral resources of Russia. Economics and Management*, 2018, no. 1, pp. 73–79. In Rus.
33. Shvarcev S.L., Alekseev S.V., Vakhromeev A.G., Alekseeva L.P. Perspektivy ispolzovaniya promyshlennykh rassolov Sibirskoy platformy dlya izvlecheniya lityi i broma [Prospects of using industrial brines of the Siberian platform for lithium and bromine extraction]. *Interexpo Geo-Siberia*, 2012, vol. 2, no. 1, pp. 30–34.
34. Alekseev S.V., Alekseeva L.P., Vakhromeev A.G., Shmarov G.P. Lithium-bearing underground water at Irkutsk Region and the Western Yakutia territory. *Gornyi Zhurnal*, 2012, no. 2, pp. 8–13.
35. Ryabtsev A.D., Kotsupalo N.P., Vakhromeev A.G., Komin M.F. Polikomponentnye litienosnyye rassoly Sibirskoy platformy – syre mnogotselevogo naznacheniya [Polycomponent lithium-bearing brines of the Siberian platform – multipurpose raw materials]. *Ratsionalnoe osvoenie nedr*, 2013, no. 1, pp. 44–51.
36. Vakhromeev A.G. Fields of industrial multicomponent brines of Siberian platform hydromineral province deep horizons. *Proceedings of Irkutsk State Technical University*, 2014, no. 9 (92), pp. 73–78. In Rus.
37. Ushivtseva L.F., Belyakova Yu.V., Kirgizov P.V., Fadeev M.V., Sharova O.A., Limansky E.N., Almamedov Ya.L.O. Geological resources of oil and gas producing regions of multicomponent brines in order to expand the product range. *Geology, geography and global energy*, 2011, no. 4 (43), pp. 102–107. In Rus.
38. Drozdov A.V. Mining-and-geological and engineering problems in construction of Udachny underground mine. *Mining informational and analytical bulletin*, 2015, no. 2, pp. 125–131. In Rus.
39. Ramazanov A.Sh., Kasparova M.A., Sarava I.V., Alkhasov A.B., Ramazanov O.M. Comprehensive utilization of mineralized geothermal waters as a solution to environmental problem. *Ecology and industry of Russia*, 2016, vol. 20, no. 2, pp. 14–17. In Rus.
40. Popov G.V. Studying the sorption of lithium ions from geothermal solutions by ion-exchange resins. *Bulletin of the Tver State University. Series: Chemistry*, 2019. vol. (35), pp. 199–206. In Rus.
41. *Irkutskaya neftyanaya kompaniya* [Irkutsk Oil Company]. 2021. Available at: <https://irkutskoil.ru/press-center/minpromtorg-gazprom-ink-podpisali-dorozhnyu-kartu-po-dobyche-lityi-na-kovyktinskom-mestorozhdenii/> (accessed 15 May 2022).
42. Mikhailov D.V., Dobrynin E.V. *Perspektivy ispolzovaniya plastyovykh promyshlennykh vod i rassolov Kovyktinskogo mestorozhdeniya v kachestve gidromineralnogo syrja* [Prospects for using reservoir industrial waters and brines of the Kovykta deposit as hydromineral raw materials]. Irkutsk, Gazprom Dobycha Irkutsk LLC, 2021. 21 p. available at: https://www.pprog.ru/upload/best_pr_2021/Иркутская%20область/Проект/3%20Михайлов_Добрынин_Презентация.pdf (accessed 15 May 2022).
43. Bohsen M. *Lithium extraction techniques – a look at the latest technologies and the companies involved*. 2016. Available at: <https://seekingalpha.com/article/3988497-lithium-extraction-techniques-look-latest-technologies-companies-involved> (accessed 15 May 2022).
44. Kurkov A.V., Anufrieva S.I., Likhnikovich E.G., Rogozhin A.A. Complex of modern technological solutions for spodumene ore processing. *Prospect and protection of mineral resources*, 2018, no. 9, pp. 44–52. In Rus.
45. Balakina I.G., Lavrentev A.V., Sarychev G.A., Tananaev I.G. *Issledovanie obogashcheniya zabalansovoy rudy Zavitsinskogo lityi-berillievogo mestorozhdeniya radiometricheskimi metodami* [The Zavitsinskoye deposit lithium-beryllium cut-off grade ore radiometric beneficiation study]. *Obogashchenie Rud*, 2015, vol. 6 (360), pp. 28–34. DOI: 10.17580/or.2015.06.06.

46. Grewal I., Lundt M., Wong D., Tse W. *Recent developments in preconcentration using dense media separation*. 2016. Available at: <https://www.911metallurgist.com/blog/wp-content/uploads/2016/05/Dense-Media-Separation.pdf> (accessed 15 May 2022).
47. Liu Y.L., Liu J. The flotation process of lepidolite in Jiangxi province in China. *Advanced Materials Research*, 2014, vol. 1033–1034, pp. 1309–1312, article no. 108719. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.1033-1034.1309.
48. Huang Z., Zhang S., Cheng C., Wang H., Liu R., Hu Y., He G., Yu X., Fu W. Recycling lepidolite from tantalum-niobium mine tailings by a combined magnetic-flotation process using a novel gemini surfactant: from tailings dams to the «bling» raw material of lithium. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2020, vol. 8 (49), pp. 18206–18214. DOI: 10.1021/acssuschemeng.0c06609.
49. Marcinčáková R., Kaduková J., Mražíková A., Velgosová O., Vojtko M. Lithium bioleaching from lepidolite using the yeast *Rhodotorula rubra*. *Inžyméria Minerálna*, 2015, vol. 16, no 1, pp. 1–6.
50. Rentsch L., Martin G., Bertau M., Höck M. Lithium extracting from zinnwaldite: Economical comparison of an adapted spodumene and a direct-carbonation process. *Chemical Engineering and Technology*, 2018, vol. 41, no 5, pp. 975–982. DOI: 10.1002/ceat.201700604.
51. Popov G.V. Lithium excreting on sorbents TOKEM-160 and AMBERLITEIR-120 from aqueous solutions. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2020, vol. 331, no. 10, pp. 146–154. In Rus. DOI: <https://doi.org/10.18799/24131830/2020/10/2862>.
52. Rozhdestvenskaya L.N., Tretyak M.A., Palchik A.V., Belyakov V.N. Izvlechenie litiya iz zhidkikh sred kompozitsionnymi materialami na osnove dioksidov titana i margantsa [Lithium extraction from liquid media by composite materials based on titanium and manganese dioxides]. *Scientific Notes of V.I. Vernadsky Crimean Federal University. Biology. Chemistry*, 2013, vol. 26 (65), no. 4, pp. 372–376.
53. Litvinenko V.I., Varfolomeev B.G. *Sposob kompleksnoy pererabotki poputnykh vod neftyanykh mestorozhdeniy* [Method of complex processing of associated waters of oil fields]. Patent RF no. 2189362 C2, 2002.
54. Sakhabutdinov R.Z., Gubaydulin F.R., Kudryashova L.V., Garifullin R.M., Zvezdin E.Yu., Buslaev E.S. *Sposob kompleksnoy pererabotki poputnykh vod neftyanykh mestorozhdeniy* [Method of complex processing of associated waters of oil fields]. Patent RF no. 2724779 C1, 2020.
55. Kotsupalo N.P., Ryabtsev A.D., Kurakov A.A., Serikova L.A., Gushchina E.P. Complex processing of lithium-bearing bromine-containing highly mineralized brines]. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2004, vol. 307, no. 7, pp. 70–76. In Rus.

Received: 27 July 2022.

Reviewed: 21 September 2022.

Information about the authors

Grigory Yu. Boyarko, Dr. Sc., Cand. Sc., professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Vitaly Yu. Khatkov, head of the department, Gazprom PJSC; post graduate student, National Research Tomsk Polytechnic University.

Evgeniya V. Tkacheva, engineer National Research Tomsk Polytechnic University.

УДК 622.322

СООТВЕТСТВИЕ СКВАЖИННЫХ УСЛОВИЙ ОПТИМАЛЬНОМУ ВЫБОРУ ПРОТИВОПЕСОЧНЫХ ФИЛЬТРОВ

Хабибуллин Марат Яхиевич¹,
m-hab@mail.ru

Хабибуллин Арсен Маратович¹,
zx9ooqpv@gmail.com

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет (филиал в г. Октябрьский),
Россия, 452607, г. Октябрьский, ул. Девонская, 54а.

Актуальность исследования обусловлена необходимостью обеспечить поступление более очищенной пластовой жидкости в призабойную зону скважины. При вскрытии пласта эксплуатационными скважинами, в конструкцию которых входят противопесочные фильтры, существуют некоторые несовершенства, которые характеризуются степенью и характером его вскрытия и обусловлены конструкциями обсадных фильтров. Если в отдаленной зоне конструкция призабойной зоны мало влияет на параметры течения пластовой жидкости (и ей можно пренебречь), то в призабойной зоне и у самого фильтра появляются гидравлические потери, которые необходимо учитывать.

Цель: на основании результатов экспериментальных исследований предложить оптимальную конструкцию противопесочного фильтра. Для выбора необходимо учитывать гидравлические параметры его работы, которые можно определить с учетом степени сопротивления фильтра, а при постановке фильтров в слабосцементированных и рыхлых породах учитывать пескоудерживающую способность фильтрующей оболочки.

Объекты. В настоящее время применяются различные конструкции противопесочных фильтров. Например, у которых круглые отверстия, щелевые, которые располагаются в горизонтальной или вертикальной плоскостях, чья длина различается и может достигать размеров мощности пласта, а также фильтры блочной конструкции и фильтры конструкции с фильтрующей поверхностью из сеток, а также форма и взаимное расположение элементов фильтрующей оболочки, влияющих на создание устойчивых мостов из крупных фракций песка или гравийной набивки.

Методы. Определение обобщенного сопротивления у фильтров с фильтрующей поверхностью из сеток и блочного типа связано с большими математическими трудностями. Это объясняется тем, что появляется большое количество параметров, влияющих на фильтрационную способность оболочки. При сетчатых фильтрах, в зависимости от вида плетения, это разность толщин проволоки утка и основы, различие размеров в вертикальной и горизонтальной плоскостях, влияние конструкции каркаса, считающегося единым целым с сеткой. При блочных конструкциях – размеры и однородность состава частиц, толщина фильтрующей оболочки, геометрия фильтрационных каналов и т. д. Поэтому для таких фильтров более удобно производить оценку по их проницаемости согласно формуле Дарси.

Результаты. Наиболее перспективными являются конструкции фильтров-каркасов с щелями горизонтального типа, которые имеют значительно меньшее сопротивление и подвержены меньшему влиянию интерференций отверстий. Следует также отметить, что благодаря особенностям устройства каркасно-стержневых фильтров легко реализуется скважность большая, чем в других конструкциях, при том же минимальном значении размеров отверстий.

Ключевые слова:

Фильтры, противопесочные, оболочка, каркас, гидравлические параметры, сетка, поток

Введение

При вскрытии пласта эксплуатационными скважинами, в конструкцию которых входят противопесочные фильтры, существуют некоторые несовершенства, которые характеризуют степень и характер вскрытия пласта, обусловленные конструкциями обсадных фильтров [1–4]. Согласно [5] при расчете фильтрационных потоков через обсадную колонну их сопротивления необходимо складывать на разнородности с учетом различных зон. Если в достаточно отдаленной призабойной зоне скважины конструкция фильтров мало влияет на параметры течения пластовой жидкости (и ей можно пренебречь), то в призабойной зоне и у самого фильтра появляются гидравлические потери, которые необходимо учитывать как безразмерные показатели, влияющие на общие потери потока добываемой жидкости [6–8].

Данные потери с учетом принятой схемы движения пластовой жидкости представляется согласно [9] по формуле (1):

$$\zeta = \zeta_1 + \zeta_2, \quad (1)$$

где ζ_1 и ζ_2 – сопротивления, которые соответствуют степени и характеру методов вскрытия пластов.

Оценка влияния скважинного несовершенства на степень вскрытия пласта с учетом зависимости притоков к ее забою от отношения l/m (где l – длина фильтра, а m – полная мощность продуктивного пласта) и графические зависимости для определения сопротивления ζ_1 даны в работе [10].

Сопротивление ζ_2 представляет собой комплексную характеристику, зависящую от качества заканчивания скважины, гидравлических особенностей фильтра, обусловленных конструкцией, а также от кольматации фильтрующей оболочки и нарушения линейного режима фильтрации [11]. Поэтому величину ζ_2 можно определить [12] согласно выражению (2):

$$\zeta_2 = \zeta_{2\phi} + \zeta_{2п} + \zeta_{2пл}, \quad (2)$$

где $\zeta_{2\phi}$, $\zeta_{2п}$, $\zeta_{2пл}$ – сопротивления, которые соответствуют фильтру, породе и отклонению от линейности режима фильтрации.

Механизм фильтрации вязкой жидкости через модель пористой среды со сравнительно небольшими размерами пор подчиняется линейному закону Дарси [13], и тогда значение обобщенного сопротивления можно определить в виде (3):

$$\zeta_2 = \zeta_{2\phi} + \zeta_{2п}. \quad (3)$$

Для выбора оптимальной конструкции противопесочных фильтров и ее элементов необходимо учитывать гидравлические параметры их работы. Данные параметры можно определить с учетом степени сопротивления фильтра, а при постановке фильтров в слабосцементированных и рыхлых породах необходимо учитывать пескоудерживающую способность фильтрующей оболочки [14].

Гидравлические параметры системы пласт–фильтр (при прочих условиях) являются следствием геометрических параметров фильтрующей оболочки, формирующих взаимное расположение отверстий и оказывающих влияние на сопротивление движению добываемой жидкости за счет нарушения линейности потока, его дифракции и т. д. [15–17].

На уменьшение контактных потерь в зоне сопряжения фильтра с породой большое влияние оказывает повышение скважности фильтрующей оболочки при тех же размерах пропускных отверстий за счет увеличения пористости в прифильтровой зоне [18–20]. Также форма и взаимное расположение элементов фильтрующей оболочки, влияющих на создание устойчивых мостов из крупных фракций песка или гравийной набивки, обеспечивают удержание частиц, составляющих скелет пласта с одновременным пропуском кольматанта [21].

Методы и материалы

В настоящее время применяются различные конструкции противопесочных фильтров. Например, у которых щелевые круглые отверстия располагаются в вертикальной и горизонтальной плоскостях, длина которых может различаться и достигать размеров, соответствующих мощности пласта, и также фильтры конструкции с фильтрующей поверхностью из сеток и фильтры блочной конструкции. Для конструкций противопесочных фильтров с отверстиями круглой формы В.И. Щуровым [22] в результате исследования аналогичных решений М. Масона построены уточненные графики зависимости (рис. 1) $\zeta_{2\phi}$ от параметров [23], выраженные по формуле (4):

$$\alpha = d_0/D \text{ и } \beta = nD, \quad (4)$$

где d_0 – диаметр отверстий фильтра, м; n – их количество на единицу длины; D – диаметр фильтра, м.

Так как параметры α и β являются показателями относительной скважности, из графика видно, что с увеличением скважности снижается сопротивление фильтра $\zeta_{2\phi}$.

Результаты и обсуждения

Теоретические исследования М.Р. Харриса [24] показывают, что суммарная эффективность образования группы отверстий круглой формы по коэффици-

енту потока зависит от их взаимного расположения. Результаты некоторых выводов даны на графике (рис. 2). Графические зависимости построены с учетом следующих условий:

- радиус контура питания 200 м;
- наружный радиус цементировочного кольца 76 мм;
- длина перфорированного канала 30,5 см;
- диаметр перфорированного канала 12,7 мм;
- глубина прострела за цементное кольцо 300 мм.

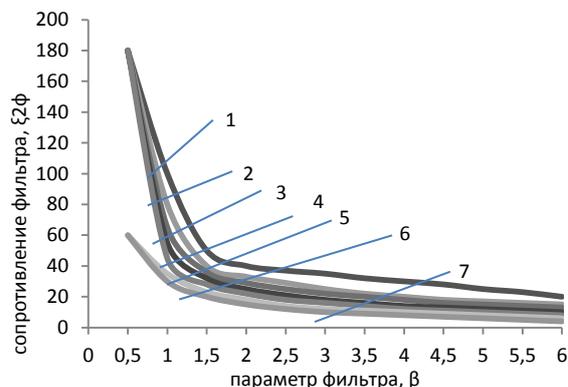


Рис. 1. Графические зависимости $\zeta_{2\phi}$ от параметров $\beta=0,01$ нД и α для противопесочных фильтров с отверстиями круглой формы: 1) $\alpha=0,025$; 2) $\alpha=0,035$; 3) $\alpha=0,045$; 4) $\alpha=0,055$; 5) $\alpha=0,065$; 6) $\alpha=0,075$; 7) $\alpha=0,085$

Fig. 1. Graphical dependences of $\zeta_{2\phi}$ on the parameters $\beta=0,01$ nD and α for anti-sand filters with round holes: 1) $\alpha=0,025$; 2) $\alpha=0,035$; 3) $\alpha=0,045$; 4) $\alpha=0,055$; 5) $\alpha=0,065$; 6) $\alpha=0,075$; 7) $\alpha=0,085$

Из полученных результатов видно, что наименьший перепад давления при заданном расходе получается при равномерном расположении отверстий в горизонтальной плоскости по окружности, а наибольшее значение – по вертикали вдоль одной образующей [25].

Величины сопротивления $\zeta_{2\phi}$ для противопесочных фильтров, расположенных по образующим трубы вертикально, длина которых равна значению мощности пласта, имеют весьма близкие результаты при определении их различными методами. В.Т. Кордуэллом и С.К. Додсоном [26] предложено выражение (5):

$$\zeta_{2\phi} = \frac{2}{n} \cdot \ln \frac{2}{\pi\eta}, \text{ при } \eta = 0,3 \quad (5)$$

при n – число щелей; η – скважность.

В.П. Пилатовским [27] получено выражение безразмерного гидравлического сопротивления в виде (6):

$$\zeta_{2\phi} = \frac{4}{n} \cdot \ln \sin \frac{n^1\alpha}{2}, \quad (6)$$

где n^1 – число непроницаемых перегородок; α – центральный угол, определяющий размер щели.

Графические зависимости (рис. 1), которые выполнены в результате расчета согласно формуле (6), позволяют определить величины сопротивления $\zeta_{2\phi}$ стержневых каркасов и для других аналогичных конструкций противопесочных фильтров.

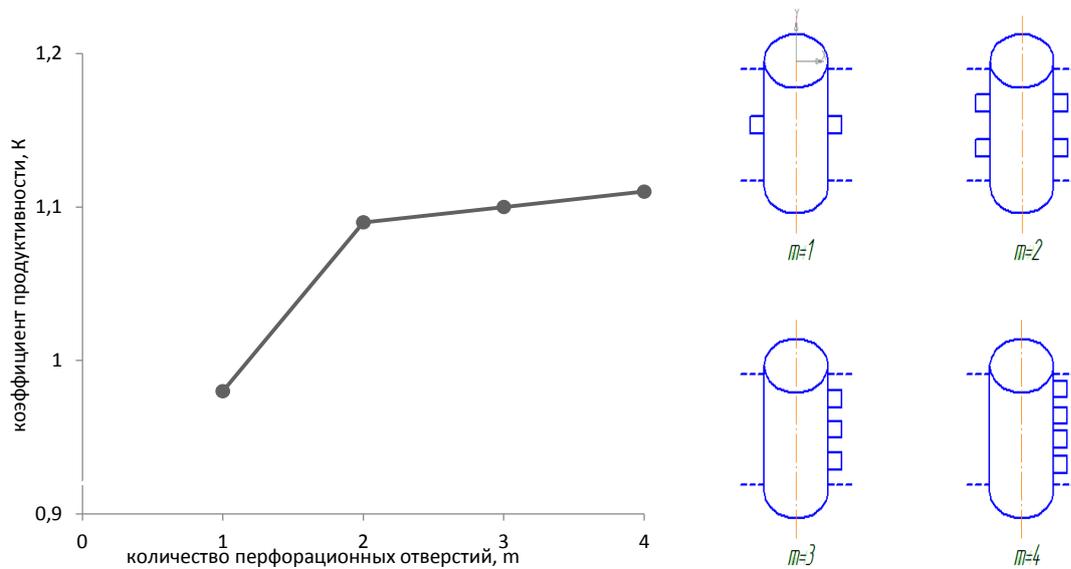


Рис. 2. Графическая зависимость значения коэффициента продуктивности (K) от количества перфорационных отверстий (m) и схемы перфорации отверстий в плане по месторасположению по пласту

Fig. 2. Graphical dependence of the productivity factor (K) value on the number of perforations (m) and the pattern of perforations in the plan by location in the reservoir

В работе [28] подтверждается, что величину сопротивления для фильтров, у которых длина вертикальных щелей ограничена, можно определить по графическим зависимостям (рис. 1). Данные зависимости справедливы для фильтров с отверстиями, выполненными в виде круга. Для прямоугольных отверстий можно произвести интерполяцию к круглым отверстиям с учетом равнозначной общей площади поперечного сечения [29].

Рекомендованные радиусы приведения зависят от соотношения длины щели l к ее ширине b . При отношении $l/b \leq 3$ для определения радиуса приведенного отверстия необходимо использовать следующую зависимость [30], представленную в выражении (7):

$$r_{\text{опр}} = \sqrt{\frac{b \cdot l}{\pi}}, \quad (7)$$

а при $l/b > 3$ (длинные и узкие щели) можно определить по формуле (8):

$$r_{\text{опр}}' = \frac{b \cdot l}{2\pi}, \quad (8)$$

т. е. радиус определяется по периметру.

Как видно из графических зависимостей (рис. 3), сопротивление фильтров с вертикальными щелями существенно уменьшается как с увеличением общей скважности, так и с уменьшением ширины щели при той же скважности фильтрующей поверхности.

Для противоспесочных фильтров со щелевыми отверстиями, которые располагаются в горизонтальной плоскости, аналогичное решение при относительных значениях больших величин r/d приведено в работе [31] А.Л. Хейном и представлено выражением (9):

$$\zeta_{2\phi} = \frac{d^3}{\pi^2 r_c b^2} \times \left[6,835 \frac{b}{d} \left(1 - \frac{b}{d} \right) + \chi \left(\frac{b}{d}; \frac{2r_c}{d} \right) - 2L_i \left(\pi \frac{b}{d} \right) \right], \quad (9)$$

где d – расстояние между центрами щелей, м; r_c – радиус текущий, м; b – высота щели, м; $\chi \left(\frac{b}{d}; \frac{2r_c}{d} \right)$ – функция табулированная, величина которой приводится в работе [31]; L_i – интегральная функция Лобачевского.

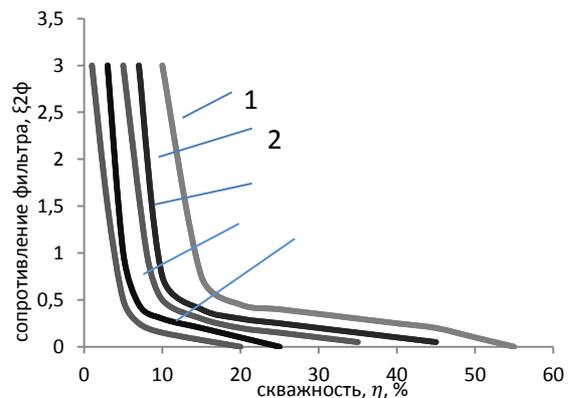


Рис. 3. Графические зависимости значения сопротивления фильтра $\zeta_{2\phi}$ от значения скважности η по всей мощности пласта у фильтров со щелями диаметром 168 мм: ширина щели (мм): 1) 8; 2) 6; 3) 4; 4) 2; 5) 0,8

Fig. 3. Graphical dependences of the filter resistance value $\zeta_{2\phi}$ on the duty cycle η over the entire reservoir thickness for filters with slots with a diameter of 168 mm: slot width (mm): 1) 8; 2) 6; 3) 4; 4) 2; 5) 0,8

В работе [32] М.Н. Тихоновым даны решения, согласно которым величина сопротивления фильтров с горизонтальными щелями приблизительно на 20 % меньше, чем у фильтров с цилиндрическими отверстиями, приведенными на графических зависимостях (рис. 1).

Определение $\zeta_{2ф}$ у фильтров с фильтрующей поверхностью из сеток и блочного типа связано с большими математическими трудностями. Это объясняется тем, что появляется большое количество параметров, влияющих на фильтрационную способность оболочки. При сетчатых фильтрах, в зависимости от вида плетения, это разность толщин проволоки утка и основы, отличие размеров в вертикальной и горизонтальной плоскостях, влияние конструкции каркаса, считающегося единым целым с сеткой. При блочных конструкциях – размеры и однородность состава частиц, толщина фильтрующей оболочки, геометрия фильтрационных каналов и т. д. [33–35]. Поэтому для таких фильтров удобнее производить оценку по их проницаемости согласно формуле Дарси [36].

Для радиальной фильтрации через кольцевой образец коэффициент проницаемости определяется по выражению (10):

$$K = \frac{\mu_{ж} \cdot Q_{ж} \cdot \ln \frac{r_{н}}{r_{в}}}{20 \cdot \pi \cdot h \cdot (P_{н} - P_{в})}, \quad (10)$$

где $Q_{ж}$ – расход жидкости, см³/с; $\mu_{ж}$ – динамическая вязкость, МПа·с; $P_{н}$, $P_{в}$ – перепад давления между наружной и внутренней поверхностью, МПа; $r_{н}$, $r_{в}$ – наружный и внутренний радиусы; h – высота исследуемого образца, см.

Из формулы видно, что проницаемость находится в функциональной зависимости от перепада давлений, который в свою очередь зависит от сопротивления фильтров $\zeta_{2ф}$.

При наложении на фильтрующую поверхность фильтров частиц породы пласта его параметры существенно меняются, что происходит в результате изменения форм отверстий и суммарного значения параметра скважности фильтра [37].

Результаты полученных лабораторных исследований работы различных конструкций фильтров в контакте с гравийными обсыпками и породами приводятся в работе [38]. Лабораторные исследования выполнялись с конструкциями фильтров с вертикальными щелями и круглой перфорацией, а длина их была равна длине мощности пласта, и у фильтров со щелями с ограниченной длиной и у щелей, ориентированных только в горизонтальной плоскости. Лабораторные исследования проводились с сохранением линейности течения жидкости и совершенными по степени вскрытия пластом [39].

Сравнение значений сопротивления конструкций каркасно-проволочных фильтров с другими конструкциями фильтров показывает, что они имеют максимальное значение скважности. Большая величина интенсивности снижения сопротивления отмечается при сравнении с конструкциями щелевых и перфорированных трубами и с увеличением числа отверстий [40, 41].

Результаты расчетов значений коэффициентов фильтрации с учетом контактных потерь у некоторых

конструкций фильтров и с использованием полученных значений $\zeta_{2фк}$ приведены в работе [42].

Приведенные данные в работе [42] свидетельствуют о закономерном возрастании коэффициента фильтрации с увеличением скважности. В итоге, зная линейную зависимость между коэффициентами фильтрации (K_1) и проницаемости, коэффициент проницаемости можно определить по формуле (11):

$$K_1 = K_n \cdot \left(\frac{\rho \cdot q}{\mu_{ж}} \right), \quad (11)$$

где K_n – коэффициент проницаемости, $\frac{м^3}{сут \cdot МПа}$; ρ – плотность фильтрующей жидкости, кг/м³; q – ускорение свободного падения, м/с²; $\mu_{ж}$ – динамический коэффициент вязкости жидкости, МПа·с.

В результате обзора видно, что наиболее эффективными гидравлическими преимуществами обладают фильтры, у которых выполнены горизонтальные щелевые отверстия (фирм «Джонсон» и «Кук», которые выпускают фильтры конструкций инженера В.М. Гаврилко) [43–45].

Заключение

Все вышесказанное позволяет сделать следующие выводы:

1. При увеличении значения показателя скважности фильтра растет дебит пластовой жидкости в эксплуатационной скважине.
2. Значение сопротивления фильтра при постоянной скважности увеличивается при уменьшении размеров его отверстий.
3. Значение сопротивления фильтров с различной перфорацией примерно равно при их схожей скважности.
4. Интерференция вертикальных малых отверстий больше, чем горизонтальных, примерно на 20...30 %.

Как видно, наиболее перспективными являются конструкции фильтров-каркасов с щелями горизонтального типа, которые имеют значительно меньшее сопротивление и подвержены меньшему влиянию интерференции отверстий. Следует также отметить, что благодаря особенностям устройства каркасно-стержневых фильтров легко реализуется скважность большая, чем в других конструкциях, при том же минимальном значении размеров отверстия.

Рекомендации по выбору размеров отверстий фильтров, а также скважности должны учитывать факторы, которые связаны с вязкостью пластовой жидкости, дебитом скважины, степенью цементованности призабойной зоны, кольматацией, а также гранулометрическим составом пластов и сводообразованием горной породы. Данные параметры и значения потерь в фильтрах определяются только по результатам экспериментальных исследований на натуральных и лабораторных моделях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хэнян Ван, Подгорнов В.М. Проектирование мест расположения термокомпенсаторов для предотвращения деформации

многослойных фильтров в горизонтальном стволе паронагнетательной скважины // Газовая Промышленность. – 2019. – № 4. – С. 38–44.

2. Кашников Ю.А., Ашихмин С.Г., Кухтинский А.Э. О связи коэффициентов трещиностойкости и геофизических характеристик горных пород месторождений углеводородов // Записки Горного института. – 2020. – Т. 241. – С. 83–90. DOI: 10.31897/PMI.2020.1.83
3. Опыт борьбы с пескопроявлениями при эксплуатации скважин Анастасиевско-Троицкого месторождения Краснодарского края / В.А. Бондаренко, В.Н. Климовец, В.И. Щетников, А.О. Сухляев, С.В. Долгов, А.В. Шостак // Научно-технический журнал «Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море». – 2013. – № 6. – С. 17–21.
4. Штурн Л.В., Кононенко А.А., Денисов С.О. Отечественные фильтры для заканчивания скважин // Территория НЕФТЕГАЗ. – 2010. – № 6. – С. 57–61.
5. Хабибуллин М.Я. Увеличение эффективности разделения жидких систем при сборе пластовой жидкости // Нефтегазовое дело. – 2020. – Т. 18. – № 2. – С. 64–71. DOI: 10.17122/ngdelo-2020-2-64-71
6. Рогов Е.А. Исследование проницаемости призабойной зоны скважин при воздействии технологическими жидкостями // Записки Горного института. – 2020. – Т. 242. – С. 169–173. DOI: 10.31897/PMI.2020.2.169
7. Афанасьев А.В. Использование технологии крепления призабойной зоны скважины «Линк» для ограничения выноса песка // Производственно-технический журнал «Инженерная практика». – 2010. – № 2. – С. 38–48.
8. Камалетдинов Р.С., Лазарев А.Б. Обзор существующих методов борьбы с мехпримесями // Производственно-технический журнал «Инженерная практика». – 2010. – № 2. – С. 6–13.
9. Шакуров А.Р. Современные методы борьбы с пескопроявлением при заканчивании скважин. Скважинные фильтры PPS, PMS, PPK // Производственно-технический журнал «Инженерная практика». – 2010. – № 2. – С. 115–119.
10. Lian Zhanghua, Luo Zeli, Yu Hao. Assessing the strength of casing pipes that contain corrosion pit defects // Journal of Southwest Petroleum University. – 2018. – V. 40. – № 2. – P. 86–94.
11. Хабибуллин М.Я. Совершенствование процесса солянокислотной обработки скважин применением новейших технологий и оборудования // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2020. – Т. 331. – № 10. – С. 128–134. DOI: 10.18799/24131830/2020/10/2861
12. Ван Хэнян, Подгорнов В.М., Мо Цзяли. Экспериментальные исследования эффективности фильтрующих элементов забойных фильтров в потоке высоковязкой нефти // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2022. – № 01. – С. 43–47.
13. Двойников М.В., Ошибков А.В. Анализ проектных решений и технологических приемов проектирования и реализации профилей наклонно-направленных и горизонтальных скважин // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2013. – № 4. – С. 40–43.
14. Кейн С. А., Швец С.В. Оценка сложности траектории горизонтальных скважин при спуске обсадных колонн // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2015. – № 7. – С. 38–41.
15. Хабибуллин М.Я. Повышение долговечности и надежности работы центробежных сепараторов путем применения новых материалов // Нефтегазовое дело. – 2020. – Т. 18. – № 3. – С. 107–112. DOI: 10.17122/ngdelo-2020-3-107-112
16. Разработка дизайна фильтра-хвостовика для крепления горизонтальных участков большой длины / С.А. Кейн, И.Н. Андронов, С.В. Швец, В.П. Пятибрат // Инженер-нефтяник. – 2016. – № 1. – С. 24–28.
17. Automated evaluation of hole cleaning efficiency while drilling improves rate of penetration / M. Al-Rubaii, R. Gajbhiye, A. Al-Yami, M. Alshalan, M. Al-Awami // International Petroleum Technology Conference: Materials of IPTC. – Dhahran, Kingdom of Saudi Arabia, 2020. DOI: 10.2523/IPTC-19809-MS
18. Швец С.В., Кейн С.А. Перспективы применения метода спуска обсадных колонн с облегченным нижним участком // Электронный научный журнал «Ресурсы Европейского Севера. Технологии и экономика освоения». – 2015. – № 2. – С. 81–90.
19. Хабибуллин М.Я. Метод термостойкого импульсирования для увеличения нефтеотдачи // Нефтегазовое дело. – 2020. – Т. 18. – № 4. – С. 58–64. DOI: 10.17122/ngdelo-2020-4-58-64
20. Karim A., Du C., Hansson G. Influence of exposure to 980 nm laser radiation on the luminescence of Si: Er/O light-emitting diodes // Journal of applied physics. – 2008. – V. 12. – P. 123110. URL: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3050316> (дата обращения: 15.07.2022).
21. Case history of a challenging thin oil column Extended Reach Drilling (ERD) development at Sakhalin / V.P. Gupta, S.R. Sanford, R.S. Mathis, E.K. Dipippo, M.J. Egan // Paper SPE/IADC. – 2013. – V. 12. – P. 163487.
22. Helmy M.W. Application of new technology in the completion of ERD wells // Sakhalin-1 Development. Paper SPE. – 2006. – V. 8. – P. 103587.
23. Suleimanov R.I., Khabibullin M.Ya., Suleimanov Re.I. Analysis of the reliability of the power cable of an electric-centrifugal pump unit // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. International Conference on Innovations and Prospects of Development of Mining Machinery and Electrical Engineering 2019. – 2019. – P. 012054. DOI: 10.1088/1755-1315/378/1/012054
24. Hossain M.E., AlMejed A.A. Fundamental of sustainable drilling engineering. – Chichester: Scrivener Publishing LLC, 2015. – 786 p.
25. Швец С.В., Кейн С.А. Влияние параметров траектории горизонтальной скважины на спуск обсадной колонны // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2014. – № 7. – С. 19–23.
26. Successful optimization strategies combine to deliver significant performance boost at the edge of the ERD envelope / R.W. James, P.J. Pastusek, G.R. Kuhn, A.F. Andreev, J.R. Bailey, L.W. Wang // Sakhalin Island. Russia. Paper SPE. San Diego. – 2012. – V. 9. – P. 150959.
27. Khabibullin M.Ya. Managing the processes accompanying fluid motion inside oil field converging-diverging pipes // Journal of Physics: Conference Series. International Conference «Information Technologies in Business and Industry». – 2019. – P. 042012. DOI: 10.1088/1742-6596/1333/4/042012
28. New rotary shouldered connection expands the capability of world record ERD operation / S.R. Sanford, M.W. Walker, J.N. Brock, M.J. Jellison, A.F. Muradov // Paper SPE/IADC. Fort Worth. – 2014. – V. 5. – P. 168049.
29. Schamp J.H., Estes B.L., Keller S.R. Torque reduction techniques in ERD wells // Paper SPE/IADC. Miami. – 2006. – V. 14. – P. 98969.
30. The next generation of Sakhalin Extended-Reach Drilling / R.I. Viktorin, J.K. McDermott, R.C. Rush, J.L. Schamp // Paper SPE/IADC. Miami. – 2006. – V. 3. – P. 99131.
31. Khabibullin M.Ya. Managing the reliability of the tubing string in impulse non-stationary flooding // Journal of Physics: Conference Series. International Conference «Information Technologies in Business and Industry». 4 – Mechatronics, Robotics and Electrical Drives. – 2019. – P. 052012. DOI: 10.1088/1742-6596/1333/5/052012
32. Walker M.W. Pushing the Extended Reach Envelope at Sakhalin: an operator's experience drilling a record reach well // Paper SPE/IADC. San Diego. – 2012. – V. 9. – P. 151046.
33. Walker M.W., Veselka A., Harris S.A. Increasing Sakhalin Extended Reach Drilling and completion capability // Paper SPE/IADC. Amsterdam. – 2009. – V. 4. – P. 119373.
34. CFD simulation study of shelf and tube heat exchangers with different baffle segment configurations / A.S. Ambekar, R.H. Sivakumar, N.A. Anantharaman, M.D. Vivekenandan // Applied Thermal Engineering. – 2016. – V. 108. – P. 999–1007.
35. Третьяк А.А., Савенок О.В., Швец В.В. Скважинные фильтры. – Новочеркасск: Колорит, 2019. – 227 с.
36. Successful implementation of hydraulic fracturing techniques in high permeability heavy oil wells in the Llanos Basin-Colombia / J.I. Bahamon, C.E. Garcia, M.J. Ulloa, J.H. Leal // Ecopetrol SPE. Weatherford. – 2015. – V. 54. – P. 136425.
37. Galimullin M.L., Khabibullin M.Ya. Experience with sucker-rod plunger pumps and the latest technology for repair of such pumps // Chemical and Petroleum Engineering. – 2020. – V. 55. – № 11–12. – P. 896–901. DOI: 10.1007/s10556-020-00710-1
38. Обоснование источников водоснабжения олимпийских объектов «Сочи-2014» за счет подземных вод / Б.В. Боровский, Г.Е. Ершов, А.В. Кузнецов, Ю.Ю. Кувыкина // Разведка и охрана недр. – 2010. – № 10. – С. 68–70.

39. Боровский Б.В., Язвин А.Л. Основные этапы развития учения об оценке эксплуатационных запасов питьевых и технических подземных вод в СССР и современной России. Прошлое, настоящее, будущее // Недропользование XXI век. – 2012. – № 2. – С. 44–54.
40. Khabibullin M.Ya. Theoretical grounding and controlling optimal parameters for water flooding tests in field pipelines // Journal of Physics: Conference Series. International Conference «Information Technologies in Business and Industry». – 2019. – P. 042013. DOI: 10.1088/1742-6596/1333/4/042013
41. Боровский Б.В., Язвин А.Л. Еще раз об упрощенных требованиях к оценке запасов подземных вод на участках недр, эксплуатируемых одиночными водозаборами: состояние проблемы и пути решения // Разведка и охрана недр. – 2014. – № 5. – С. 32–39.
42. Алексеев В.С., Тесля В.Г. Критерии проектирования фильтров водозаборных скважин // Водоснабжение и санитарная техника. – 2009. – № 11. – С. 32–38.
43. Ван Хэнян, Подгорнов В.М. Скин-фактор композитного забойного фильтра // Строительство скважин нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2020. – № 3. – С. 26–31. DOI: 10.33285/0130-3872-2020-4(328)-26-31
44. Fluid flow with compaction and sand production in unconsolidated sandstone reservoir / Y.A. Xiong, H.J. Xu, Y.D. Wang, W.R. Zhou, C.E. Liu, L.J. Wang // Petroleum. – 2018. – V. 4. – Iss. 3. – P. 358–363.
45. Тестирование полимерно-гелевых систем «Темпоскрин-плюс ВПП» и «Темпоскрин-люкс» в условиях применения высокоминерализованных агентов закачки при высоких температурах пласта / Д.А. Каушанский, В.Б. Демьяновский, Н.Р. Бакиров, В.Б. Еременк // Нефтепромысловое дело. – 2020. – Т. 2 (614). – С. 32–37. DOI: 10.30713/0207-2351-2020-2(614)-32-37

Поступила 01.08.2022 г.

Прошла рецензирование 14.09.2022 г.

Информация об авторах

Хабибуллин М.Я., кандидат технических наук, доцент кафедры нефтепромысловых машин и оборудования, Институт нефти и газа Уфимского государственного нефтяного технического университета (филиал в г. Октябрьский).

Хабибуллин А.М., студент, Институт нефти и газа Уфимского государственного нефтяного технического университета (филиал в г. Октябрьский).

UDC 622.322

CORRESPONDENCE OF WELL CONDITIONS TO OPTIMAL CHOICE OF SAND FILTERS

Marat Ya. Khabibullin¹,
m-hab@mail.ru

Arsen M. Khabibullin¹,
zx90oqp@gmail.com

¹ Ufa State Petroleum Technological University (branch in Oktyabrsky),
54a, Devonskaya street, Oktyabrsky, 452607, Russia.

The relevance of the study is caused by the need to ensure the flow of more purified reservoir fluid into the bottomhole zone of the well. When opening a formation with production wells, the design of which includes anti-sand filters, there are some imperfections characterized by the degree and nature of its opening, due to the designs of casing filters. If in the remote zone the design of the bottomhole zone has little effect on the reservoir fluid flow parameters (and it can be neglected), then hydraulic losses appear in the bottomhole zone and near the filter itself, which must be taken into account.

Purpose: based on the results of experimental studies, propose the optimal design of the anti-sand filter. To select, it is necessary to take into account the hydraulic parameters of its operation, which can be determined taking into account the degree of filter resistance, and when setting filters in weakly cemented and loose rocks, take into account the sand-holding capacity of the filter membrane.

Objects. Currently, various designs of sand filters are used. For example, those with round holes, slotted ones, located in horizontal or vertical planes, which length varies and can reach the dimensions of the reservoir thickness, as well as filters of a block design and filters of a design with a filtering surface made of meshes, as well as the shape and relative position of the elements of the filter shell, affecting the creation of stable bridges from large fractions of sand or gravel packing.

Methods. Determining the generalized resistance for filters with a filtering surface of grids and block type is associated with great mathematical difficulties. This is due to the fact that a large number of parameters appear that affect the filtration capacity of the shell. When the mesh filters, depending on the type of weaving, this is the difference in the thickness of the weft and warp wires, the difference in sizes in the vertical and horizontal planes, the influence of the design of the frame, which is considered one with the mesh. With block structures – the size and uniformity of the composition of the particles, the thickness of the filter membrane, the geometry of the filtration channels, etc. Therefore, for such filters, it is more convenient to evaluate their permeability according to the Darcy formula.

Results. The most promising designs of filters are frames with horizontal slots, which have a much lower resistance and are less affected by hole interference. It should also be noted that due to the peculiarities of the design of frame-rod filters, the duty cycle greater than in other designs, with the same minimum value of the hole size, is easily realized.

Key words:

Filters, anti-sand, shell, frame, hydraulic parameters, mesh, flow.

REFERENCES

- Henyang Wang, Podgornov V.M. Designing locations for thermal compensators to prevent deformation of multilayer filters in a horizontal wellbore of a steam injection well. *Gas industry*, 2019, no. 4, pp. 38–44.
- Kashnikov Yu.A., Ashikhmin S.G., Kukhtinsky A.E. On the relationship between crack resistance coefficients and geophysical characteristics of rocks of hydrocarbon deposits. *Zapiski Gornogo instituta*, 2020, vol. 241, pp. 83–90. In Rus. DOI: 10.31897/PMI.2020.1.83.
- Bondarenko V.A., Klimovets V.N., Shchetnikov V.I., Sukhlyayev A.O., Dolgov S.V., Shostak A.V. Experience in combating sand manifestations during the operation of wells of the Anastasievsko-Troitskoe field of the Krasnodar Territory. *Scientific and technical journal «Construction of oil and gas wells on land and at sea»*, 2013, no. 6, pp. 17–21. In Rus.
- Shturn L.V., Kononenko A.A., Denisov S.O. Domestic filters for well completion. *Journal «Territory NEFTEGAS»*, 2010, no. 6, pp. 57–61. In Rus.
- Khabibullin M.Ya. Increasing the efficiency of separation of liquid systems during the collection of reservoir fluid. *Oil and gas business*, 2020, vol. 18, no. 2, pp. 64–71. In Rus. DOI: 10.17122/ngdelo-2020-2-64-71.
- Rogov E.A. Investigation of the permeability of the bottomhole zone of wells under the influence of process fluids. *Zapiski Gornogo instituta*, 2020, vol. 242, pp. 169–173. In Rus. DOI: 10.31897/PMI.2020.2.169.
- Afanasyev A.V. Using the technology of casing the bottomhole zone of the well «Link» to limit sand production. *Production and technical oil and gas journal «Engineering Practice»*, 2010, no. 2, pp. 38–48. In Rus.
- Kamaletdinov R.S., Lazarev A.B. Review of existing methods of dealing with mechanical impurities. *Production and technical oil and gas journal «Engineering Practice»*, 2010, no. 2, pp. 6–13. In Rus.
- Shakurov A.R. Modern methods of sand control during well completion. Downhole filters PPS, PMC, PPK. *Production and technical oil and gas journal «Engineering Practice»*, 2010, no. 2, pp. 115–119. In Rus.
- Lian Zhanghua, Luo Zeli, Yu Hao. Assessing the strength of casing pipes that contain corrosion pit defects. *Journal of Southwest Petroleum University*, 2018, vol. 40, no. 2, pp. 86–94.
- Khabibullin M.Ya. Improving the process of hydrochloric acid treatment of wells using the latest technologies and equipment. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2020, vol. 331, no. 10, pp. 128–134. In Rus. DOI: 10.18799/24131830/2020/10/2861.
- Wang Henyang, Podgornov V.M., Mo Jiyali. Experimental studies of the efficiency of downhole filter elements in a high-viscosity oil flow. *Construction of oil and gas wells on land and at sea*, 2022, no. 01, pp. 43–47. In Rus.
- Dvoynikov M.V., Oshibkov A.V. Analysis of design solutions and technological methods for designing and implementing profiles of directional and horizontal wells. *Izvestia of higher educational institutions. Oil and gas*, 2013, no. 4, pp. 40–43. In Rus.
- Kane S.A., Shvets S.V. Evaluation of the complexity of the trajectory of horizontal wells when lowering casing strings. *Construction of oil and gas wells on land and at sea*, 2015, no. 7, pp. 38–41. In Rus.
- Khabibullin M.Ya. Improving the durability and reliability of centrifugal separators by using new materials. *Oil and Gas Business*, 2020, vol. 18, no. 3, pp. 107–112. In Rus. DOI: 10.17122/ngdelo-2020-3-107-112.

16. Kane S.A., Andronov I.N., Shvets S.V., Pyatibrat V.P. Design development of a liner filter for fastening long horizontal sections. *Petroleum Engineer*, 2016, no. 1, pp. 24–28. In Rus.
17. Al-Rubaii M., Gajbhiye R., Al-Yami A., Alshalan M., Al-Awami M. Automated evaluation of hole cleaning efficiency while drilling improves rate of penetration. *International Petroleum Technology Conference. Materials of IPTC*. Dhahran, Kingdom of Saudi Arabia, 2020. DOI: 10.2523/IPTC-19809-MS
18. Shvets S.V., Kane S.A. Prospects for using the method of running casing strings with a lightweight lower section. *Electronic scientific journal «Resources of the European North. Technologies and economics of development»*, 2015, no. 2, pp. 81–90. In Rus.
19. Khabibullin M.Ya. The method of thermal acid pulse for increasing oil recovery. *Oil and gas business*, 2020, vol. 18, no. 4, pp. 58–64. In Rus. DOI: 10.17122/ngdelo-2020-4-58-64.
20. Karim A., Du C., Hansson G. Influence of exposure to 980 nm laser radiation on the luminescence of Si: Er/O light-emitting diodes. *Journal of applied physics*, 2008, vol. 12, pp. 123110. Available at: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3050316> (accessed 15 July 2022).
21. Gupta V.P., Sanford S.R., Mathis R.S., Dipippo E.K., Egan M.J. Case history of a challenging thin oil column Extended Reach Drilling (ERD) development at Sakhalin. *Paper SPE/IADC*, 2013, vol. 12, pp. 163487.
22. Helmy M.W. Application of new technology in the completion of ERD wells. *Sakhalin-1 Development. Paper S.P.E.*, 2006, vol. 8, pp. 103587.
23. Suleimanov R.I., Khabibullin M.Ya., Suleimanov Re.I. Analysis of the reliability of the power cable of an electric-centrifugal pump unit. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. International Conference on Innovations and Prospects of Development of Mining Machinery and Electrical Engineering 2019*, 2019, pp. 012054. DOI: 10.1088/1755-1315/378/1/012054
24. Hossain M.E., AlMejed A.A. *Fundamental of sustainable drilling engineering*. Chichester, Scrivener Publishing LLC, 2015. 786 p.
25. Shvets S.V., Kane S.A. Influence of horizontal well trajectory parameters on casing string running. *Construction of oil and gas wells on land and at sea*, 2014, no. 7, P. 19-23. In Rus.
26. James R.W., Pastusek P.J., Kuhn G.R., Andreev A.F., Bailey J.R., Wang L.W. Successful Optimization strategies combine to deliver significant performance boost at the edge of the ERD envelope. *Sakhalin Island. Russia. Paper S.P.E. San Diego*, 2012, vol. 9, pp. 150959.
27. Khabibullin M.Ya. Managing the processes accompanying fluid motion inside oil field converging-diverging pipes. *Journal of Physics: Conference Series. International Conference «Information Technologies in Business and Industry»*, 2019, pp. 042012. DOI: 10.1088/1742-6596/1333/4/042012
28. Sanford S.R., Walker M.W., Brock J.N., Jellison M.J., Muradov A.F. New rotary shouldered connection expands the capability of world record ERD operation. *Paper SPE/IADC. Fort Worth*, 2014, vol. 5, pp. 168049.
29. Schamp J.H., Estes B.L., Keller S.R. Torque reduction techniques in ERD wells. *Paper SPE/IADC. Miami*, 2006, vol. 14, pp. 98969.
30. Viktorin R.I., McDermott J.K., Rush R.C., Schamp J.L. The next generation of Sakhalin Extended-Reach Drilling. *Paper SPE/IADC. Miami*, 2006, vol. 3, pp. 99131.
31. Khabibullin M.Ya. Managing the reliability of the tubing string in impulse non-stationary flooding. *Journal of Physics: Conference Series. International Conference «Information Technologies in Business and Industry». 4 – Mechatronics, Robotics and Electrical Drives*, 2019, pp. 052012. DOI: 10.1088/1742-6596/1333/5/052012.
32. Walker M.W. Pushing the Extended Reach Envelope at Sakhalin: an operator's experience drilling a record reach well. *Paper SPE/IADC. San Diego*, 2012, vol. 9, pp. 151046.
33. Walker M.W., Veselka A., Harris S.A. Increasing Sakhalin Extended Reach Drilling and completion capability. *Paper SPE/IADC. Amsterdam*, 2009, vol. 4, pp. 119373.
34. Ambekar A.S., Sivakumar R.H., Anantharaman N.A., Vivekenandan M.D. CFD simulation study of shell and tube heat exchangers with different baffle segment configurations. *Applied Thermal Engineering*, 2016, vol. 108, pp. 999–1007.
35. Tretyak A.A., Savenok O.V., Shvets V.V. *Skvazhinnye filtry [Downhole filters]*. Novocheboksak, Kolorit Publ., 2019. 227 p.
36. Bahamon J.I., Garcia C.E., Ulloa M.J., Leal J.H. Successful implementation of hydraulic fracturing techniques in high permeability heavy oil wells in the Llanos Basin-Colombia. *Ecopetrol SPE. Weatherford*, 2015, vol. 54, pp. 136425.
37. Galimullin M.L., Khabibullin M.Ya. Experience with sucker-rod plunger pumps and the latest technology for repair of such pumps. *Chemical and Petroleum Engineering*, 2020, vol. 55, no. 11–12, pp. 896–901. DOI: 10.1007/s10556-020-00710-1
38. Borevsky B.V., Ershov G.E., Kuznetsov A.V., Kuvykina Yu.Yu. Substantiation of sources of water supply for the Sochi-2014 Olympic venues at the expense of groundwater. *Exploration and protection of mineral resources*, 2010, no. 10, pp. 68–70. In Rus.
39. Borevsky B.V., Yazvin A.L. The main stages in the development of the doctrine on the assessment of operational reserves of drinking and technical groundwater in the USSR and modern Russia. Past, present, future. *Subsoil use XXI century*, 2012, no. 2, pp. 44–54. In Rus.
40. Khabibullin M. Ya. Theoretical grounding and controlling optimal parameters for water flooding tests in field pipelines. *Journal of Physics: Conference Series. International Conference «Information Technologies in Business and Industry»*, 2019, pp. 042013. DOI: 10.1088/1742-6596/1333/4/042013
41. Borevsky B.V., Yazvin A.L. Once again on the simplified requirements for the assessment of groundwater reserves in subsoil plots operated by single water intakes: the state of the problem and solutions. *Exploration and protection of mineral resources*, 2014, no. 5, pp. 32–39. In Rus.
42. Alekseev V.S., Teslya V.G. Criteria for designing filters for water wells. *Water supply and sanitary engineering*, 2009, no. 11, pp. 32–38. In Rus.
43. Wang Hanyang, Podgornov V.M. Skin factor of a composite downhole filter. *Construction of wells for oil and gas wells on land and at sea*, 2020, no. 3, pp. 26–31. In Rus. DOI: 10.33285/0130-3872-2020-4(328)-26-31.
44. Xiong Y.A., Xu H.J., Wang Y.D., Zhou W.R., Liu C.E., Wang L.J. Fluid flow with compaction and sand production in unconsolidated sandstone reservoir. *Petroleum*, 2018, vol. 4, Iss. 3, pp. 358–363.
45. Kaushansky D.A., Demyanovsky V.B., Bakirov N.R., Eremenk V.B. Testing of polymer-gel systems «Temposcreen-plus VPP» and «Temposcreen-lux» in the conditions of using highly mineralized injection agents at high reservoir temperatures. *Oilfield business*, 2020, vol. 2 (614), pp. 32–37. In Rus. DOI: 10.30713/0207-2351-2020-2(614)-32-37.

Received: 1 August 2022.

Reviewed: 14 September 2022.

Information about the authors

Marat Ya. Khabibullin, Cand. Sc., associate professor, Institute of Oil and Gas of the Ufa State Petroleum Technological University (branch in Oktyabrsky).

Arsen M. Khabibullin, student, Ufa State Petroleum Technological University (branch in Oktyabrsky).

УДК 665.6-405

ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ ГРАФИТОПОДОБНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ОТХОДОВ НА ОСНОВЕ АСФАЛЬТЕНОВ

Пак Александр Яковлевич¹,
ayapak@tpu.ru

Гринько Андрей Алексеевич^{1,2},
grinko@tpu.ru; grinko_aa@surgu.ru

Поваляев Павел Вадимович^{1,2,3},
pvp13@tpu.ru

Петрова Юлия Юрьевна²,
petrova_juju@surgu.ru

Францина Евгения Владимировна^{1,2},
evf@tpu.ru

Аркаченкова Валентина Викторовна²,
arkachenkova@mail.ru

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

² Сургутский государственный университет,
Россия, 628403, г. Сургут, пр. Ленина, 1.

³ Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева,
Россия, 650026, г. Томск, ул. Весенняя, 28.

Актуальность исследования обусловлена возрастанием потребления нефтепродуктов и увеличением количества нефтяных отходов и остатков, в составе которых могут содержаться значительные количества высокомолекулярных гетеросодержащих компонентов асфальтенов и смолы. Стоит отметить, что асфальтены слабо подвержены биоразложению. Традиционно во многих странах способом утилизации нефтесодержащих отходов является способ их захоронения, но такой способ утилизации нежелателен, так как требует использования новых земельных участков и в конечном счете может нанести вред окружающей среде. В связи с этим возникла необходимость в поиске нового способа утилизации нефтяных отходов с возможностью получения из них ценных продуктов, которые могут быть применены в различных областях промышленности и хозяйственной деятельности, что в конечном итоге увеличит глубину переработки нефти.

Цель: синтез углеродных графитоподобных наноматериалов методом плазменной переработки асфальтенов с получением потенциально полезной смеси газов, содержащей водород и метан.

Объекты: высокомолекулярная фракция асфальтенов, выделенных экстракцией горячим ацетоном из природного асфальтита.

Методы: плазменная переработка, рентгенофазовый анализ, растровая и просвечивающая электронная микроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния.

Результаты. Представлены результаты экспериментальных исследований, посвященных плазменной переработке асфальтенов (основных компонентов тяжелых и остаточных нефтей большинства нефтяных отходов), совмещенной с процессом получения углеродных графитоподобных микро- и наноструктур. В ходе плазменной переработки формируется углеродный материал со структурой графита. По данным просвечивающей электронной микроскопии в продуктах синтеза идентифицированы три основные наноразмерные морфологические типа: углеродные нанотрубки, полиэдрический графит и луковичные структуры. Таким образом, работа вносит вклад в развитие технологий декарбонизации в жизненном цикле углеродных отходов и технологий получения углеродных наноматериалов.

Ключевые слова:

Асфальтены, плазменная обработка, рентгенофазовый анализ, углеродные наноструктуры, растровая и просвечивающая электронная микроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния.

Введение

В настоящее время растет интерес к исследованию асфальтенов в качестве потенциального сырья для производства углеродных материалов. Известен ряд работ, посвященных изучению угольных асфальтенов [1–3] в качестве исходного сырья для получения углеродных наноструктур [4], которые могут быть использованы как компоненты накопителей энергии [5]. Нефтяные асфальтены [1, 6, 7] тоже могут рассматриваться как потенциальное сырье для получения востребованных углеродных материалов. В частности, могут быть получены кристаллические наноструктуры для электроники на основе графена [4, 7]. Оксид графена (а также восстановленный оксид графена) взаимодействует с асфальтенами (π - π взаимодействие,

адсорбция), тем самым дестабилизируя водонефтяные эмульсии [8–10]. На основе этого явления могут быть разработаны деэмульгаторы нефти и составы для увеличения нефтеотдачи пласта при ее добыче. Тематика получения полезных продуктов из асфальтенов является относительно малоизученной [11, 12]. При этом объемы выработки асфальтенов в мире значительны, поскольку асфальтены являются одними из ключевых компонентов нефтяных остатков и отходов.

В настоящей работе предложен способ плазменной переработки асфальтенов с получением потенциально полезной в энергетическом плане смеси газов, содержащей водород и метан, и графитоподобных углеродных кристаллических фаз. Плазменные методы в настоящее время характеризуются недостаточным для повсеместного использования в технологиях пе-

переработки отходов и низкосортного сырья уровнем развития. При этом среди достоинств плазменных методов переработки следует отметить высокие температуры и скорости нагрева, позволяющие реализовывать термическое разложение широкого спектра органических и неорганических отходов [13, 14]. Среди недостатков следует отметить относительно высокую энергоемкость процесса плазменной переработки, сложность конструкции плазменных реакторов и методик работы с ними [15]. В последние несколько лет активно развивается так называемый безвакуумный электродуговой метод переработки отходов и низкосортного сырья, суть которого заключается в исключении вакуумно-газового оборудования из состава плазменного реактора, что существенно улучшает его характеристики, а именно, снижает массу, уменьшает ресурсоемкость, повышает энергоэффективность, повышает производительность [16, 17]. Первые работы в этой области были посвящены вопросам синтеза углеродных ультрадисперсных материалов с использованием коммерческого исходного сырья [16, 18]. Эти работы показали, что дуговой разряд создает вокруг себя автономную газовую среду, состоящую из газов CO и CO₂, образующихся за счет окисления кислородом воздуха материала графитовых электродов раз-

рядного контура [19]. Позже этот метод был адаптирован к процессам переработки автомобильных покрышек и стеклоотходов с получением полезных продуктов [20, 21]. Однако безвакуумный электродуговой метод ранее не применялся к задаче получения углеродных наноструктур различной морфологии в процессе переработки асфальтенов.

Материалы и методы

В качестве исходного сырья использовалась высокомолекулярная фракция асфальтенов, выделенных из асфальта природного происхождения. Выделение асфальтенов производилось экстракцией горячим ацетоном в соответствии с известной процедурой [22–25]. Полученные асфальтены характеризуются относительно высоким содержанием серы (7,33 % мас.) и азота (2,35 % мас.).

Экспериментальные исследования по переработке асфальтенов проводились на плазменном электродуговом реакторе, принцип действия которого в вопросах переработки отходов обсуждался ранее [20, 21]. В рассматриваемой серии экспериментов использовался реактор с горизонтальным расположением электродов (рис. 1), такая конфигурация установки предполагает образование дугового разряда между двумя графитовыми стержнями – катодом и анодом.

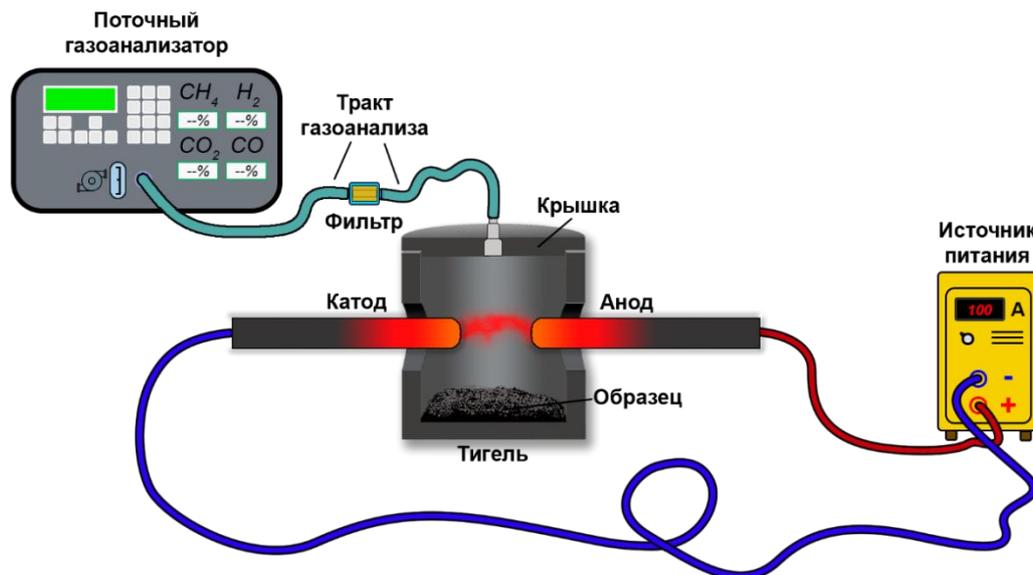


Рис. 1. Безвакуумный электродуговой реактор постоянного тока с горизонтальным расположением электродов
Fig. 1. Vacuumless DC electric arc reactor with horizontal electrode arrangement

Инициация разряда происходит внутри графитового тигля со сквозными отверстиями для ввода электродов, на дно которого помещался образец асфальтенов в количестве до 0,5 гр. Позиционирование анода производилось вращением подвижного держателя, катод закреплялся неподвижно в держателе. Источником постоянного тока в такой системе выступает выпрямительно-инверторный преобразователь с возможностью регулирования тока в диапазоне от 20 до 200 А. Создание экспериментальных образцов из асфальтенов производилось при изменении силы тока (50, 75, 100 и 125 А) и времени воздействия на образец 30 сек. Забор газов из зоны реакции осуществлял-

ся через тракт газоотвода, установленного на графитовой крышке, закрывающей тигель с исходным образцом. Отобранный газ из зоны реакции перекачивался насосом в поточный газоанализатор (ГЕСТ-1, Бонэр).

Исходя из данных анализа газовой среды, полученных в предварительно проведенной серии пусконаладочных работ, оптимальным режимом работы дугового реактора является режим, при котором воздействие дугового разряда на исходный образец продолжается в течение 30 с при силе тока 100 А. Такой режим работы сопровождается интенсивным газовыделением и переработкой асфальтенов практически

во всем объеме используемого тигля (диаметром 30 мм). Средняя мощность дуги, рассчитанная из полученных вольтамперных характеристик (рис. 2, А), при таком режиме работы составляет $\approx 2,9$ кВт, а энергия, выделившаяся в ходе рабочего цикла реактора, составляет до ≈ 140 кДж (рис. 2, Б). Следует отметить, что в ходе предварительно проведенной серии экспериментов увеличение силы тока до 125 А и выше не

приводит к заметным положительным эффектам при имеющейся конфигурации разрядного контура, следовательно, в целях энергосбережения повышение силы тока не целесообразно; кроме того, уменьшение силы тока до 75 А и ниже не позволяет производить переработку сырья во всем объеме используемого графитового тигля ввиду значительного градиента теплового поля.

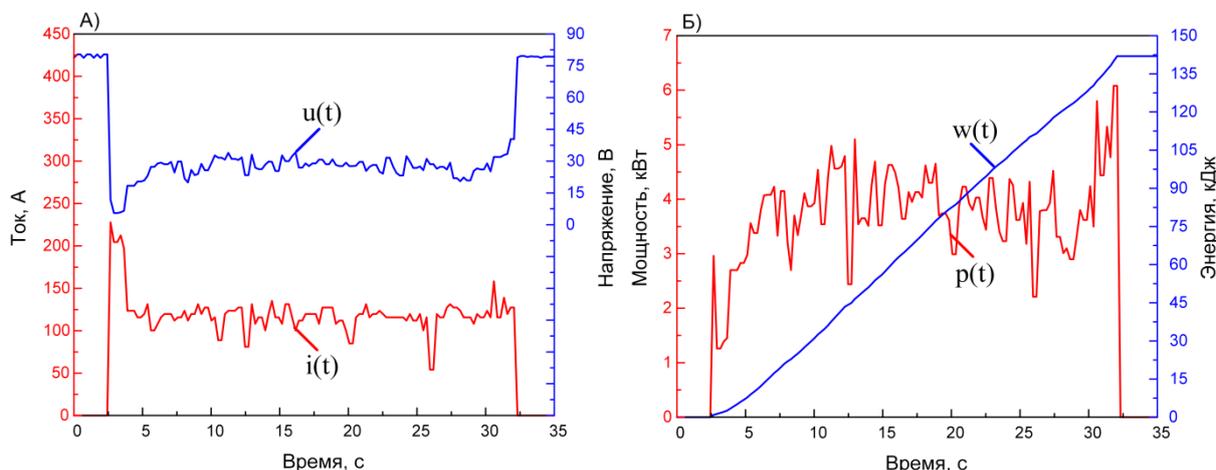


Рис. 2. Типичные осциллограммы тока $i(t)$ и напряжения $u(t)$ (А), показатели мощности $p(t)$ и энергии $w(t)$ процесса (Б)
Fig. 2. Typical oscillograms of current $i(t)$ and voltage $u(t)$ (A), power $p(t)$ and energy $w(t)$ of the process (B)

Рентгенофазовый анализ исходных асфальтенов асфальтита и асфальтенов, подвергнутых плазменной обработке, выполняли на рентгеновском дифрактометре Discover D8 фирмы Bruker (Cu K α излучение, $\lambda=0,154184$ нм), оснащённом 2D детектором. Съемка дифрактограммы проводилась в интервале углов 2θ от 5 до 80 градусов при комнатной температуре. Структурные параметры вычисляли при помощи пакетов программ EVA V.1.3 и TOPAS V.4.2. Для идентификации фаз применялась база данных PDF.

Полученные образцы также исследовали методами ИК и спектроскопии комбинационного рассеяния. Запись спектров выполняли на ИК-Фурье-спектрометре Nicolet 5700, соединенном с модулем Raman (длина волны лазера 1064 нм). Образцы также анализировались методами растровой электронной микроскопии (Tescan Vega 3), просвечивающей электронной микроскопии (JEOL JEM 2100F).

Результаты и обсуждение

Анализ состава формирующейся в процессе горения дугового разряда газовой среды показывает, что во всех случаях термическая конверсия отходов обеспечивает выделение газов CO, CO $_2$, CH $_4$ и H $_2$. Следует отметить, что на датчики газового анализатора наряду с генерирующимся потоком газов попадает и атмосферный воздух ввиду конструкции используемого плазменного реактора и наличия воздуха в газовом тракте на начальных этапах процесса, поэтому в данном случае следует говорить о качественном составе газовой среды. Тем не менее, в сериях экспериментов были зафиксированы показатели, согласно которым концентрационный максимум водорода достигает

58,3 % (при доле CH $_4$ 1,1; CO 9,4 %; CO $_2$ 1,5 %); при этом с ростом мощности наблюдается снижение концентрационного максимума метана. В целом состав формирующихся газов можно считать приемлемым для их дальнейшего использования. Наибольшее значение концентрационного максимума водорода достигается при протекании через силовой разрядный контур силы тока 100 А. Такой режим был принят основным режимом для переработки асфальтенов в рассматриваемых сериях экспериментов.

На рис. 3 приведены рентгеновские дифрактограммы продуктов плазменной обработки асфальтенов, выделенных из исходного асфальтита.

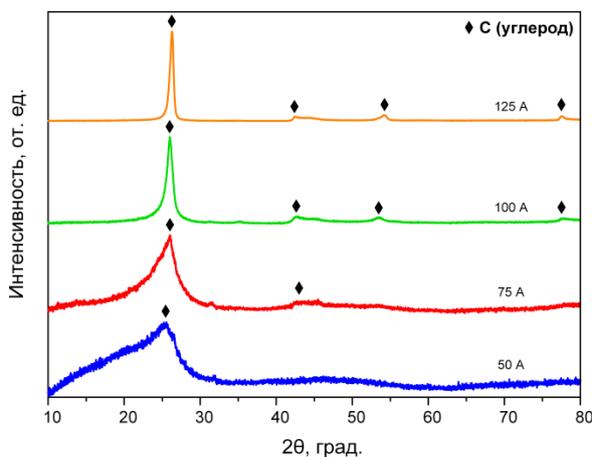


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы продуктов плазменной обработки, полученных из асфальтенов
Fig. 3. X-ray diffractograms of plasma treatment products obtained from asphaltene

В соответствии с работами [26, 27] определялись следующие параметры макроструктуры исследуемых веществ (табл. 1).

Как видно из рис. 3, на рентгенограммах в образцах А50 и А75 имеется широкая полоса в области $2\Theta=19^\circ$ (γ -полоса), относящаяся к наличию в них насыщенных структур, и две полосы в районе $2\Theta=26^\circ$ и 45° (002- и 100-полоса), обозначающие присутствие конденсированных ароматических уровней. Интенсивность γ -полосы снижается в следующей последовательности $A>A50>A75$, в случае интенсивности 002-полосы прослеживается обратный тренд, при

этом данная полоса становится более узкой и более симметричной, т. е. происходит постепенная графитизация (особенно при переходе к образцам А100 и А125); интенсивность полосы 100 также возрастает, она приобретает более четкий и симметричный характер при переходе к образцам А100 и А125. На дифрактограммах видно, что данные образцы (А100 и А125) содержат только одну фазу, кристалличность для образца А100 равна 60,3 %, размер кристаллитов 95,3 Å; для образца А125 кристалличность равна 80,5 %, размер кристаллитов составляет 158,6 Å.

Таблица 1. Коэффициенты, характеризующие макроструктуру исходных асфальтенов и углеродных материалов, полученных в результате плазменной обработки, по данным рентгенофазового анализа

Table 1. Coefficients characterising the macrostructure of original asphaltenes and plasma treated carbon materials according to X-ray diffraction analysis

Образец Sample	I, A	d_m , Å	d_γ , Å	L_c , Å	M	L_a , Å	NO_a	$f_{a.p.}$	f_o	φ_a
Асфальтены Asphaltenes (A)	–	3,53	4,56	21,24	7,01	11,24	4,21	0,36	0,12	0,25
A50	50	3,53	4,40	21,58	7,11	24,13	9,05	0,45	0,12	0,34
A75	75	3,45	3,86	34,99	11,14	31,33	11,75	0,47	0,09	0,37
A100	100	Кристалл. структура Crystal structure	–/–							
A125	125									

Примечание: d_m – расстояние между ближайшими ароматическими слоями в единице упаковки (пачке) (вычисляется в соответствии с формулой Брэгга: $d_m=\lambda/2\sin\Theta_{002}$); d_γ – расстояние между насыщенными элементами структуры (ближайшими алифатическими цепочками или нафтеновыми циклами) в пачках; L_a – средний диаметр ароматического слоя; L_c – средняя высота пачки ароматических слоев; M – число ароматических слоев в пачке; NO_a – среднее число ароматических циклов в слое; $f_{a.p.}$ – степень ароматичности молекул асфальтенов; f_o – степень перекрытия 002- и γ -полос; $\varphi_a=f_{a.p.} \cdot f_o$; I, A – сила тока инвертора, установленная во время экспериментальной плазменной обработки асфальтенов.

Note: d_m – distance between the closest aromatic layers in a unit of a package (pack) (calculated in accordance with the Bragg formula: $d_m=\lambda/2\sin\Theta_{002}$); d_γ – distance between the saturated structure elements (the closest aliphatic chains or naphthenic cycles) in the packs; L_a – average diameter of the aromatic layer; L_c – average height of the pack of aromatic layers; M – number of aromatic layers in the pack; NO_a – average number of aromatic cycles in the layer; $f_{a.p.}$ – degree of aromaticity of asphaltene molecules; f_o – degree of overlap of 002- and γ -bands; $\varphi_a=f_{a.p.} \cdot f_o$; I, A – inverter current set during the asphaltene plasma treatment experiment.

Приведенные в табл. 1 результаты свидетельствуют о возрастании количества ароматических структурных фрагментов при переходе от исходных асфальтенов к продуктам их плазменной переработки (образцы А50 и А75) и в целом указывают на упорядочивание структуры исследуемых образцов (графитизация).

В частности, степень ароматичности $f_{a.p.}$ исследуемых образцов увеличивается от 0,36 (в исходных асфальтенах) до 0,47 в ряду $A<A50<A75$. Необходимо добавить, что при вычислении значений $f_{a.p.}$ по данным РФА рассматриваются только те атомы углерода в ароматических структурных единицах, которые входят в состав только графитоподобных структур. Количество атомов углерода, располагающихся в пачках, увеличивается от образца А к образцу А75 (см. значения параметра φ_a : от 0,25 до 0,37), также возрастает диаметр ароматических слоев в пачках L_a (от 11,24 до 31,33 Å) и содержание ароматических циклов в слое (параметр NO_a : от 4,21 до 11,75). Наряду с этим происходит увеличение толщины слоев ароматических пачек (L_c) и количества слоев в составе пачки (M).

Интересно отметить, что в асфальтенах – продуктах переработки того же асфальтита в сверхкритической воде [27] – наблюдается обратная картина: уменьшение значений высоты пачки (L_c) и содержания слоев в пачке (M) при росте всех остальных параметров.

Величина расстояния между слоями в пачках d_m несколько уменьшается (от 3,53 до 3,45 Å), расстояние между насыщенными фрагментами d_γ также уменьшается (от 4,56 до 3,86 Å). Все это свидетельствует об уплотнении и упорядочивании структуры образцов при увеличении силы тока во время плазменной обработки, то есть о происходящих процессах графитизации.

Методика, использованная для расчетов параметров макроструктуры исходных асфальтенов и образцов УМ, полученных при силах тока 50, 75 А (1 и 2) не может быть применена к образцам А100 и А125, т. к. на рентгенограммах этих образцов отсутствует γ -полоса (19°), а полоса 002 имеет несколько иную форму. Используемая методика применима для расчета структуры отдельных конденсированных пачек и

не применяется для материалов, упорядоченных по своей макроструктуре в виде графитоподобных слоев [28–30]. В то же время образцы, полученные при большей силе тока, могут быть охарактеризованы как графитоподобные: явно выражен дифракционный максимум 002, система практически однофазная, очевидно, возрастает степень кристалличности. При большей мощности дугового разряда повышаются

энергетические характеристики дугового реактора, согласно диаграмме состояний углерода, это должно приводить к формированию кристаллической решетки графита, что и наблюдается в проведенной серии экспериментов.

На рис. 4 представлены КР-спектры исходного асфальтена, а также продуктов переработки асфальтенов при различной силе тока (50, 75, 100, 150 А).

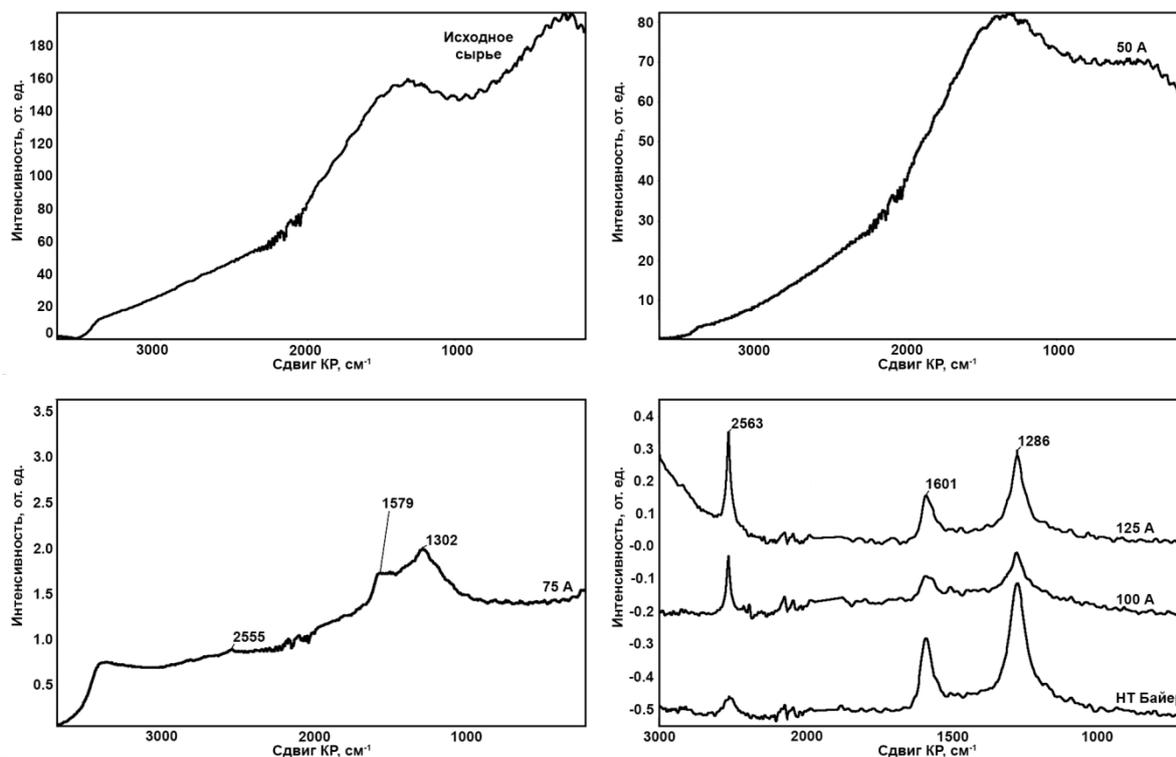


Рис. 4. КР-спектры исходного сырья (асфальтенов) (А), а также продуктов переработки, полученных при различной силе тока (А): Б) 50; В) 75; Г) 100 и 150

Fig. 4. Raman spectrum of the feedstock (asphaltenes) (A) as well as of the refined products obtained at different current strengths (A): Б) 50; В) 75; Г) 100 and 150

Исходные асфальтены сильно флуоресцировали на данной длине волны (рис. 4, А), образец, полученный при силе тока 50 А также характеризовался высокой степенью флуоресценции, четких полос на спектре не наблюдалось (рис. 4, Б). На фоне флуоресценции для образца, полученного при силе тока 75 А, наблюдаются две полосы – G и D (дефекты) – и слабо интенсивная полоса G' (рис. 4, В). Полосы G и D уширены и плохо разрешены, наиболее вероятно, по причине наличия большого количества аморфного углерода и непереработанных асфальтенов, что хорошо согласуется с данными рентгеновской дифрактометрии. В образцах, полученных при силе тока 100 и 125 А (рис. 4, Г), наблюдаются ярко выраженные полосы G' (2563 см⁻¹), G (1601 см⁻¹) и D (1286 см⁻¹). В качестве стандарта ультрадисперсного графитоподобного углеродного материала для сравнения был взят коммерческий порошок (фирмы Bayer) с доминированием фазы углеродных нанотрубок. По форме, положению и интенсивности основных полос спектры образцов, полученных при силе тока 100 и 125 А, имеют высокую степень сходства со спектром ком-

мерческого образца графитоподобного наноматериала (рис. 4, Г; табл. 2). Видно, что отношение полос D/G для коммерческого образца близко к таковому отношению образцов, полученных при силе тока 100 и 125 А. Различие наблюдается только в интенсивности полосы G' (интенсивность максимума коммерческого образца ниже). По форме и интенсивности полосы G' можно предположить, что в полученных при силе тока 100 и 125 А образцах наряду с углеродным графитоподобным материалом присутствует значительное количество двумерного графеноподобного материала.

Таблица 2. Таблица сравнения интенсивностей полос G', G и D для образцов, полученных при силе тока 100 и 125 А и коммерческого образца

Table 2. Comparison of the G', G and D intensities for samples obtained at 100 and 125 А and a commercial sample

Образец/Sample	G'/G	D/G
A100	2,46	1,83
A125	2,31	1,68
Коммерческий/Commercial	0,297	1,54

По данным растровой электронной микроскопии (рис. 5, А, Б) частицы полученного материала, размером от ~30 до ~3500 мкм, агломерированы, как это видно на обзорных снимках. На снимках, полученных при большем увеличении (рис. 5, В, Г), прослеживается пористая и однородная структура агломератов, размер пор в данном случае составляет от ~2 до ~40 мкм. В ходе исследования проведен энергодисперсионный анализ, определен элементный состав полученного материала (по данным не менее 10 измерений), на основе чего можно утверждать, что продукт содержит ~97,43 % углерода, ~1,16 % кислорода,

~1,05 % серы, ~0,09 % кремния, ~0,04 % алюминия, ~0,01 % никеля и суммарно до ~0,22 % прочих химических соединений (ванадий, железо, молибден). Наличие кислорода в составе продукта является нормальным ввиду хранения синтезированного порошка в воздушной среде. Наличие серы и различных металлов в составе синтезированного порошка можно считать нормальным, так как асфальтены – это вещество, полученное из природных ископаемых (нефти), и соответственно при их выделении возможно присутствие практически любых химических элементов в небольших количествах.

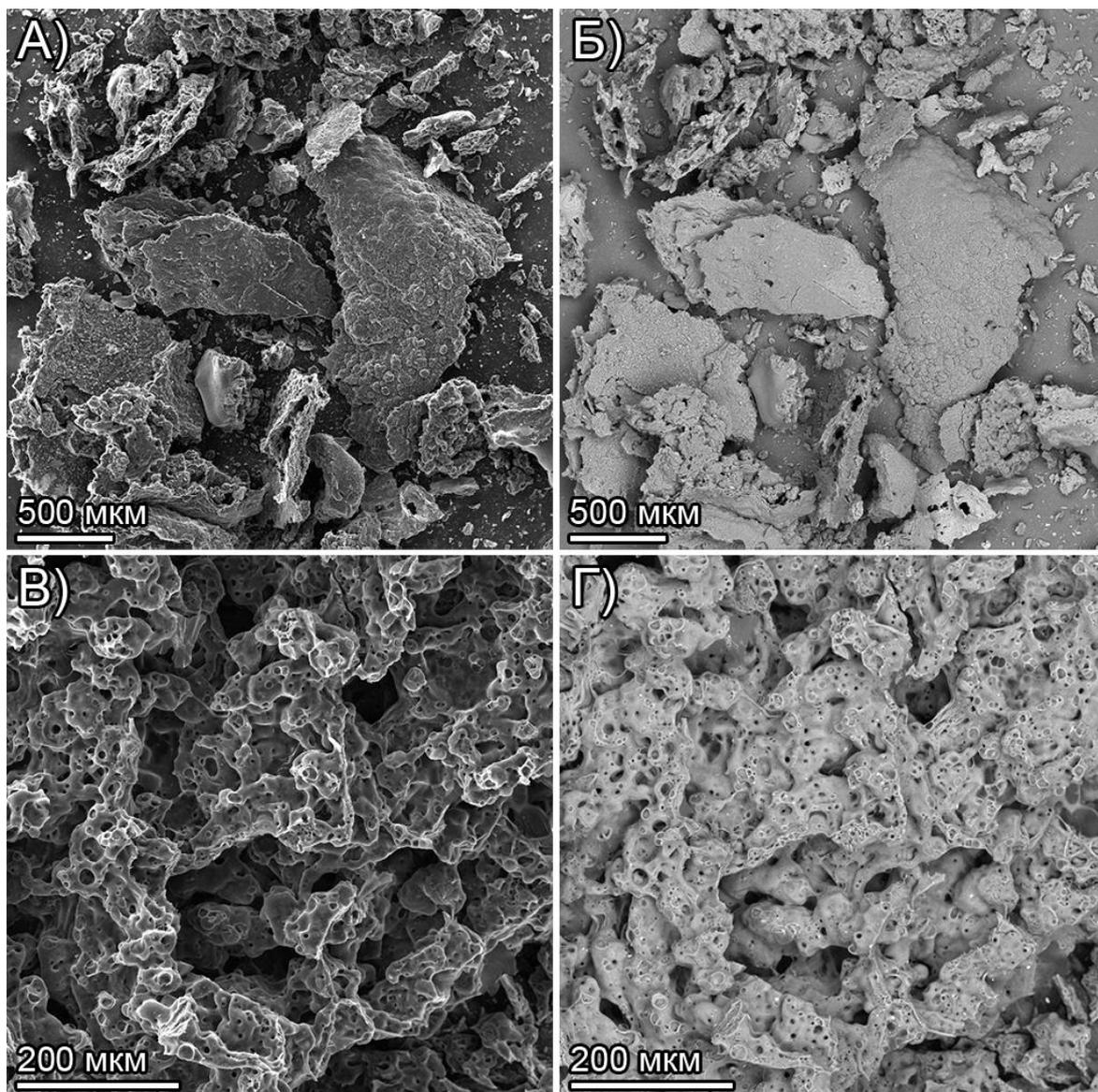


Рис. 5. Результаты электронной микроскопии: А) обзорное SE-изображение с растрового электронного микроскопа; Б) обзорное BSE-изображение с растрового электронного микроскопа; В) SE-изображение при большем увеличении; Г) BSE-изображение при большем увеличении

Fig. 5. Electron microscopy results: А) scanning SE-image with scanning electron microscope; Б) scanning BSE-image with scanning electron microscope; В) SE-image at higher magnification; Г) BSE-image at higher magnification

По данным просвечивающей электронной микроскопии (рис. 6, А) исследуемый материал характеризуется присутствием нескольких кристаллических углеродных наноструктур: нанотрубок (1), полиэдриче-

ского графита (ПГ) (2) и нанолуковец (3). Типы частиц идентифицированы в соответствии с известными представлениями о данных морфологических типах [31–34].

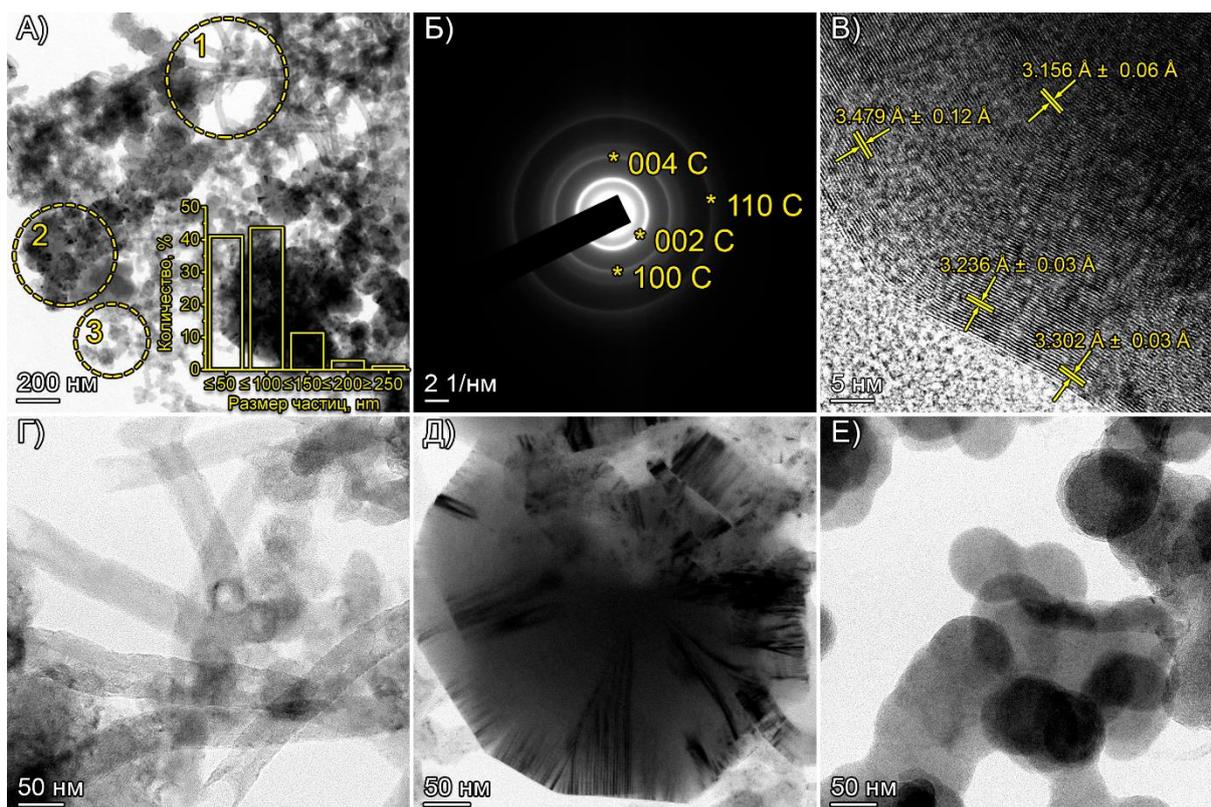


Рис. 6. Результаты просвечивающей микроскопии: А) обзорный светлопольный снимок; Б) картина дифракции электронов; В) изображение частицы с обозначенными в режиме прямого разрешения межплоскостными расстояниями; Г) снимок углеродных нанотрубок; Д) снимок полиэдрического графита; Е) снимок нанолуковиц

Fig. 6. Results of transmission microscopy: А) light-field image; Б) electron diffraction pattern; В) particle image with interplanar distances marked in direct resolution mode; Г) image of carbon nanotubes; Д) image of polyhedral graphite; Е) image of nanoonions

Размер частиц варьируется в широком диапазоне, однако наибольшую долю (судя по снимкам с просвечивающего электронного микроскопа) занимают частицы размерами от ~20 до ~100 нм. Картина дифракции электронов (рис. 6, Б) представляет собой набор тонких концентрических колец откуда следует, что материал имеет поликристаллическое состояние. В табл. 3 сведены межплоскостные расстояния и установленные для дифракционных колец индексы Миллера (HKL).

Таблица 3. Межплоскостные расстояния, идентифицированные по данным картин электронной дифракции

Table 3. Interplanar distances identified from electron diffraction patterns

№ кольца Ring no.	Межплоскостное расстояние d, Å Interplanar distances d, Å	Индекс Миллера (HKL) Miller Index (HKL)
1	3,652 ±0,14	002
2	2,188 ±0,03	100
3	1,179 ±0,03	004
4	1,263 ±0,01	110

Межплоскостные расстояния и структура колец в пределах допустимых погрешностей соответствуют графитоподобной структуре, но отличаются от типичной структуры графита, что нередко встречается в других исследованиях углеродных наноструктур как

для нанолуковиц [35], так и для нанотрубок [36], что связано с тепловым режимом обработки материала в процессе синтеза и с другими его особенностями. На снимке прямого разрешения частицы ПГ (рис. 6, В) хорошо различаются прямые графитовые слои (002), в некоторых точках наблюдается формирование изгибов и волн графитового слоя, а также отличия межплоскостных расстояний, что нередко наблюдается для углеродных наноструктур, особенно полученных в системе со значительной динамикой процесса [33]. Как отмечалось ранее, полученный образец неоднороден и содержит частицы с различной морфологией, что видно на снимках прямого разрешения (рис. 6, Г–Е). Стоит отметить, что, вероятно, ввиду наличия множества химических элементов и их неоднородного распределения в объеме исходного сырья (асфальтенов), а также значительного градиента теплового поля в процессе электродугового воздействия формируется одновременно несколько типов углеродных наноструктур.

Рассмотрим причины появления углеродных наноструктур. В ходе переработки асфальтенов были получены нанотрубки (рис. 6, Г), синтез такого типа углеродной структуры возможен при плазменной обработке в атмосфере воздуха без введения катализаторов и дополнительных примесей, это известно из работ Yanjie Su [16] и Jiang Zhao [17], и, соответственно,

появление углеродных нанотрубок при обработке асфальтенов плазмой электродугового реактора в конечном продукте возможно. Получение полиэдрического графита (рис. 6, Д), как отмечает Н. Okuno и А. Palmichenko в своей работе [37], происходит при введении катализатора, например Ni–Co, что приводит к росту кристаллов ПГ, неоднородность и наличие примесей в исходной смеси не исключает возможности образования такой структуры в конечном продукте. Также известно, что температурный режим и способ охлаждения могут повлиять на тип формируемых наноструктур [33] и конструктивные особенности электродугового реактора, на котором были синтезированы образцы, могут привести к неравномерному распределению температурного поля, а соответственно, и к различным продуктам синтеза, в том числе и к образованию ПГ ввиду того, что температура в месте инициации разряда намного выше, чем температура у стенок тигля. Наибольшее количество синтезированных частиц представляют из себя нанолуковицы (рис. 6, Е). Образование таких частиц происходит при относительно невысоких температурах, например, известно о формировании углеродных луковиц при температуре $\sim 500 \pm 10$ °C [38], что позволяет утверждать о возможности формирования нанолуковиц в плазме дугового разряда лабораторного реактора, где достигаются температуры более 2000 °C. Высокие температуры, в свою очередь, способствуют формированию лучшей структуры луковиц, но существует вероятность дефекта формы [39].

Термическая переработка углеводородного сырья, например нефтяных остатков, отходов из пластика, резинотехнических отходов, сопровождается формированием углеродных наноструктур различной морфологии, механизмы образования которых в настоящее время не установлены, но активно исследуются и обсуждаются во многих работах. В случае плазменной переработки отходов на основе асфальтенов механизм роста углеродных наноструктур обусловлен, видимо, рядом факторов и условий. Во-первых, плазменные методы синтеза характеризуются неоднородностью создаваемого теплового поля, что определяет существенно различную температуру обработки исходного сырья в отдельных частях реакционной зоны. Во-вторых, выделенные из нефти асфальтены содержат множество химических элементов (как и любое ископаемое сырье), частицы которых в процессе плазменной обработки могут являться центрами кри-

сталлизации и катализаторами для формирования тех или иных кристаллических структур. В-третьих, процесс переработки асфальтенов сопровождается выделением различных газов, в частности метана, который может разлагаться под воздействием высоких температур, образуя также определенные углеродные наноструктуры.

Таким образом, плазменная переработка асфальтенов представляет собой серию сложных физико-химических превращений, включающих как минимум процессы термического разложения конденсированных и газообразных углеводородных фаз с выделением водорода и углеродных графитоподобных наноструктур, многообразие которых обусловлено множеством примесей в исходном сырье ископаемого происхождения, а также множественностью примесей.

Заключение

В работе представлены результаты экспериментальных исследований, которые показывают, что можно совместить процесс электродуговой переработки сырья, обогащенного асфальтенами, и синтеза углеродных наноструктур. В работе были получены углеродные нанотрубки, полиэдрический графит, а также фаза углеродных нанолуковиц. Все полученные материалы относятся к классу углеродных графитоподобных материалов. Многообразие полученных частиц объясняется неоднородностью исходного сырья и наличием в нем различных примесей, а также значительным градиентом температур в реакционной зоне.

В работе определены параметры дугового реактора, позволяющие одновременно минимизировать энергопотребление (в пределах используемого оборудования) и при этом обеспечивать режим, при котором формируется автономная квазистационарная газовая среда, содержащая водород, метан, оксид углерода и диоксид углерода. Смесь формирующихся газов является ценным продуктом переработки отходов и остатков, обогащенных асфальтенами, а также служит буферным слоем между кислородом воздуха и реакционной зоной, ограничивая окислительные процессы.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 22-13-20016) в Сургутском государственном университете и Национальном исследовательском Томском политехническом университете.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Molecular size determination of coal-derived asphaltene by fluorescence correlation spectroscopy / A.B. Andrews, W.C. Shih, O.C. Mullins, K. Norinaga // *Applied Spectroscopy*. – 2011. – V. 65. – № 12. – P. 1348–1356.
2. Barraza J., Muñoz N., Barona L. Asphaltenes and preasphaltenes from coal liquid extracts: Feedstocks to obtain carbon mesophase // *Revista Facultad de Ingeniería*. – 2014. – № 70. – P. 99–107.
3. Structural and compositional evolution of coal tar toluene insoluble during slurry-phase hydrocracking / J. Du, W. Deng, J. Li, C. Li, F. Du, Z. Zhang, T. Yang, Q. Sun, X. Cao // *Fuel*. – 2017. – V. 203. – P. 352–359.
4. Preparation of three-layer graphene sheets from asphaltenes using a montmorillonite template / X. Wu, B. Ma, Y. Xu, J. Xu, H. Zhai, Z. Xiong, X. Liao, X. Shi, X. Chen. // *Journal of Nanomaterials*. – 2019. – V. 2019. – Article ID 2094723. – P. 1–6.
5. Using asphaltene supermolecules derived from coal for the preparation of efficient carbon electrodes for supercapacitors / W.H. Qu, Y.B. Guo, W.Z. Shen, W.C. Li // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2016. – V. 120/ – № 28. – P. 15105–15113.
6. Farooq U., Lædre S., Gawel K. Review of asphaltenes in an electric field // *Energy & Fuels*. – 2021. – V. 35. – № 9. – P. 7285–7304.
7. Synthesis of graphene from asphaltene molecules adsorbed on vermiculite layers / C. Xu, G. Ning, X. Zhu, G. Wang, X. Liu, J. Gao, Q. Zhang, W. Qian, F. Wei // *Carbon*. – 2013. – V. 62. – P. 213–221.
8. Demulsification of heavy oil-in-water emulsions by reduced graphene oxide nanosheets / H. Wang, J. Liu, H. Xu, Z. Ma, W. Jia, S. Ren // *RSC advances*. – 2016. – V. 6. – № 108. – P. 106297–106307.

9. Demulsification of crude Oil in Water (O/W) emulsions using graphene oxide / N.H. Othman, A.F. Jahari, N.H. Alias, H.H. Jarni, M.Z. Shahrudin, M.F. Irfan, A. Dollah, N.H. Halim // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2018. – V. 458. – № 1. – P. 12023.
10. Asphaltene and maltene adsorption into graphene / E. Rogel, M.E. Moir, M. Hurt, T. Miao, E. Lee // Energy & Fuels. – 2019. – V. 33. – № 10. – P. 9538–9545.
11. Jung H., Bielawski C.W. Asphaltene oxide promotes a broad range of synthetic transformations // Communications Chemistry. – 2019. – V. 2. – № 1. – P. 1–9.
12. Петров А.М. Электропроводящие композиты на основе концентратов асфальтенов и полиэтилена (получение и свойства): автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Уфа, 2019. – 24 с.
13. Development of plasma pyrolysis/gasification systems for energy efficient and environmentally sound waste disposal / L. Tang, H. Huang, H. Hao, K. Zhao // Journal of Electrostatics. – 2013. – V. 71. – № 5. – P. 839–847.
14. Thermal plasma technology for the treatment of wastes: a critical review / E. Gomez, D.A. Rani, C.R. Cheeseman, D. Deegan, M. Wise, A.R. Boccacini // Journal of Hazardous Materials. – 2009. – V. 161. – № 2–3. – P. 614–626.
15. Application of thermal plasma technology for the treatment of solid wastes in China: an overview / J. Li, K. Liu, S. Yan, Y. Li, D. Han // Waste Management. – 2016. – V. 58. – P. 260–269.
16. Low-cost synthesis of single-walled carbon nanotubes by low-pressure air arc discharge / Y. Su, H. Wei, T. Li, H. Geng, Y. Zhang // Materials Research Bulletin. – 2014. – V. 50. – P. 23–25.
17. Continuous and low-cost synthesis of high-quality multi-walled carbon nanotubes by arc discharge in air / J. Zhao, L. Wei, Z. Yang, Y. Zhang // Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures. – 2012. – V. 44. – № 7–8. – P. 1639–1643.
18. Synthesis of single-wall carbon nanohorns by arc-discharge in air and their formation mechanism / N. Li, Z. Wang, K. Zhao, Z. Shi, Z. Gu, S. Xu // Carbon. – 2010. – V. 48. – № 5. – P. 1580–1585.
19. Vacuumless synthesis of tungsten carbide in a self-shielding atmospheric plasma of DC arc discharge / A.Y. Pak, I.I. Shanenkov, G.Y. Mamontov, A.I. Kokorina // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2020. – V. 93. – P. 105343.
20. Glass waste derived silicon carbide synthesis via direct current atmospheric arc plasma / A.Y. Pak, Z. Bolatova, D.S. Nikitin, A.P. Korchagina, N.A. Kalinina, A.S. Ivashutenko // Waste Management. – 2022. – V. 144. – P. 263–271.
21. A novel approach of waste tires rubber utilization via ambient air direct current arc discharge plasma / A.Y. Pak, K.B. Larionov, E.N. Kolobova, K.V. Slyusarskiy, J. Bolatova, S.A. Yankovsky, V.O. Stoyanovskii, Y.Z. Vassilyeva, V.E. Gubin // Fuel Processing Technology. – 2022. – V. 227. – P. 107111.
22. Resins and asphaltenes of light and heavy oils: their composition and structure / T.V. Cheshkova, V.P. Sergun, E.Y. Kovalenko, N.N. Gerasimova, T.A. Sagachenko, R.S. Min // Energy & Fuels. – 2019. – V. 33. – № 9. – P. 7971–7982.
23. Structural units with sulfur and ether/ester bonds in molecules of high- and low-molecular-weight asphaltenes of Usa heavy oil / V.P. Sergun, T.V. Cheshkova, T.A. Sagachenko, R.S. Min // Petroleum Chemistry. – 2016. – V. 56. – № 1. – P. 10–15.
24. Influence of fractions isolated from crude oils and refined petroleum product on decomposition process of methane hydrate / A.S. Stoporev, A.A. Sizikov, T.V. Cheshkova, A.O. Loskutova, A.A. Grinko, E.A. Yarkova, A.P. Semenov, A.Y. Manakov, V.A. Vinokurov // Energy & Fuels. – 2018. – V. 32. – № 11. – P. 11279–11288.
25. Fan T., Wang J., Buckley J.S. Evaluating crude oils by SARA analysis // SPE/DOE improved oil recovery symposium. – Tulsa, Oklahoma, April 2002. – SPE 75228. – P. 1–7.
26. Антипенко В.Р., Гринько А.А. Параметры макроструктуры нерастворимых продуктов термолита смол и асфальтенов Усинской нефти // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2021. – Т. 332. – № 4. – С. 123–131.
27. Antipenko V.R., Fedyeva O.N., Vostrikov A.A. Macrostructural parameters of asphaltene nanoaggregates in natural asphaltite and in its supercritical water conversion products // Petroleum Chemistry. – 2021. – V. 61. – № 7. – P. 787–793.
28. Ebert L.B. Comment on the study of asphaltenes by X-ray diffraction // Fuel science & technology international. – 1990. – V. 8. – № 5. – P. 563–569.
29. An approach for determination of asphaltene crystallite by X-ray diffraction analysis: a case of study / H. Díaz-Sánchez, J.B. Rojas-Trigos, C. Leyva, F. Trejo-Zárraga // Petroleum Science and Technology. – 2017. – V. 35. – № 13. – P. 1415–1420.
30. Akinnifesi J.O., Adebisi F.M., Olafisan K.F. Structural characterization of asphaltenes derived from nigerian bitumen using the x-ray diffraction technique // Petroleum Science and Technology. – 2017. – V. 35. – № 16. – P. 1667–1672.
31. Arc synthesis of double-walled carbon nanotubes in low pressure air and their superior field emission properties / J. Zhao, Y. Su, Z. Yang, L. Wei, Y. Wang, Y. Zhang // Carbon. – 2013. – V. 58. – P. 92–98.
32. Selective preparation of polyhedral graphite particles and multi-wall carbon nanotubes by a transferred arc under atmospheric pressure / F. Liang, T. Shimizu, M. Tanaka, S. Choi, T. Watanabe // Diamond and Related Materials. – 2012. – V. 30. – P. 70–76.
33. Song X., Liu Y., Zhu J. Synthesis of polyhedral graphite in a forced flow arc discharge // Materials Letters. – 2007. – V. 61. – № 26. – P. 4781–4783.
34. Unexpected hydrogenation process in the formation of hydrogenated carbon nano-onions / C. Zhai, X. Kong, K. Hu, L. Wang, X. Fan // Chemical Physics Letters. – 2020. – V. 738. – P. 136866.
35. Effect of annealing on the structure of carbon onions and the annealed carbon coated Ni nanoparticles fabricated by chemical vapor deposition / C.N. He, N.Q. Zhao, C.S. Shi, X.W. Du, J.J. Li // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – V. 472. – № 1–2. – P. 230–233.
36. Bagautdinov B., Ohara K., Babaev A.A. High-energy X-Ray diffraction study of multiwalled carbon nanotubes fabricated by arc discharge plasma process // Carbon. – 2022. – V. 191. – P. 75–83.
37. Synthesis of graphite polyhedral crystals using a combustion flame method / H. Okuno, A. Palmichenko, J.F. Despres, J.P. Issi, J.C. Charlier // Carbon. – 2005. – V. 43. – № 4. – P. 692–697.
38. Formation and characterization of onions shaped carbon soot from plastic wastes / S.Y. Sawant, R.S. Somani, A.B. Panda, H.C. Bajaj // Materials Letters. – 2013. – V. 94. – P. 132–135.
39. A comprehensive review on the prospects of multi-functional carbon nano onions as an effective, high-performance energy storage material / V. Dhand, M. Yadav, S.H. Kim, K.Y. Rhee // Carbon. – 2021. – V. 175. – P. 534–575.

Поступила 09.08.2022 г.

Прошла рецензирование 17.10.2022 г.

Информация об авторах

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

Поваляев П.В., инженер научно-исследовательского центра «Экоэнергетика 4.0» Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета; младший научный сотрудник Института естественных и технических наук Сургутского государственного университета; научный сотрудник Кузбасского государственного технического университета имени Т.Ф. Горбачева.

Францица Е.В., кандидат технических наук, научный сотрудник отделения химической инженерии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета;

ведущий научный сотрудник Института естественных и технических наук Сургутского государственного университета.

Гринько А.А., кандидат химических наук, инженер Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета; ведущий научный сотрудник Института естественных и технических наук Сургутского государственного университета.

Петрова Ю.Ю., кандидат химических наук, доцент кафедры химии, директор Института естественных и технических наук Сургутского государственного университета.

Аркаченко В.В., лаборант кафедры химии Института естественных и технических наук Сургутского государственного университета.

UDC 665.6-405

OBTAINING CARBON GRAPHITE-LIKE NANOMATERIALS IN ASPHALTENE-BASED WASTE RECYCLING

Alexander Ya. Pak¹,
ayapak@tpu.ru

Pavel V. Povalyaev^{1,2,3},
pvp13@tpu.ru

Evgeniya V. Franzina^{1,2},
evf@tpu.ru

Andrey A. Grinko^{1,2},
grinko@tpu.ru; grinko_aa@surgu.ru

Yuliya Yu. Petrova²,
petrova_juju@surgu.ru

Valentina V. Arkachenkova²,
arkachenkova@mail.ru

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

² Surgut State University,
1, Lenin avenue, Surgut, 628403, Russia.

³ Kuzbass State Technical University,
28, Vesennaya street, Kemerovo, 650026, Russia.

The relevance of the study is caused by the increasing consumption of petroleum products and increasing amount of oil waste, which contains asphaltenes, the heaviest components of oil. Asphaltenes are poorly biodegradable. In many countries landfill is traditionally the method of oily waste disposal, but this method of disposal is undesirable as it requires the use of new land and may ultimately be harmful to the environment. The need has therefore arisen to find a new way of disposing oil waste, with the possibility of obtaining valuable products from it that can be used in various industrial and economic activities, which will ultimately increase the depth of oil processing.

The main aim of the research is to synthesize carbon graphite-like nanomaterials by plasma recycling of asphaltenes to produce a potentially useful gas mixture containing hydrogen and methane.

Objects: high molecular weight fraction of asphaltenes isolated by hot acetone extraction from natural asphaltite.

Methods: plasma recycling, X-ray phase analysis, scanning and transmission electron microscopy, Raman spectroscopy.

Results. This paper presents the results of experimental studies on plasma recycling of asphaltenes (the main components of heavy and residual oils, most oil wastes) combined with obtaining carbon graphite-like micro- and nanostructures. In the course of plasma processing, carbon material with graphite structure is formed. Based on the data of transmission electron microscopy, three main nanoscale morphological types are identified in the synthesis products: carbon nanotubes, polyhedral graphite and onion-like structures. In this way, the work contributes to the development of decarbonization technologies in the life cycle of hydrocarbon wastes and technologies for the production of carbon nanomaterials.

Key words:

Asphaltenes, plasma treatment, X-ray phase analysis, carbon nanostructures, scanning and transmission electron microscopy, Raman spectroscopy.

This work was carried out using a grant of the Russian Science Foundation (Project no. 22-13-20016) at Surgut State University and National Research Tomsk Polytechnic University.

REFERENCES

- Andrews A.B., Shih W.C., Mullins O.C., Norinaga K. Molecular size determination of coal-derived asphaltene by fluorescence correlation spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 2011, vol. 65, no. 12, pp. 1348–1356.
- Barraza J., Muñoz N., Barona L. Asphaltenes and preasphaltenes from coal liquid extracts: Feedstocks to obtain carbon mesophase. *Revista Facultad de Ingeniería*, 2014, no. 70, pp. 99–107.
- Du J., Deng W., Li J., Li C., Du F., Zhang Z., Yang T., Sun Q., Cao X. Structural and compositional evolution of coal tar toluene insoluble during slurry-phase hydrocracking. *Fuel*, 2017, vol. 203, pp. 352–359.
- Wu X., Ma B., Xu Y., Xu J., Zhai H., Xiong Z., Liao X., Shi X., Chen X. Preparation of Three-Layer Graphene Sheets from Asphaltenes Using a Montmorillonite Template. *Journal of Nanomaterials*, 2019, vol. 2019, Article ID 2094723, pp. 1–6.
- Qu W.H., Guo Y.B., Shen W.Z., Li W.C. Using asphaltene supermolecules derived from coal for the preparation of efficient carbon electrodes for supercapacitors. *Journal of Physical Chemistry C*, 2016, vol. 120, no. 28, pp. 15105–15113.
- Farooq U., Lædre S., Gawel K. Review of asphaltenes in an electric field. *Energy & Fuels*, 2021, vol. 35, no. 9, pp. 7285–7304.
- Xu C., Ning G., Zhu X., Wang G., Liu X., Gao J., Zhang Q., Qian W., Wei F. Synthesis of graphene from asphaltene molecules adsorbed on vermiculite layers. *Carbon*, 2013, vol. 62, pp. 213–221.
- Wang H., Liu J., Xu H., Ma Z., Jia W., Ren S. Demulsification of heavy oil-in-water emulsions by reduced graphene oxide nanosheets. *RSC advances*, 2016, vol. 6, no. 108, pp. 106297–106307.
- Othman N.H., Jahari A.F., Alias N.H., Jarni H.H., Shahrudin M.Z., Irfan M.F., Dollah A., Halim N.H. Demulsification of Crude Oil in Water (O/W) Emulsions Using Graphene Oxide. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2018, vol. 458, no. 1, pp. 12023.
- Rogel E., Moir M.E., Hurt M., Miao T., Lee E. Asphaltene and maltene adsorption into graphene. *Energy & Fuels. ACS Publications*, 2019, vol. 33, no. 10, pp. 9538–9545.
- Jung H., Bielawski C.W. Asphaltene oxide promotes a broad range of synthetic transformations. *Communications Chemistry*, 2019, vol. 2, no. 1, pp. 1–9.
- Petrov A.M. *Elektroprovodyashchie kompozity na osnove kontsentratsionov asfaltanov i polietilena (poluchenie i svoystva)*. Avtoreferat Dis. Kand. nauk [Electrically conductive composites based on asphaltene and polyethylene concentrates (production and properties). Cand. Diss. Abstract]. Ufa, 2019. 24 p.

13. Tang L., Huang H., Hao H., Zhao K. Development of plasma pyrolysis/gasification systems for energy efficient and environmentally sound waste disposal. *Journal of Electrostatics*, 2013, vol. 71, no. 5, pp. 839–847.
14. Gomez E., Rani D.A., Cheeseman C.R., Deegan D., Wise M., Boccaccini A.R. Thermal plasma technology for the treatment of wastes: a critical review. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, vol. 161, no. 2–3, pp. 614–626.
15. Li J., Liu K., Yan S., Li Y., Han D. Application of thermal plasma technology for the treatment of solid wastes in China: an overview. *Waste Management*, 2016, vol. 58, pp. 260–269.
16. Su Y., Wei H., Li T., Geng H., Zhang Y. Low-cost synthesis of single-walled carbon nanotubes by low-pressure air arc discharge. *Materials Research Bulletin*, 2014, vol. 50, pp. 23–25.
17. Zhao J., Wei L., Yang Z., Zhang Y. Continuous and low-cost synthesis of high-quality multi-walled carbon nanotubes by arc discharge in air. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 2012, vol. 44, no. 7–8, pp. 1639–1643.
18. Li N., Wang Z., Zhao K., Shi Z., Gu Z., Xu S. Synthesis of single-wall carbon nanohorns by arc-discharge in air and their formation mechanism. *Carbon*, 2010, vol. 48, no. 5, pp. 1580–1585.
19. Pak A.Y., Shanenkov I.I., Mamontov G.Y., Kokorina A.I. Vacuumless synthesis of tungsten carbide in a self-shielding atmospheric plasma of DC arc discharge. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2020, vol. 93, pp. 105343.
20. Pak A.Y., Bolatova Z., Nikitin D.S., Korchagina A.P., Kalinina N.A., Ivashutenko A.S. Glass waste derived silicon carbide synthesis via direct current atmospheric arc plasma. *Waste Management*, 2022, vol. 144, pp. 263–271.
21. Pak A.Y., Larionov K.B., Kolobova E.N., Slyusarskiy K.V., Bolatova J., Yankovsky S.A., Stoyanovskii V.O., Vassilyeva Y.Z., Gubin V.E. A novel approach of waste tires rubber utilization via ambient air direct current arc discharge plasma. *Fuel Processing Technology*, 2022, vol. 227, pp. 107111.
22. Cheshkova T.V., Sergun V.P., Kovalenko E.Y., Gerasimova N.N., Sagachenko T.A., Min R.S. Resins and asphaltenes of light and heavy oils: their composition and structure. *Energy & Fuels*, 2019, vol. 33, no. 9, pp. 7971–7982.
23. Sergun V.P., Cheshkova T.V., Sagachenko T.A., Min R.S. Structural units with sulfur and ether/ester bonds in molecules of high- and low-molecular-weight asphaltenes of Usa heavy oil. *Petroleum Chemistry*, 2016, vol. 56, no. 1, pp. 10–15.
24. Stoporev A.S., Sizikov A.A., Cheshkova T.V., Loskutova A.O., Grinko A.A., Yarkova E.A., Semenov A.P., Manakov A.Y., Vinokurov V.A. Influence of fractions isolated from crude oils and refined petroleum product on decomposition process of methane hydrate. *Energy & Fuels*, 2018, vol. 32, no. 11, pp. 11279–11288.
25. Fan T., Wang J., Buckley J.S. Evaluating crude oils by SARA analysis. *SPE/DOE improved oil recovery symposium*. Tulsa, Oklahoma, April 2002. SPE 75228, pp. 1–7.
26. Antipenko V.R., Grinko A.A. Parameters of macrostructure of insoluble products obtained by thermolysis of resins and asphaltenes of the usinskaya oil. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2021, vol. 332, no. 4, pp. 123–131. In Rus.
27. Antipenko V.R., Fedyaeva O.N., Vostrikov A.A. Macrostructural parameters of asphaltene nanoaggregates in natural asphaltite and in its supercritical water conversion products. *Petroleum Chemistry*, 2021, vol. 61, no. 7, pp. 787–793.
28. Ebert L.B. Comment on the study of asphaltenes by X-ray diffraction. *Fuel science & technology international*, 1990, vol. 8, no. 5, pp. 563–569.
29. Díaz-Sánchez H., Rojas-Trigos J.B., Leyva C., Trejo-Zárraga F. An approach for determination of asphaltene crystallite by X-ray diffraction analysis: a case of study. *Petroleum Science and Technology*, 2017, vol. 35, no. 13, pp. 1415–1420.
30. Akinnifesi J.O., Adebisi F.M., Olafisan K.F. Structural characterization of asphaltenes derived from nigerian bitumen using the x-ray diffraction technique. *Petroleum Science and Technology*, 2017, vol. 35, no. 16, pp. 1667–1672.
31. Zhao J., Su Y., Yang Z., Wei L., Wang Y., Zhang Y. Arc synthesis of double-walled carbon nanotubes in low pressure air and their superior field emission properties. *Carbon*, 2013, vol. 58, pp. 92–98.
32. Liang F., Shimizu T., Tanaka M., Choi S., Watanabe T. Selective preparation of polyhedral graphite particles and multi-wall carbon nanotubes by a transferred arc under atmospheric pressure. *Diamond and Related Materials*, 2012, vol. 30, pp. 70–76.
33. Song X., Liu Y., Zhu J. Synthesis of polyhedral graphite in a forced flow arc discharge. *Materials Letters*, 2007, vol. 61, no. 26, pp. 4781–4783.
34. Zhai C., Kong X., Hu K., Wang L., Fan X. Unexpected hydrogenation process in the formation of hydrogenated carbon nanoions. *Chemical Physics Letters*, 2020, vol. 738, pp. 136866.
35. He C.N., Zhao N.Q., Shi C.S., Du X.W., Li J.J. Effect of annealing on the structure of carbon onions and the annealed carbon coated Ni nanoparticles fabricated by chemical vapor deposition. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, vol. 472, no. 1–2, pp. 230–233.
36. Bagautdinov B., Ohara K., Babaev A.A. High-energy X-Ray diffraction study of multiwalled carbon nanotubes fabricated by arc discharge plasma process. *Carbon*, 2022, vol. 191, pp. 75–83.
37. Okuno H., Palnichenko A., Despres J.F., Issi J.P., Charlier J.C. Synthesis of graphite polyhedral crystals using a combustion flame method. *Carbon*, 2005, vol. 43, no. 4, pp. 692–697.
38. Sawant S.Y., Somani R.S., Panda A.B., Bajaj H.C. Formation and characterization of onions shaped carbon soot from plastic wastes. *Materials Letters*, 2013, vol. 94, pp. 132–135.
39. Dhand V., Yadav M., Kim S.H., Rhee K.Y. A comprehensive review on the prospects of multi-functional carbon nano onions as an effective, high-performance energy storage material. *Carbon*, 2021, vol. 175, pp. 534–575.

Received: 9 August 2022.

Reviewed: 17 October 2022.

Information about the authors

Alexander Ya. Pak, Cand Sc., assistant professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Pavel V. Povalyaev, engineer, National Research Tomsk Polytechnic University; junior researcher, Surgut State University; researcher, Kuzbass State Technical University.

Evgeniya V. Franzina, Cand Sc., researcher, National Research Tomsk Polytechnic University; leading researcher, Surgut State University.

Andrey A. Grinko, Cand Sc., engineer, National Research Tomsk Polytechnic University; leading researcher, Surgut State University.

Yuliya Yu. Petrova, Cand Sc., director of the Institute of Natural and Technical Sciences, Surgut State University.

Valentina V. Arkachenkova, laboratory assistant, Surgut State University.

УДК 552.525

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ НА ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПАКЕТА, МИНЕРАЛА, КОЛЛОИДА И АГРЕГАТА БЕНТОНИТОВОЙ ГЛИНЫ

Середин Валерий Викторович¹,
seredin@nedra.perm.ru

Ядзинская Марина Радиковна¹,
marinayadzinskaya@mail.ru

Маковецкий Олег Александрович¹,
omakovetskiy@gmail.com

¹ Пермский государственный национальный исследовательский университет,
Россия, 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

Актуальность. Интерес к получению необходимых «заданных» адсорбционных свойств глин с помощью обжатия их давлением неуклонно растет. Это связано с тем, что такой способ формирования свойств очень востребован в хозяйственной деятельности человека.

Цель: исследовать результат влияния высокой нагрузки на модифицирование дефектности структурных составляющих глины – пакета, минерала, коллоида и агрегата.

Объектом исследования является бентонитовая глина, которая на 88 % состоит из минерала монтмориллонита.

Методы. Дефектность в пакете минерала монтмориллонита изучалась рентгенофлуоресцентным анализом и инфракрасной спектроскопией, за критерий оценки взята высота пика. Дефектность минерала монтмориллонита изучалась дифрактометрическим методом, коллоида – электрокинетическим методом (дзета-потенциалом), агрегата – атомно-силовой микроскопией. Для оценки дефектности агрегата принята сила адгезии на его поверхности.

Результаты. В пакете минерала монтмориллонита при воздействии давления менее 150 МПа в первую очередь образуются дефекты за счет разрушения связей Si-O-Al и Fe-OH. Связь Si-O более сильная, т. к. высота пика связи Si-O имеет тенденцию уменьшения при нагрузках до 800 МПа и более. Если придать нагрузку менее 150 МПа на такую структурную составляющую глины, как минерал, наблюдается увеличение его дефектности, о чем свидетельствует уменьшение толщины (M_k) бездефектного кристаллита. С дальнейшим увеличением давления процесс образования дефектов затухает. В коллоиде с приложением нагрузки менее 300 МПа дефектность возрастает, о чем свидетельствует возрастание дзета-потенциала (ζ), при увеличении нагрузки более 300 МПа изменение приращения ζ не фиксируется. Выявить какую-либо закономерность изменения силы адгезии при увеличении нагрузки на агрегат бентонитовой глины не удалось, так как диапазон изменения силы адгезии при каждой нагрузке изменяется в широких пределах для разных образцов бентонитовой глины.

Ключевые слова:

монтмориллонит, бентонитовая глина, давление, химический состав, ионные связи, дефекты структурного пакета, минерала, коллоида, агрегата.

Введение

Интерес к получению необходимых «заданных» адсорбционных свойств глин с помощью обжатия их давлением неуклонно растет. Это связано с тем, что такой способ формирования свойств очень востребован в хозяйственной деятельности человека, начиная от химической и пищевой промышленности и заканчивая медициной, например, для получения эффективных сорбентов.

Исследованиями относительно эффекта действия давления на поведение глинистых частиц занимались многие ученые.

Emilio Galán и др. [1] подвергали каолинит всестороннему (изостатическому) и одноосному давлению под нагрузкой до 1294 МПа, наблюдали за влиянием давления на каолинит с помощью дифрактометрического анализа. Выяснилось, что высокое давление оказывает меньшее влияние на дефектность каолинита. Изостатическое давление оказывает большее влияние на образование дефектов, чем одноосное давление. Также эффект высокого давления достигался при неоднократном приложении низких давлений

(например, результат приложения давления 833 МПа был сравним с применением давления 313 МПа пять раз).

Исследования M.D. Welch и др. [2] показали полиморфные превращения каолинита при воздействии давления 9,5 ГПа, которые фиксируются методом инфракрасной спектроскопией.

Zhi-Jie Fang, Xiao-Shuai Zhai и др. провели первые принципиальные исследования электронной структуры монтмориллонита [3] и каолинита [4]. Выяснилось, что при воздействии высоких давлений в каолинитах связь Si-O более прочная и стабильная, чем связь Al-O. Также давление существенно влияет на внутреннюю гидроксильную связь H-O каолинита. При воздействии давлений на монтмориллонит связь Si-O также сильнее, чем связь Al-O, а связь гидроксильной группы H-O почти не зависит от давления.

Более ранние исследования Г.А. Коссовской и др. [5] и Ehrenberg S.N. и др. [6] были направлены в основном на глубинные изменения каолинита под давлением, в частности превращение его в калиевые полевые шпаты или диккит путем постепенных структурных трансформаций.

Все вышеперечисленные исследования связаны с изучением глинистых частиц, основной составляющей которых является такой минерал, как каолинит. Изучением каолинита занимались исследователи [7–14]. Дилемма влияния давления на изменение дефектности структурных элементов монтмориллонита изучена не так хорошо. Изучением бентонитовой глины, основным минералом которой является монтмориллонит, занимались В.В. Середин [15], К.А. Алванян [16–19], Н.В. Никитина [20], Т.Ю. Хлуденева [21], Э.А. Гойло [22].

В цели данной исследовательской работы входит: исследовать результат влияния высокой нагрузки на модифицирование дефектности структурных составляющих глины – пакета, минерала, коллоида и агрегата, а также выяснить, на сколько результаты изучения поведения частиц монтмориллонита под давлением отличаются от итогов исследования каолинита. Для этого материалы данных исследований были со-

поставлены с опубликованными данными других авторов.

Методика

В методическом плане исследования монтмориллонита выполнялись следующим образом: первоначально природная бентонитовая глина обогащалась, затем испытывалась давлением до 800 МПа. Дефектность пакета минерала изучалась с помощью инфракрасной спектроскопии (по которой оценивалась связь между ионами); дефектность минерала оценивалась дифрактометрическим анализом; дефектность коллоида – электрокинетическим методом (с помощью которого определялся дзета-потенциал); и, наконец, дефектность агрегата изучалась с помощью атомно-силовой микроскопии (с помощью которой определялась сила адгезии).

Объектом исследования является бентонитовая глина (Зырянское месторождение Курганской области). Гранулометрический и минеральный составы глины приведены на рис. 1.

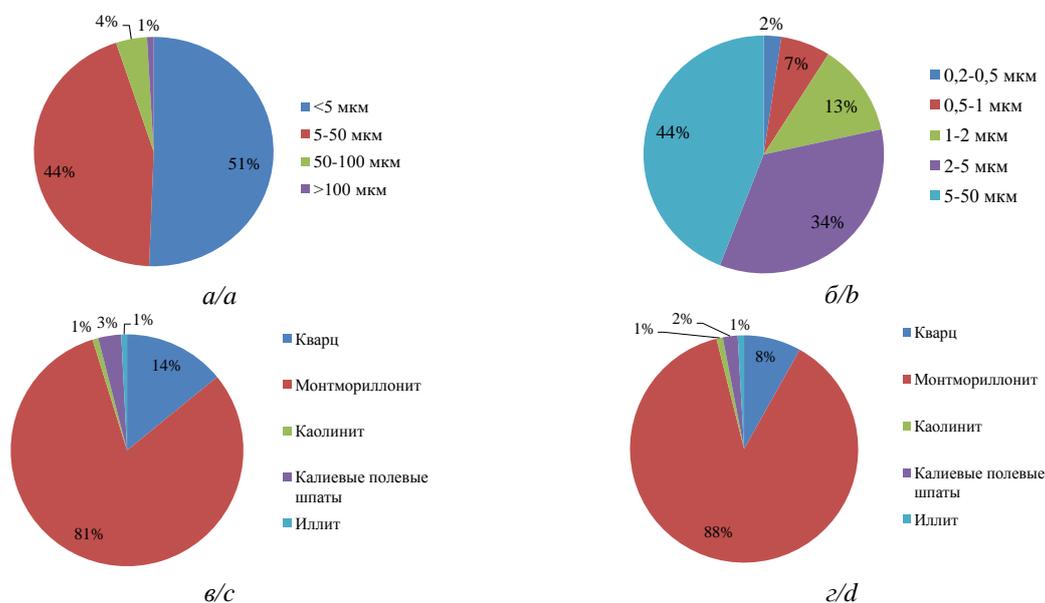


Рис. 1. Гранулометрический и минеральный составы бентонитовой глины: а, в) природной; б, г) обогащенной
 Fig. 1. Granulometric and mineral compositions of bentonite clay: a, c) natural; b, d) enriched

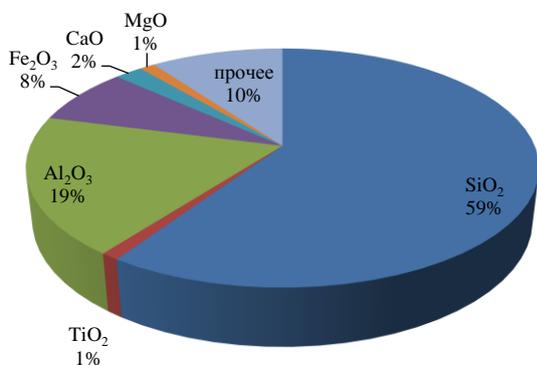


Рис. 2. Массовая доля оксидов, входящих в химический состав бентонитовой глины, %
 Fig. 2. Mass fraction of oxides included in the chemical composition of bentonite clay, %

Результаты определения химического состава образцов обогащенной бентонитовой глины представлены на рис. 2.

Результаты и обсуждение

Изменение химического состава бентонитовой глины под воздействием давления

Основными химическими составляющими обогащенной бентонитовой глины являются SiO_2 – 59 %, Al_2O_3 – 19 %, и Fe_2O_3 – 8 %, содержание остальных оксидов имеет подчиненное значение (рис. 2).

В результате экспериментальных исследований выяснилось, что при обжатии бентонитовой глины давлением происходит изменение химического состава, а именно – уменьшение содержания Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , Fe_2O_3 . Изменение содержания других оксидов

не имеет общей тенденции, выявить какую-либо закономерность не удалось.

По графикам (рис. 3) прослеживается общая направленность уменьшения содержания оксидов алюминия и кремния, что, вероятно, связано с удалением атомов алюминия из октаэдрических, а кремния из тетраэдрических листов минерала монтмориллонита.

По результатам анализа графиков изменения содержания оксидов в зависимости от приложенного давления выделено два диапазона давлений, в которых имеются принципиальные отличия поведения минерала под давлением – это 1-й класс давлений в диапазоне от 0 до 150 МПа и 2-й класс давлений от

150 до 800 МПа. Так, при нагрузке менее 150 МПа изменение содержания оксидов алюминия и кремния незначительны, но закономерность уменьшения содержания Al_2O_3 и SiO_2 от нагрузки очевидна. Это можно объяснить тем, что при таких давлениях (менее 150 МПа) происходит деформация пакета минерала, обусловленная процессами смещения ионов алюминия и кремния за счет увеличения длины ионных связей.

Во 2-м классе давлений (150–800 МПа) прослеживается значительное снижение содержания оксидов алюминия и кремния. Можно предположить, что это обусловлено разрывом ионных связей и выносом их из пакета.

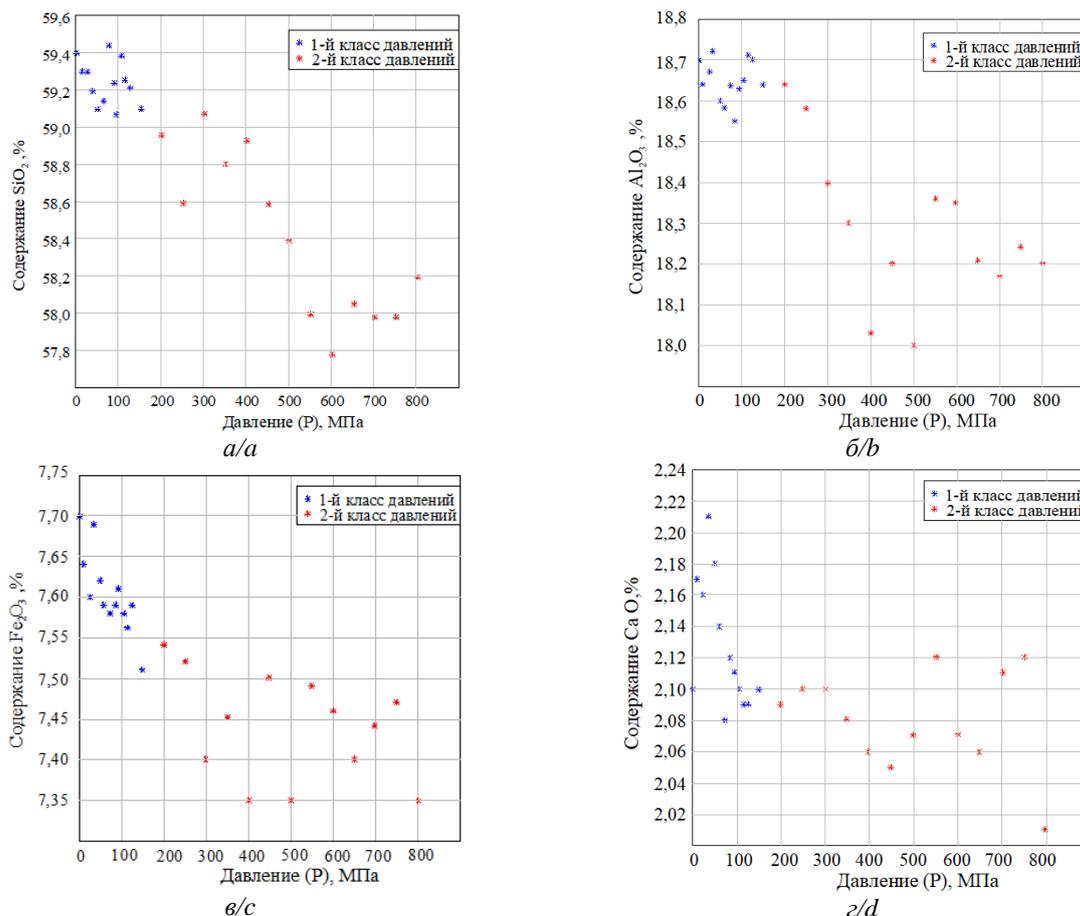


Рис. 3. Графики зависимости изменения химического состава бентонитовой глины от давления: а) изменение содержания SiO_2 от давления; б) изменение содержания Al_2O_3 от давления; в) изменение содержания Fe_2O_3 от давления; г) изменение содержания CaO от давления

Fig. 3. Graphs of the dependence of the change in the chemical composition of bentonite clay on pressure: а) change in the content of SiO_2 on pressure; б) change in the content of Al_2O_3 on pressure; в) change in Fe_2O_3 content on pressure; д) change in CaO content on pressure

Данные результаты исследований, проводимых с монтмориллонитом, согласуются с данными, опубликованными Zhi-Jie Fang и др. [3, 4], которые выяснили, что при воздействии на каолин давления 66 ГПа изменяется структура пакета минерала каолинита.

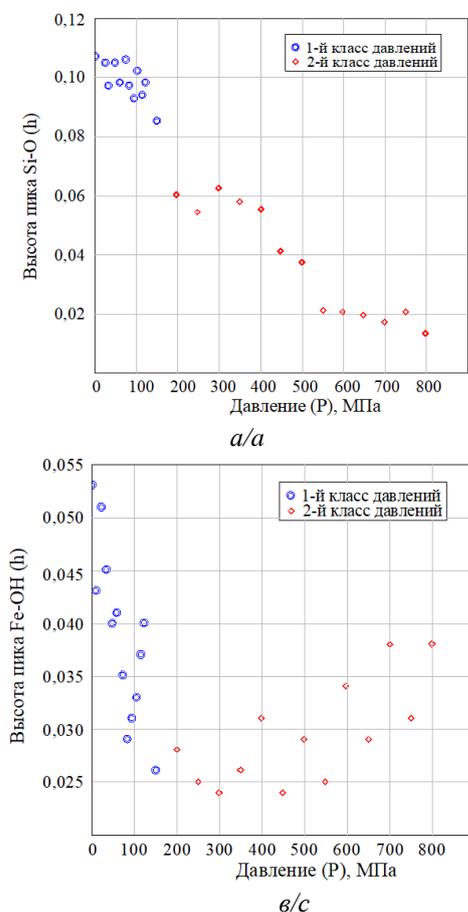
Анализ графиков изменения содержания оксида железа и оксида кальция от давления показывает хорошую закономерность – по мере увеличения давления от 0 до 150 МПа (из класса 1) содержание Fe_2O_3 и

CaO в глине уменьшается. По мере дальнейшего обжатия глины давлением из класса 2 (от 150 до 800 МПа) процесс высвобождения оксида железа и оксида кальция из кристаллической решетки замедляется и к концу эксперимента прекращается.

С помощью корреляционного анализа было установлено, что в случае обжатия бентонитовой глины давлением класса 1 (до 150 МПа) прослеживается связь снижения содержания в глине оксида железа и

оксида кальция. Коэффициент корреляции связи изменения содержания Fe_2O_3 и CaO от давления из класса 1 составляет $-0,82$ и $-0,61$ соответственно. Коэффициенты корреляции значимы с уровнем доверительной вероятности $\alpha=0,95$. При дальнейшем сдавливании глины давлением более 150 МПа подобная связь не установлена.

Совсем иначе дела обстоят с оксидом кремния и оксидом алюминия, так, в классе давлений 1 выявить корреляционную связь между содержанием в бентонитовой глине SiO_2 и Al_2O_3 и увеличением давления до 150 МПа не удалось (коэффициенты корреляции составили $-0,33$ и $-0,06$ соответственно). Но при обжатии глины давлением из класса 2 выявлена четкая закономерность уменьшения содержания SiO_2 и Al_2O_3 в кристаллической решетке по мере увеличения давления. Коэффициенты корреляции составили $-0,83$ и $-0,54$ соответственно.



По графикам прослеживается закономерность уменьшения прочности связи между ионами с увеличением давления. Если высота пика связи Si-O имеет тенденцию уменьшения на всем диапазоне давлений (до 800 МПа), то для связей Si-O-Al и Fe-OH закономерность не такая однозначная. Так, в диапазоне давлений класса 1 (до 150 МПа) прослеживается уменьшение прочности ионной связи Si-O-Al и Fe-OH. В диапазоне давлений класса 2 (150–800 МПа) прочность связи Si-O-Al практически не меняется с увеличением нагрузки. По выводам исследований [16] при

С физической точки зрения, процесс выноса ионов из минерала должен приводить к увеличению длины ионных связей и, как следствие, к снижению их прочности. Для оценки прочности ионных связей использовался метод инфракрасной спектроскопии, который дает опосредованную оценку дефектности пакета минерала.

Воздействие давления на изменение дефектности пакета по данным инфракрасной спектроскопии

Исследованию подлежали деформационные и волновые колебания в бентонитовой глине. За критерий оценки связи взята высота пика. Деформационные колебания Si-O-Al изучались при волновом числе порядка $(\nu) 470 \text{ см}^{-1}$. Волновые колебания при волновом числе порядка 800 см^{-1} для связи Si-O и 694 см^{-1} для связи Fe-OH. Результаты исследований приведены на рис. 4.

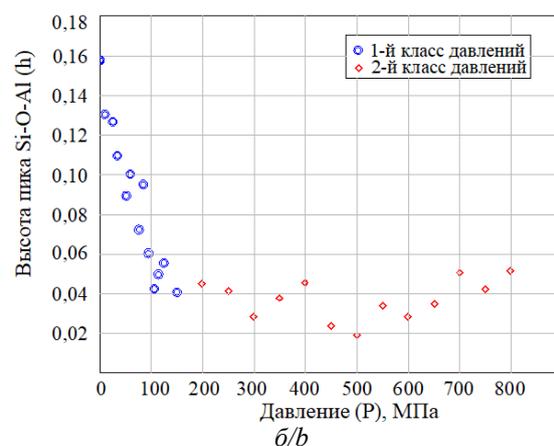


Рис. 4. Корреляционное поле точек зависимости между высотой пика ионной связи (h) и давлением: а) Si-O; б) Si-O-Al; в) Fe-OH

Fig. 4. Correlation field of dependence points between the height of the ionic bond peak (h) and pressure: а) Si-O; б) Si-O-Al; в) Fe-OH

воздействии давления менее чем 150 МПа дефекты образуются за счет обжатия и искажения пакета, а при давлении свыше 150 – за счет выноса из октаэдрического и тетраэдрического листов ионов Al, Si.

Полученные выводы испытания монтмориллонита сопоставимы с данными исследований Zhi-Jie Fang и др. [3, 4] на каолините, по которым установлено, что в каолините под высоким давлением прочность связи Al-O слабее, чем связи Si-O, а прочность связи гидроксильных групп уменьшается с увеличением давления.

Изучение дефектности минерала с помощью дифрактометрических исследований

В качестве параметра энергетической активности минерала использован показатель его дефектности « M_k ». Под показателем дефектности минерала (M_k) понимается толщина бездефектного минерала, которая измеряется в ангстрем (\AA). Чем ниже этот показатель, тем выше энергия (дефектность) на поверхности минерала. Использование этого критерия обосновано в работе [23] Н.А. Медведевой, О.С. Ситевой и В.В. Серединым.

По данным исследований К.А. Алванян [16] выявлена закономерность существенного снижения пока-

зателя M_k с ростом давления из класса 1. Здесь можно говорить о том, что максимальная деформация минерала происходит при давлениях до 150 МПа. По данным настоящих исследований был построен график изменения приращения ΔM_k в зависимости от давления и этот вывод подтверждается. Из рис. 5 видно, что при давлении выше 150 МПа процесс деформации минерала затухает, т. к. изменение M_k практически не фиксируется. Корреляционный анализ показал, что существует значимая связь между увеличением давления на минерал и толщиной бездефектного слоя M_k .

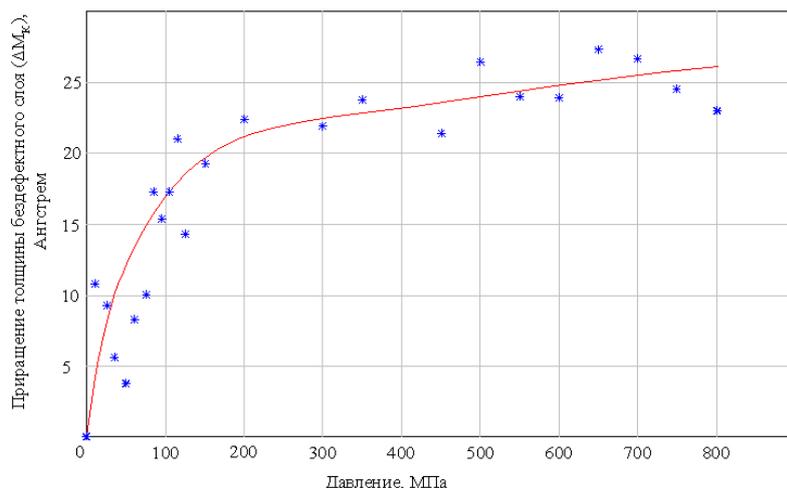


Рис. 5. Влияние давления на изменение толщины бездефектного слоя монтмориллонита

Fig. 5. Pressure influence on the change in thickness of montmorillonite defect-free layer

По данным ранее проведенных исследований [16] было сделано предположение, что при воздействии на частицы бентонитовой глины нагрузок до 800 МПа в минерале фиксируется увеличение дефектности за счет смещения пакетов относительно друг друга. Эти данные согласуются с данными дифрактометрических исследований. Seredin и др. [24]. Ими установлено, что при давлениях до 2000 МПа в минералах монтмориллонита и каолинита изменяется ширина рефлексов на половине их высоты. Это свидетельствует о формировании дефектности минералов. La Iglesia и др. [1], исследуя структуру каолина методами электронной микроскопии, показали, что при воздействии давлений до 100–2000 МПа прослеживается большое количество дефектов в глинистых минералах. Welch и др. [2], исследуя глину инфракрасной спектроскопией, показали, что при воздействии на каолинит давления до 9,5 ГПа наблюдаются полиморфные изменения, которые фиксируются инфракрасной спектроскопией ОН-групп ($\nu=3,595 \text{ см}^{-1}$).

Оценка дефектности коллоида по данным дзета-потенциала

На поверхности глинистых частиц образуется двойной электрический слой, от которого зависит энергетический потенциал частицы. В работе [16] дефектность частицы определялась через дзета-потенциал « ζ » – чем меньше его значение, тем меньше дефектность коллоида. Существенные изменения

отмечались в [16] при действии давления из класса 1 (до 150 МПа). Результаты данных исследований показали, что значимые изменения могут происходить вплоть до достижения давления 300 МПа, и только потом кривая переходит на «плато» (рис. 6).

По графику видно, что при давлениях более 300 МПа процесс деформации коллоида затухает. Корреляционный анализ показал, что связь наращивания давления до 150 МПа и увеличение дзета-потенциала по модулю значительна.

Полученные данные не противоречат с ранее выполненными исследованиями [24]. Однако, по мнению N. Kumag и др. [25], Y. Guo [26], из-за характера макроскопического усреднения такой метод определения дзета-потенциала не в полной мере может отображать роль локальных неоднородностей на поверхностях частиц.

Оценка дефектности агрегата по данным атомно-силовой микроскопии

При воздействии давления на агрегат происходит не только перераспределение более мелких структурных элементов, но и дробление более крупных, за счет чего агрегат уплотняется. Все эти процессы влияют на шероховатость поверхности агрегата. Поэтому для оценки дефектности агрегата принята сила адгезии его поверхности (F_n). Взаимосвязью адгезии поверхности от шероховатости и влажности поверхности частиц занимались A. Çolak и др. [27].

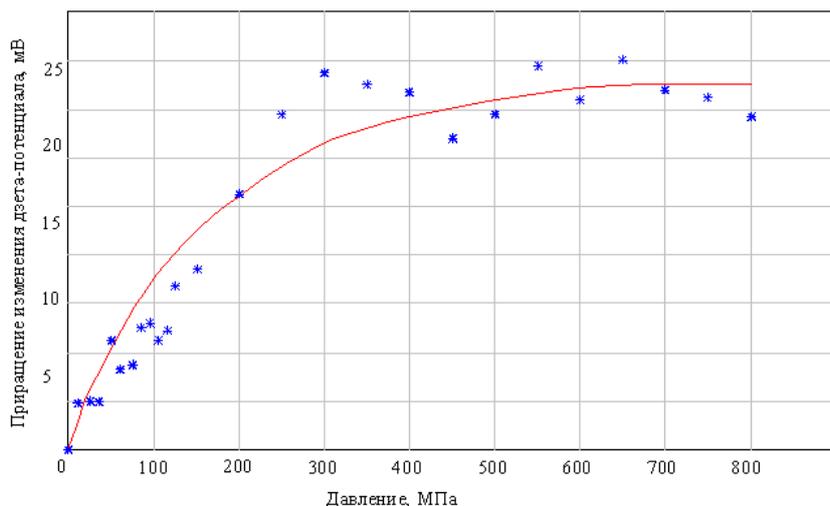


Рис. 6. Приращение дзета-потенциала частицы бентонитовой глины с увеличением давления

Fig. 6. Increment of the zeta potential of bentonite clay particle with increasing pressure

По данным ранее опубликованных работ [16, 25] авторы сделали вывод, что наблюдается некоторое закономерное увеличение силы адгезии с повышением давления до 150 МПа. Причем эта закономерность по данным корреляционного анализа статистически значима. Это говорит о том, что при действии давления класса 1 дефектность агрегата возрастает. При давлении выше 150 МПа процесс образования дефектов прекращается и даже в некоторых точках дефектность уменьшается.

По данным настоящих исследований построена диаграмма размаха (рис. 7) значений F_n на каждой ступени давления. При каждой нагрузке выполнено по несколько определений силы адгезии.

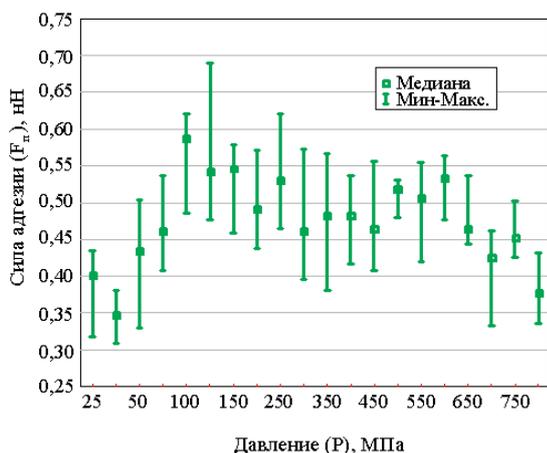


Рис. 7. Диаграмма размаха для силы адгезии (F_n) по ступеням давления (P)

Fig. 7. Swing diagram for adhesion force (F_p) by pressure steps (P)

Выяснилось, что рассеивание силы адгезии между кантилевером и поверхностью агрегата при каждой ступени давления изменяется в широких диапазонах – от 0,051 до 0,213 нН. Так как для определения силы адгезии использовался каждый раз новый образец

бентонитовой глины (как и в работах [17, 26]), то, скорее всего, такое рассеивание точек связано с тем, что агрегатов с абсолютно одинаковыми свойствами в природе не существует.

Тем не менее выявленные закономерности изменения сил адгезии от нагрузки [17, 26] сопоставимы с данными E. Galán и др. [1], проводивших подобные исследования с каолинитом.

Выводы

Давление оказывает неоднозначное влияние на формирование дефектности скелетных компонентов бентонитовой глины.

В пакете минерала монтмориллонита с нарастающим удельной нагрузки дефектность возрастает. Прочность связи Si-O более сильная, т. к. высота пика связи Si-O имеет тенденцию уменьшения при увеличении нагрузки до 800 МПа. Прочность связей Si-O-Al и Fe-OH существенно уменьшается при удельной нагрузке менее 150 МПа, затем высота пика этих связей не меняется с увеличением давления. Таким образом, при давлении класса 1 происходит практически полное разрушение связей Si-O-Al и Fe-OH.

В структурной единице – минерале, при воздействии нагрузки менее 150 МПа наблюдается увеличение дефектности. При нагрузке более 150 МПа дефектность минерала монтмориллонита существенно не изменяется.

В коллоиде усиление дефектности структуры наблюдается при увеличении давления вплоть до 300 МПа, затем процесс затухает.

В агрегате выявить четкую закономерность не удалось, так как на каждой ступени давления измерения проводились на вновь подготовленных образцах. Диапазон изменения силы адгезии при каждой нагрузке изменяется в широких пределах. По данным исследований [17, 26] выявлено некоторое закономерное увеличение силы адгезии с увеличением нагрузки менее 150 МПа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. The effect of pressure on order/disorder in kaolinite under wet and dry conditions / E. Galán, P. Aparicio, Á. la Iglesia, I. Gonzalez // *Clays and Clay Minerals* – 2006. – V. 54. – P. 230–239. DOI: 10.1346/CCMN.2006.0540208
2. Insights into the high-pressure behavior of kaolinite from infrared spectroscopy and quantum-mechanical calculations / M.D. Welch, W. Montgomery, E. Balan, P. Lerch // *Physics and Chemistry of Minerals*. – 2012. – V. 39. – P. 143–151. DOI: 10.1007/s00269-011-0469-5
3. First-principle study of electronic structure of montmorillonite at high pressure / Zhi-Jie Fang, Kai-Yuan Gou, Man Mo, Ji-Shu Zeng, Hao He, Xiang Zhou, Hui Li // *Modern Physics Letters*. – 2020. – V. 34 (25). DOI: 10.1142/S0217984920502632
4. Pressure dependence of the electronic structure in kaolinite: a first-principles study / Zhi-Jie Fang, Xiao-Shuai Zhai, Xiao-Shuai Zhai, Zheng-Lin Li, Rong-Jun Pan // *Modern Physics Letters B*. – 2017. – V. 31 (12). DOI: 10.1142/S0217984917501949
5. Kossovskaya A.G., Shutov V.D. Facies of regional epi- and metagenesis // *International Geology Review*. – 1963. – V. 7. – P. 1157–1167. DOI: 10.1080/00206816509474768
6. Depth-dependent transformation of kaolinite to dickite in sandstones of the Norwegian continental shelf / S.N. Ehrenberg, P. Aagaard, M.J. Wilson, A.R. Fraser, D.M.L. Duthie // *Clay Minerals*. – 1993. – V. 28. – P. 325–352. DOI: 10.1180/claymin.1993.028.3.01
7. Скорик Ю.И. Получение и исследование органических производных каолина и хризотиласбеста: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Л., 1966. – 16 с.
8. Закономерности изменения содержания связанной воды в каолиновой глине при ее сжатии высокими давлениями / В.В. Середин, Н.А. Медведева, А.В. Анюхина, А.В. Андрианов // *Вестник Пермского университета. Серия «Геология»*. – 2018. – Т. 17. – № 4. – С. 359–369. DOI: 10.17072/psu.geol.17.4.359
9. Insight into morphology and structure of different particle sized kaolinites with same origin / Y. Zhang, Q. Liu, J. Xiang, Sh. Zhang, R.L. Frost // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2014. – V. 426. – P. 99–106. DOI: 10.1016/j.jcis.2014.03.057
10. Modification of low- and high-defect kaolinite surfaces: implications for kaolinite mineral processing / R.L. Frost, E. Horvath, E. Mako, J. Kristof // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2004. – V. 270. – P. 337–346. DOI: 10.1016/j.jcis.2003.10.034
11. Закономерности изменения сил адгезии на поверхности частиц каолиновой глины, подверженной сжатию / В.В. Середин, М.В. Федоров, И.В. Лунегов, Н.А. Медведева // *Инженерная геология*. – 2018. – Т. 13 – № 3. – С. 8–18. DOI: 10.25296/1993-5056-2018-13-3-8-18
12. Madejova J., Gates W.P., Petit S. Spectra of clay minerals // *Developments in Clay Science*. – 2017. – V. 8. – P. 107–149. DOI: 10.1016/B978-0-08-100355-8.00005-9
13. Defects in structure as the sources of the surface charges of kaolinite / Xiaoyan Zhu, Zhichao Zhu, Xinrong Lei, Chunjie Yan // *Applied Clay Science*. – 2016. – V. 124–125. – P. 127–136.
14. Persson B.N.J., Tosatti E. The effect of surface roughness on the adhesion of elastic solids // *Journal of Chemical Physics*. – 2001. – V. 115. – P. 5597–5610. DOI: 10.1063/1.1398300
15. Изменение сил адгезии монтмориллонитовой и каолиновой глин, обработанных стрессовым давлением / В.В. Середин, М.В. Федоров, И.В. Лунегов, Н.А. Медведева // *Инженерная геология*. – 2019. – Т. 14. – № 2. – С. 44–59. DOI: 10.25296/1993-5056-2019-14-2-44-59
16. Алвания К.А. Закономерности изменения физико-химических свойств бентонитовой глины, обработанной высоким давлением: автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. – Пермь, 2021. – 25 с.
17. Алвания К.А., Растегаев А.В., Хлуденева Т.Ю. Изменение состава глин, подверженных техногенному воздействию // *Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Геология. Нефтегазовое и горное дело*. – 2019. – Т. 19. – С. 117–127. DOI: 10.15593/2224-9923/2019.2.2.
18. Алвания К.А., Андрианов А.В., Селезнева Ю.Н. Закономерности изменения гранулометрического состава бентонитовой глины Зырянского месторождения активированной давлением // *Вестник Пермского университета. Серия «Геология»*. – 2020. – Т. 19. – С. 380–387. DOI: 10.17072/psu.geol.19.4.380.
19. Влияние внешних факторов на агрегативную устойчивость глинистых суспензий / К.А. Алвания, Н.А. Медведева, Н.А. Драчева, П.С. Потураев, А.Д. Меляков // *Вестник Пермского университета. Серия «Химия»*. – 2019. – Т. 9. – С. 14–27. DOI: 10.17072/2223-1838-2019-1-14-27
20. Никитина Н.В. Физико-химические свойства сорбентов на основе природного бентонита, модифицированного полигидроксокаатионами металлов: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Саратов, 2018. – 153 с.
21. Хлуденева Т.Ю. Закономерности изменения состава, структуры и свойств каолиновой и монтмориллонитовой глин при высоких давлениях: автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. – Пермь, 2019. – 25 с.
22. Гойло Э.А., Котов Н.В., Франк-Каменецкий В.А. Экспериментальное исследование влияния давления и температуры на кристаллические структуры каолинита, иллита и монтмориллонита // *Физические методы исследования осадочных пород*. – М.: Наука, 1966. – С. 123–129.
23. Медведева Н.А., Ситева О.С., Середин В.В. Сорбционная способность глин, подверженных сжатию // *Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Геология. Нефтегазовое и горное дело*. – 2018. – Т. 18. – № 2. – С. 118–128. DOI: 10.15593/2224-9923/2018.4.2
24. Changes of energy potential on clay particle surfaces at high pressures / V.V. Seredin, T.Y. Parshina, A.V. Rastegaev, V.I. Galkin, G.A. Isaeva // *Applied Clay Science*. – 2018. V. 155. – P. 8–14. DOI: 10.1016/j.clay.2017.12.042
25. Characterization of the surface charge distribution on kaolinite particles using high resolution atomic force microscopy / N. Kumar, C. Zhao, A. Klaassen, D. van den Ende, F. Mugele, I. Siretanu // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2016. – V. 175. – P. 100–112. DOI: 10.1016/j.gca.2015.12.003
26. Guo Y., Bill Y. Characterizing the surface charge of clay minerals with Atomic Force Microscope (AFM) // *AIMS Materials Science*. – 2017. – V. 4. – P. 582–593. DOI: 10.3934/matricsci.2017.3.582
27. Surface adhesion and its dependence on surface roughness and humidity measured with a flat tip / A. Golak, H. Wormeester, H.J.W. Zandvliet, B. Poelsema // *Applied Surface Science*. – 2012. – V. 258. – P. 6938–6942. DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.03.138

Поступила 28.02.2022 г.

Прошла рецензирование 09.11.2022 г.

Информация об авторах

Середин В.В., доктор геолого-минералогических наук, заведующий кафедрой инженерной геологии и охраны недр Пермского государственного национального исследовательского университета.

Ядзинская М.Р., кандидат геолого-минералогических наук, доцент кафедры инженерной геологии и охраны недр Пермского государственного национального исследовательского университета.

Маковецкий О.А., доктор технических наук, профессор кафедры инженерной геологии и охраны недр Пермского государственного национального исследовательского университета.

UDC 552.525

HIGH PRESSURE INFLUENCE ON THE CHANGE IN THE STRUCTURE OF THE PACKET, MINERAL, COLLOID AND AGGREGATE OF BENTONITE CLAY

Valery V. Seredin¹,
seredin@nedra.perm.ru

Marina R. Yadzinskaya¹,
marinayadzinskaya@mail.ru

Oleg A. Makovetskiy¹,
omakovetskiy@gmail.com

¹ Perm State National Research University,
15, Bukirev street, Perm, 614990, Russia.

Relevance. Interest in obtaining the necessary «specified» adsorption properties of clays by pressing them with pressure is steadily growing. This is due to the fact that this method of forming properties is in great demand in human economic activity.

The purpose of the work is to investigate the result of high load influence on modification of the defectiveness of the structural components of clay – package, mineral, colloid and aggregate.

The object of the study is bentonite clay, which consists of 88 % of the mineral montmorillonite.

Methods. The defectiveness in the montmorillonite mineral package was studied by X-ray fluorescence analysis and infrared spectroscopy, the peak height was taken as the evaluation criterion. The defectiveness of the montmorillonite mineral was studied by the diffractometric method, the colloid – by the electrokinetic method (zeta potential), and the aggregate – by atomic force microscopy. To assess the defectiveness of the aggregate, the adhesion force on its surface was taken.

Results. In the montmorillonite mineral package, when exposed to a pressure of less than 150 MPa, defects are primarily formed due to the destruction of the Si-O-Al and Fe-OH bonds. The Si-O bond is stronger, because the peak height of the Si-O bond tends to decrease under loads up to 800 MPa or more. If a load of less than 150 MPa is applied to such a structural component of clay as a mineral, an increase in its defectiveness is observed, as evidenced by a decrease in the thickness (Mk) of a defect-free crystallite. With a further increase in pressure, defect formation dies out. In a colloid with a load of less than 300 MPa, the defectiveness increases, as evidenced by an increase in the zeta potential (ζ), with an increase in the load of more than 300 MPa, a change in the increment ζ is not fixed. It was not possible to identify any regularity in the change in the adhesion force with an increase in the load on the bentonite clay aggregate, since the range of change in the adhesion force with each load varies over a wide range for different samples of bentonite clay.

Key words:

montmorillonite, bentonite clay, pressure, chemical composition, ionic bonds, defects of the structural package, mineral, colloid, aggregate.

REFERENCES

- Galán E., Aparicio P., La Iglesia Á., Gonzalez I. The effect of pressure on order/disorder in kaolinite under wet and dry conditions. *Clays and Clay Minerals*, 2006, vol. 54. pp. 230–239. DOI: 10.1346/CCMN.2006.0540208
- Welch M.D., Montgomery W., Balan E., Lerch P. Insights into the high-pressure behavior of kaolinite from infrared spectroscopy and quantum-mechanical calculations. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2012, vol. 39. pp. 143–151. DOI: 10.1007/s00269-011-0469-5
- Fang Z.J., Gou K.Y., Mo M., Zeng J.S., He H., Zhou X., Hui Li. First-principle study of electronic structure of montmorillonite at high pressure. *Modern Physics Letters B*, 2020, vol. 34 (25). DOI: 10.1142/S0217984920502632
- Fang Z.J., Zhai X.S., Zhai X.S., Li Z.L., Pan R.J. Pressure dependence of the electronic structure in kaolinite: a first-principles study. *Modern Physics Letters B*, 2017, vol. 31 (12). DOI: 10.1142/S0217984917501949
- Kossovskaia A.G., Shutov V.D. Facies of regional epianid metagenesis. *International Geology Review*, 1963, vol. 7, pp. 1157–1167. DOI: 10.1080/00206816509474768
- Ehrenberg S.N., Aagaard P., Wilson M.J., Fraser A.R., Duthie D.M.L. Depth-dependent transformation of kaolinite to dickite in sandstones of the Norwegian continental shelf. *Clay Minerals*, 1993, vol. 28, pp. 325–352. DOI: 10.1180/claymin.1993.028.3.01
- Skorik Yu.I. *Polucheniye i issledovaniye organicheskikh proizvodnykh kaolina i khrizotilasbesta*. Avtoreferat Dis. Kand. nauk [Preparation and study of organic derivatives of kaolin and chrysotilasbest. Cand. Diss. Abstract]. Leningrad, 1966. 16 p.
- Seredin V.V., Medvedeva N.A., Anyukhina A.V., Andrianov A.V. Patterns of change in the content of bound water in kaolin clay during its compression by high pressures. *Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Geologiya»*, 2018, vol. 17, no. 4, pp. 359–369. In Rus. DOI: 10.17072/psu.geol.17.4.359
- Zhang Y., Liu Q., Xiang J., Zhang Sh., Frost Ray L. Insight into morphology and structure of different particle sized kaolinites with same origin. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014, vol. 426, pp. 99–106. DOI: 10.1016/j.jcis.2014.03.057
- Frost R.L., Horvath E., Mako E., Kristof J. Modification of low- and high-defect kaolinite surfaces: implications for kaolinite mineral processing. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, vol. 270, pp. 337–346. DOI: 10.1016/j.jcis.2003.10.034
- Seredin V.V., Fedorov M.V., Lunegov I.V., Medvedeva N.A. Patterns of changes in adhesion forces on the surface of particles of kaolinite clay subjected to compression. *Inzhenernaya geologiya*, 2018, vol. 13, no. 3. pp. 8–18. In Rus. DOI: 10.25296/1993-5056-2018-13-3-8-18
- Madejova J., Gates W.P., Petit S. Spectra of clay minerals. *Developments in Clay Science*, 2017, vol. 8, pp. 107–149. DOI: 10.1016/B978-0-08-100355-8.00005-9
- Xiaoan Zhu, Zhichao Zhu, Xinrong Lei, Chunjie Yan. Defects in structure as the sources of the surface charges of kaolinite. *Applied Clay Science*, 2016, vol. 124–125, pp. 127–136.
- Persson B.N.J., Tosatti E. The effect of surface roughness on the adhesion of elastic solids. *Journal of Chemical Physics*, 2001, vol. 115, pp. 5597–5610. DOI: 10.1063/1.1398300
- Seredin V.V., Fedorov M.V., Lunegov I.V., Medvedeva N.A. Change in the adhesion forces of montmorillonite and kaolinite clays treated with stress pressure. *Inzhenernaya geologiya*, 2019,

- vol. 14, no. 2. pp. 44–59. In Rus. DOI: 10.25296/1993-5056-2019-14-2-44-59
16. Alvanyan K.A. *Zakonomnosti izmeneniya fiziko-khimicheskikh svoystv bentonitovoy gliny, obrabotannoy vysokim davleniem*. Avtoreferat Dis. Kand. nauk [Patterns of changes in the physico-chemical properties of bentonite clay treated with high pressure. Cand. Diss. Abstract]. Perm, 2021. 25 p.
 17. Alvanyan K.A., Rastegaev A.V., Khludeneva T.Yu. Changes in the composition of clays subject to technogenic impact. *Vestnik Permskogo nacionalnogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Geologiya. Neftegazovoe i gornoe delo*, 2019, vol. 19, pp. 117–127. In Rus. DOI: 10.15593/2224-9923/2019.2.2
 18. Alvanyan K.A., Andrianov A.V., Selezneva Yu.N. Patterns of changes in the granulometric composition of bentonite clay of the Zyryanskoye deposit activated by pressure. *Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Geologiya»*, 2020, vol. 19, pp. 380–387. In Rus. DOI: 10.17072/psu.geol.19.4.380.
 19. Alvanyan K.A., Medvedeva N.A., Dracheva N.A., Poturaev P.S., Metlyakov A.D. Influence of external factors on the aggregative stability of clay suspensions. *Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya»*, 2019, vol. 9, pp. 14–27. In Rus. DOI: 10.17072/2223-1838-2019-1-14-27
 20. Nikitina N.V. *Fiziko-khimicheskie svoystva sorbentov na osnove prirodnoy bentonita, modifitsirovannogo poligidroksokationami metallov*. Avtoreferat Dis. Kand. nauk [Physical and chemical properties of sorbents based on natural bentonite modified with metal polyhydroxocations. Cand. Diss. Abstract]. Saratov, 2018. 153 p.
 21. Khludeneva T.Yu. *Zakonomnosti izmeneniya sostava, struktury i svoystv kaolinovoy i montmorillonitovoy glin pri vysokikh davleniyakh*. Avtoreferat Dis. Kand. nauk [Patterns of changes in the composition, structure and properties of kaolin and montmorillonite clays at high pressures. Cand. Diss. Abstract]. Perm, 2019. 25 p.
 22. Goilo E.A., Kotov N.V., Frank-Kamenetskii V.A. Eksperimentalnoe issledovanie vlianiya davleniya i temperatury na kristallicheskie struktury kaolinita, illita i montmorillonita [Experimental study of the effect of pressure and temperature on the crystal structures of kaolinite, illite and montmorillonite]. *Fizicheskie metody issledovaniia osadochnykh porod* [Physical methods for studying sedimentary rocks]. Moscow, Nauka Publ., 1966. pp. 123–129.
 23. Medvedeva N.A., Siteva O.S., Seredin V.V. Sorption capacity of clays subjected to compression. *Vestnik Permskogo natsionalnogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Geologiya. Neftegazovoe i gornoe delo*, 2018, vol. 18, no. 2, pp. 118–128. In Rus. DOI: 10.15593/2224-9923/2018.4.2
 24. Seredin V.V., Parshina T.Yu., Rastegaev A.V., Galkin V.I., Isaeva G.A. Changes of energy potential on clay particle surfaces at high pressures. *Applied Clay Science*, 2018, vol. 155, pp. 8–14. DOI: 10.1016/j.clay.2017.12.042
 25. Kumar N., Zhao C., Klaassen A., Van den Ende D., Mugele F., Siretanu I. Characterization of the surface charge distribution on kaolinite particles using high resolution atomic force microscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, vol. 175, pp. 100–112. DOI: 10.1016/j.gca.2015.12.003
 26. Guo Y., Bill Y. Characterizing the surface charge of clay minerals with Atomic Force Microscope (AFM). *AIMS Materials Science*, 2017, vol. 4, pp. 582–593. DOI: 10.3934/mat.2017.3.582
 27. Golak A., Wormeester H., Zandvliet H.J.W., Poelsema B. Surface adhesion and its dependence on surface roughness and humidity measured with a flat tip. *Applied Surface Science*, 2012, vol. 258, pp. 6938–6942. DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.03.138

Received: 28 February 2022.

Reviewed: 9 November 2022.

Information about the authors

Valery V. Seredin, Dr. Sc., professor, head of the Department of Engineering Geology, Perm State National Research University.

Marina R. Yadzinskaya, Cand. Sc., associate professor, Perm State National Research University.

Oleg A. Makovetskiy, Dr. Sc., professor, Perm State National Research University.

УДК 543.51:553.96

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОТОПНЫХ ОТНОШЕНИЙ КИСЛОРОДА И ВОДОРОДА КАК ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРИРОДНЫХ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ КАОЛИНИТА ТОНШТЕЙНОВ, КОР ВЫВЕТРИВАНИЯ И АРГИЛЛИЗИТА

Блохин Максим Геннадьевич¹,
blokhin@fegi.ru

Арбузов Сергей Иванович^{2,1},
siarbuzzov@mail.ru

Чекрыжов Игорь Юрьевич¹,
chekr2004@mail.ru

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

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

Актуальность исследования обусловлена необходимостью достоверной оценки природных условий формирования различного и разновозрастного экзогенного и эндогенного гидротермального оруденения. Использование такого мощного и современного инструмента надежной идентификации условий минералообразования, как анализ изотопного состава кислорода $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ и водорода D/H глинистых минералов, с учетом комплекса геохимических исследований, позволяет определить условия образования аргиллизированных пород и разработать возможные модели формирования часто связанного с ними различного оруденения.

Цель: исследовать изотопные отношения кислорода и водорода $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ и D/H в пробах разного по природе каолинита для установления отдельных факторов физико-химических условий его формирования, влияющих на изотопный состав изучаемых образцов.

Объекты: каолиниты разного возраста и происхождения из Сибири и Дальнего Востока России, а также из Англии и США: из кор выветривания гранитов, аргиллизированных вулканических пеплов (тонштейнов) из угольных пластов, каолинит-сметитового гидротермального аргиллизита, развитого по вулканическому стеклу.

Методы. Проведено высокотемпературное разложение образцов в вакуумных условиях для выделения из них воды с последующим ее разложением для получения водорода. Выделение из проб кислорода было сделано при помощи лазерной методики фторирования. Определение изотопных отношений $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ и D/H было выполнено методом изотопной масс-спектрометрии. Обработка полученных результатов была проведена с использованием методов математической статистики.

Результаты. Получены значения изотопных отношений $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ и D/H для образцов каолинита кор выветривания, отобранных на бурогольных месторождениях Приморского края, каолинита из тонштейнов Возновского бурогольного месторождения Приморья, Кузнецкого, Минусинского и Иркутского угольных бассейнов Сибири, каолинита из тонштейна угольного пласта Фаер Клэй в восточном Кентукки США и тонштейна шахты Эйджкрофт в Ланкашире на северо-западе Англии, а также гидротермального аргиллизита Краскинского проявления перлита (Приморье). С использованием полученных данных рассчитаны температуры кристаллизации изучаемых каолинитов, которые хорошо согласуются с результатами косвенных оценок условий их формирования и преобразования в диа- и катагенезе другими методами. Результаты исследования позволили оценить отдельные показатели (в первую очередь, температуру) физико-химических условий образования каолинитов, состав и свойства подземных и поверхностных вод, участвующих в процессе формирования каолинитов. Получила подтверждение гипотеза природы образования редкометального оруденения на германий-угольном месторождении Спецугли. Показано влияние степени угольного метаморфизма и условий углеобразования на изотопные отношения $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ и D/H в каолинитах из вулканогенных тонштейнов.

Ключевые слова:

Каолинит, тонштейны, коры выветривания, гидротермальные аргиллизиты, изотопы кислорода и водорода, изотопная масс-спектрометрия.

Введение

Значения изотопных отношений $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ и D/H таких химических элементов, как кислород и водород, позволяют установить источники вещества и физико-химические условия образования глинистых минералов [1–3]. Эти минералы, образующиеся при разных температурах в эндогенных, экзогенных и, возможно, гибридных условиях, содержат в своем составе кислород и водород и пригодны для изотопных исследований и дальнейших разноплановых палеореконов, в том числе геохимических: установление

вещественного состава источника, определяющего особенности состав глинистых минералов, выявление обстановок миграции и седиментации вещества в рудных системах, оценку состава и свойств водного флюида в процессах гидротермальной деятельности, метаморфизма и метасоматизма [4, 5]. В ряде работ отношения стабильных изотопов $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ и D/H в глинистых минералах применялись для геотермометрии [6–8] или палеоклиматических исследований [9–11]. Глины обычно формируются в изотопном равновесии с компонентами окружающей среды и, следовательно,

имеют изотопный состав и определенные отношения $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ и D/H, отражающие условия среды их образования. Согласно Х.П. Тэйлору [12], особую ценность представляют данные по изотопии экзогенных третичных глин и глин кор выветривания, так как они не подвергаются изотопному обмену при температурах до 100–150 °С и не приходят к изотопному равновесию с подземными водами, несмотря на взаимодействие с ними на протяжении тысяч лет, что позволяет применять анализы по изотопному составу таких минералов для характеристики процессов гидротермального изменения пород. Изотопная сигнатура, наследуемая от воды и формирующаяся в процессе выветривания горных пород и слагающих их минералов, является также отражением изменения климатических условий во времени [13].

На величины изотопных отношений $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ и D/H в глинистых минералах влияют также палеогеографические условия их образования. Так, глинистые минералы, которые кристаллизовались или претерпели пост-формационный изотопный обмен с участием пресных вод, имеют $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ и D/H отношения меньше, чем те минералы, чей изотопный состав был сформирован в условиях влияния морской среды [14].

В данной работе исследуются соотношения изотопов кислорода и водорода ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ и D/H), входящих в структуру природных глинистых минералов, преимущественно каолинитов, отличных по возрасту и условиям образования: из низкотемпературных кор выветривания по гранитам и андезитам; из каолинизированных вулканических пеплов угольных пластов – тонштейнов; из каолинит-сметитового аргиллизита, образованного по вулканическому стеклу в результате гидротермальных поствулканических процессов.

Изучение изотопии таких разнородных каолинитов позволит уточнить ряд особенностей физико-химических условий их образования: температуру, состав и свойства подземных и поверхностных вод, участвующих в процессе формирования каолинитов.

Материалы исследования

В работе исследовались пробы (табл. 1, рис. 1) каолинита кор выветривания, отобранные на буровых месторождениях Приморского края, таких как Павловское, участок Спецугли (*пробы СУ-1-18, СУ-2-18, СУ-60-19 и СУ-62-19*) и участок Павловский-2 (*пробы ПАВ-2-1-20, ПАВ-2-2-20 и ПВ-1-18*), а также проба смешанного каолинит-монтмориллонитового состава, выделенная из аргиллизита (гидротермально-метасоматической породы, формирующейся при температуре 50–250 °С), отобранного на Краскинском проявлении вулканических стекол (проба 1060) в Приморье. Каолинит тонштейнов из угольных месторождений представлен пробами из Возновского месторождения Приморского края (*проба 1058-Т*), Харанорского месторождения Забайкальского края (*проба Хар-15-21*), Азейского месторождения Иркутского угольного бассейна (*проба Аз-64-18*) и Черногорского месторождения Минусинского угольного бассейна (*проба Ч-12-15*), а также пробами каолинита из тонштейна угольного пласта Фаер Клэй в восточ-

ном Кентукки США (*проба FC-1*) и тонштейна Шарлтон Маск месторождения Йоркшир на северо-западе Англии (*проба SP-1*).

Пробы из Павловского бурового месторождения (участки Спецугли и Павловский-2) представляют собой: каолинит из коры выветривания по граниту фундамента (*пробы СУ-1-18, ПАВ-2-2-20 и ПВ-1-18*), каолинит развитый по андезиту из дайки, секущей гранитный фундамент (*пробы СУ-2-18 и ПАВ-2-1-20*), каолинит из выветрелого гранита (*проба СУ-62-19*) и выветрелого андезита (*проба СУ-60-19*). Возраст гранитов, даек и пепловых горизонтов, перекрывающих угленосные отложения, составили: граниты – верхний ордовик (448 млн лет), дайки – верхняя пермь (263 млн лет), а пеплы, перекрывающие угленосные отложения, – верхний олигоцен (25 млн лет) [15]. Возраст изученной каолиновой коры выветривания, предположительно, – эоцен-олигоцен, и, скорее всего, совпадает с возрастом углей, т. е. незначительно древнее пеплов (≈ 30 –40 млн лет).

Детальные геолого-геохимические исследования Павловского месторождения, а также отдельных его участков, были проведены многими авторами за прошедшие несколько десятилетий [16–24 и др.]. Однако анализы стабильных изотопов (С, О, Н) были представлены для глинистых минералов буровых месторождений Южного Приморья, в том числе и для Павловского, до этого лишь в одной работе [25].

Подробное изучение Павловского месторождения (участок Спецугли), с учетом исследований, выполненных ранее, для установления особенностей и условий образования в нем комплексного редкометалльного оруденения было освещено в публикации С.И. Арбузова с соавторами [15]. В этой работе была обоснована гипергенная природа формирования редкометалльного оруденения в углях, связанного с образованием коры выветривания по рудоносным породам фундамента и обрамления угленосной впадины. Проведенные нами изотопные определения, рассматриваемые в данной работе, по сути продолжают и дополняют это исследование.

Проба 1058-Т была отобрана из тонштейна Возновского бурового месторождения в Приморье, из которого была получена мономинеральная фракция каолинита. Геологическое описание месторождения приведено в работе [26]. На месторождении имеется 3 угольных пласта: «Верхний», «Средний» и «Нижний». Изучаемая проба представлена каолинитом из тонштейна пласта «Верхний». Источником пирокластического материала для образования тонштейнов послужили вулканические извержения в эоцен-олигоценовый период. Исходная пирокластика исследуемого тонштейна по составу относится к субщелочной базальтоидной группе. Минеральный состав тонштейна представлен преимущественно каолинитом.

Геологическая и геохимическая характеристика тонштейна Харанорского бурового месторождения (Забайкальский край), условия и методика его опробования приведены в работе [27]. Исследуемая *проба Хар-15-21* является представительной для всего прослая тонштейна из угольного пласта Новый-1а.

Таблица 1. Реестр исследуемых проб
Table 1. Register of tested samples

Месторождение Field	Пробы Samples	Исходный материал Raw material	Минеральная составляющая Mineral component	Тип углей, вмещающих тонштейны или перекрывающих коры выветривания Type of coal enclosing tonsteins or overlying weathering crusts	Возраст* Age*	Палеогеографические условия угленакопления Paleogeographic conditions of coal accumulation
Павловское, участок Павловский-2, Приморский край Pavlovskoe, Pavlovsky-2 section, Primorsky region	ПАВ-2-1-20, ПАВ-2-2-20 и ПВ-1-18	Кора выветривания Weathering crust		Бурые, марка 1Б-2Б Brown, grade 1B-2B	Палеогеновый (кора выветривания) Paleogene (weathering crust)	Континентальные Continental
Павловское, участок Спецугли, Приморский край Pavlovskoe, Spetsugli section, Primorsky region	СУ-1-18, СУ-2-18, СУ-60-19 и СУ-62-19					
Возновское, Приморский край Voznovskoe, Primorsky region	1058-Т	Тонштейн Tonstein	Каолинит Kaolinite	Бурые, марка 3Б Brown, grade 3B	Палеогеновый (уголь) Paleogene (coal)	
Харанорское, Читинская область Kharanorskoe, Chita region	Хар-15-21			Бурые, марка 2Б Brown, grade 2B	Нижнемеловой (уголь) Lower Cretaceous (coal)	
Азейское, Иркутская область Azeiskoe, Irkutsk region	Аз-64-18			Бурые, марка 3Б Brown, grade 3B	Юрский (уголь) Jurassic (coal)	
Черногорское, респ. Хакасия Chernogorskoe, Republic of Khakassia	Ч-12-15	Аргиллит Argillite	Каолинит и монтмориллонит Kaolinite and montmorillonite	Каменные, марка Д Hard coal, grade D	Среднекарбоневый Middle Carboniferous	
Аппалачское, восточный Кентукки, США Appalachian, eastern Kentucky, USA	FC-1			Каменные, марка Г-Ж Hard coal, grade G-ZH	Среднекарбоневый (тонштейн 315–317 млн лет) Middle Carboniferous (tonstein 315–317 Ma)	Прибрежно-морские Coastal-marine
Ланкашир, северо-западная Англия, Великобритания Lancashire, North West England, UK	SP-1			Каменные, марка Г Hard coal, grade G	Среднекарбоневый Middle Carboniferous	
Краскинское, Приморский край Kraskinskoe, Primorsky region	1060			–	Палеогеновый Paleogene	Континентальные Continental

*Примечание: предполагаемый возраст содержащих каолинит пород (возраст каолинита).

*Note: estimated age of kaolinite-bearing rocks (age of kaolinite).

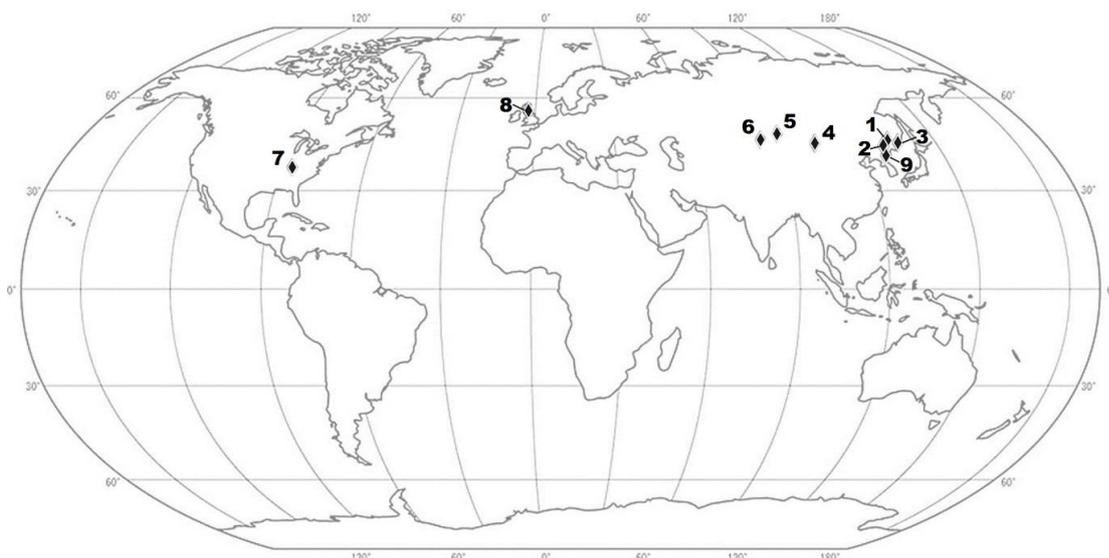


Рис. 1. Карта-схема расположения изучаемых месторождений: 1 – Павловское, участок Павловский-2, Приморский край; 2 – Павловское, участок Спецугли, Приморский край; 3 – Возновское, Приморский край; 4 – Харанорское, Читинская область; 5 – Азейское, Иркутская область; 6 – Черногорское, респ. Хакасия; 7 – Аппалачское, восточный Кентукки, США; 8 – Ланкашир, северо-западная Англия, Великобритания; 9 – Краскинское, Приморский край

Fig. 1. Map-scheme of the fields under study location: 1 – Pavlovskoe, Pavlovsky-2 section, Primorsky region; 2 – Pavlovskoe, Spetsugli section, Primorsky region; 3 – Voznovskoe, Primorsky region; 4 – Kharanorskoe, Chita region; 5 – Azeiskoe, Irkutsk region; 6 – Chernogorskoe, Republic of Khakassia; 7 – Appalachian, eastern Kentucky, USA; 8 – Lancashire, North West England, UK; 9 – Kraskinskoe, Primorsky region

Проведенные исследования позволили установить апопелловый генезис данного породного прослоя. Комплекс геолого-геохимической информации указывает на образование тонштейна из кислого щелочного (трахидацитового) вулканогенного материала в результате его преобразования в агрессивной среде торфяного болота, а также в последующем процессе диагенеза.

Проба Аз-64-18 представляет собой каолинит из тонштейна пласта II Азейского бурогоугольного месторождения Иркутского угольного бассейна. Месторождение приурочено к эрозионно-тектонической депрессии в палеозойских отложениях чехла Сибирской платформы. Возраст углей юрский. Один из основных выдержанных пластов месторождения, пласт II, располагается в черемховской свите. Пласт выдержан по простиранию и распространен в пределах месторождения повсеместно. Его мощность составляет в среднем ~6 м. Данный пласт содержит несколько тонштейнов. В одном из исследований [28] было выполнено U-Pb датирование акцессорных цирконов из этого тонштейна методом LA-ICP-MS. Полученный U-Pb возраст ≈ 187 млн лет, приходящийся на плинсбахский ярус, указал на период максимального накопления угля в Иркутском бассейне. Минералогическая геохимическая информация свидетельствует о кислом (риолитовом) составе исходного вулканогенного материала тонштейна. Это определяется наличием реликтовых полевых шпатов, зерен биотита и кристобалита, характерным набором акцессорных минералов (циркон, монацит) и геохимией тонштейнов, особенно элементов, считающихся инертными в процессе изменения первичной пирокластике [29, 30]. В минеральном составе тонштейна Аз-64-18 преобладают каолинит (93 %) и кварц (6,1 %).

Проба Ч-12-15 представлена каолинитом из тонштейна пласта Великан-I Черногорского месторождения Минусинского угольного бассейна. Основным минералом изученного тонштейна является каолинит (71,8 %). Также в нем присутствует кварц (12,3 %), клинохлор (8,2 %), доломит (4,2 %), примеси альбита и биотита. Значение титанового модуля (TiO_2/Al_2O_3) 0,023 для данного тонштейна позволяет отнести его к пирокластике среднего (андезито-дацитового) состава. В целом угольный пласт Великан-I сопоставляется с пластом 19 Бейского месторождения, возраст которого оценивается средним-поздним карбоном [31]. Более подробно минералогия и геохимия изучаемого тонштейна описана в работе [32].

Незначительные мощности тонштейнов Минусинского угольного бассейна, не превышающие 5 см, обычно не более 3 см, при значительном площадном распространении, отсутствие следов температурного воздействия на органическое вещество угля на контакте с пирокластикой позволяет предполагать достаточно дальний перенос пирокластического материала. Эти факты в сочетании с особенностями состава тонштейнов дают основание связать их накопление с вулканической активностью позднекаменноугольно-раннепермского возраста в северной и южной Монголии. Определенную роль могли сыграть и позднекар-

боновые-пермские вулканы, связанные с формированием Центрально-Азиатской рифтовой системы.

Угольный пласт Фаер Клэй Аппалачского бассейна позднекарбонного возраста в восточном Кентукки (США) был неоднократно описан в ряде исследований [33–41 и др.]. Его отличительной особенностью является наличие тонштейна, прослеженного по простиранию угольного пласта на большей его части. Данный тонштейн представлен в нашем исследовании *пробой FC-1*. Тонштейн, помимо характерного и преобладающего в таких образованиях каолинита, содержит множества реликтовых минералов, в том числе санидин, β -кварц, анатаз и идиоморфный циркон, что является убедительным доказательством его вулканического происхождения. Тонштейн представляет собой измененный и литифицированный вулканический пепел, сохранившийся в виде тонкого изохронного слоя, связанного с угольным пластом. Возраст пепла, определенный $^{40}Ar/^{39}Ar$ изотопным методом анализа семи образцов санидина из тонштейна, имеет среднее значение $310,9 \pm 0,8$ млн лет, что позволяет предположить, что это продукт крупномасштабного извержения высококремнистых риолитов, возможно, связанного с одним из герцинских гранитных плутонов в Пьемонте [42].

Важно отметить, что изучаемый тонштейн литостратиграфически находится между двумя частями широко развитой морской формации [43], что могло отразиться на изотопных отношениях $^{18}O/^{16}O$ и D/H глинистых минералов, входящих в его состав.

Образец SP-1 из угольной шахты Эйджкрофт в Ланкашире, на северо-западе Англии, относится к тонштейну Шарлстон Мак месторождения Йоркшир, который вместе с его аналогами является характерным примером фельзитового тонштейна. Этот тонштейн имеет среднекарбонный возраст. Он состоит из почти мономинерального, хорошо упорядоченного каолинита. Изучение других минералов тонштейна, помимо каолинита, было проведено П.С. Лайонсом и соавторами в 1994 г. [44], и среди найденных первичных минералов железа был идентифицирован ильменит, вместе со вторичными диагенетическими минералами, такими как пирит, сфалерит, ксенотим, брукит и барит.

В Великобритании нет синхронных с этим этапом углеобразования вулканических пород кислого состава, с которыми можно было бы связать фельзитовый тонштейн. Вероятно, источник пепла располагался в Варисском орогенном поясе, простирающемся с востока на запад, что отчасти объясняет увеличение мощности слоя тонштейна и размера зерен к юго-востоку [45–47]. Вулканическое происхождение подтверждается, в первую очередь, реликтовыми вулканическими минералами, текстурно-структурными и геохимическими особенностями [48]. Латеральная непрерывность, реликтовые структуры и минералогия преобразованного вулканического вещества служат весомым доказательством этого происхождения.

Согласно литературным данным [49], было выявлено до 19 случаев трансгрессии в каменноугольных отложениях севера Англии, соответствующих гло-

бальным уровням максимального поднятия Мирового океана. Повышенные содержания таких химических элементов, как S и Cl, в углях Пеннинского бассейна, к которому относится изученный нами тонштейн, также указывают на влияние морской среды на процесс угленакопления.

Проба 1060, представленная каолинитом и монтмориллонитом, была отобрана из аргиллизита, развитого по перлиту из проявления вулканических стекол, приуроченного к эоценовому Краскинскому вулканическому комплексу, развитому на юге Приморья [50, 51].

Методы исследования

Предварительная подготовка проб к изотопному анализу состояла из истирания исходных проб и отмучивания глинистой фракции. Затем глинистая фракция высушивалась, ее минеральный состав, показавший преимущественное преобладание в составе каолинита, уточнялся с помощью рентгеноструктурного анализа. Для рыхлых проб из кор выветривания гранитов проводилась предварительная расситовка с целью удаления зерен кварца из основной глинистой массы.

Определение изотопных отношений $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ и D/H было проведено в лаборатории стабильных изотопов ЦКП «Приморский центр локального элементного и изотопного анализа» Дальневосточного геологического института ДВО РАН, г. Владивосток.

Подготовка образцов к масс-спектрометрическому измерению изотопного состава кислорода была проведена лазерным методом фторирования [52]. Лазерная система MIR 10-30 (New Wave Research, USA) использовалась для разогрева проб и выделения кислорода из образцов в атмосфере пентафторида брома (BrF_5). Очистка выделенного кислорода производилась методом криогенного разделения, химическим методом с использованием KBg и хроматографическим методом на капиллярной колонке MOLSIV (длина 25 м, внутренний диаметр 0,32 мм, рабочая температура 40 °C). Изотопный состав кислорода был измерен на изотопном масс-спектрометре Thermo Scientific MAT 253 (Германия), работающем в режиме постоянного потока гелия. Измерения были выполнены относительно лабораторного стандартного газа O_2 , калиброванного по международному стандарту NBS-28 и стандарту гранат UWG-2. Результаты измерений представлены в общепринятой форме: $\delta = (R_{\text{образец}}/R_{\text{стандарт}} - 1)$ и выражены в (‰), где $R_{\text{образец}}$ и $R_{\text{стандарт}}$ – это отношение $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ в образце и стандарте, соответственно. Вес анализируемых образцов ~1 мг. Результаты измерений $\delta^{18}\text{O}$ даны в отношении к международному стандарту VSMOW.

Изотопный анализ водорода OH-содержащих минералов был выполнен в вакуумных условиях [53]. Образцы прогревали при 200 °C в кварцевых реакторах для удаления адсорбированных газов и воды. После чего при температуре 1200 °C была выделена структурная вода из минералов и собрана в ловушке при температуре жидкого азота. Очистка воды от примесных газов проводилась методом криогенного разделения. Выделение водорода из воды было сле-

дано по стандартной методике ее разложения на хром с использованием H/Device Thermo Finnigan (Германия). Измерение изотопного состава водорода δD было проведено на изотопном масс-спектрометре Thermo Finnigan MAT 253 (Германия) с использованием двойной системы напуска. Навеска анализируемого образца определялась из расчета выделения ~1 мкл воды из гидроксилсодержащих минералов. Сходимость анализов δD (1σ) составила 1,5 ‰, $n=5$. Калибровка метода была проведена по международным стандартам VSMOW, SLAP.

Результаты исследования и их обсуждение

Для интерпретации полученных данных была построена специальная диаграмма [1–3] (рис. 2), отражающая базовые поля и линии, соответствующие изотопным отношениям для метеорных, магматических и метаморфических вод, а также глинистых минералов группы каолинита, образованных как гидротермальными процессами, так и процессами выветривания. Разброс точек вокруг линий в первую очередь отражает различие температур формирования минералов, но есть и ряд других факторов, способных вызвать это отклонение. К ним можно отнести образование глин в пределах профиля выветривания с участием вод с измененным изотопным составом, например, содовых вод, для которых наблюдается положительный «кислородный сдвиг» [54]. Также положение точек может определяться континентальными либо прибрежно-морскими условиями минералообразования в связи с более «легким» изотопным составом метеорных вод по сравнению с океаническими.

К тому же взаимодействие океанических вод с горячими магматическими породами (в данном случае исходный пирокластический материал тонштейнов) вызывает обеднение кислорода магматических пород изотопом ^{18}O и последующее обогащение им вод, т. е. приводит к «изотопному сдвигу кислорода в водах» [12].

Изотопные составы изученных проб (табл. 2) Павловского бурогоугольного месторождения расположились вдоль линии каолинита, образованного в условиях выветривания горных пород. Для кислорода величины $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ (‰) составили от 11,9 до 13,4 для участка Спецугли и от 13,0 до 13,5 для участка Павловский-2. Для водорода $\delta\text{D}_{\text{VSMOW}}$ (‰) – от –129,7 до –127,0 и от –125,5 до –115,3, соответственно. Незначительно утяжеленный кислород, в частности для проб CV-60-19 и CV-62-19, может быть следствием влияния на изотопный состав исходного вещества гранита и андезита.

Для германий-угольного месторождения Спецугли до недавнего времени существовало несколько гипотез его образования: гипергенная и гидротермально-осадочная [15–24]. Проведенное нами изотопное исследование подтвердило гипергенный характер образования рудоносных кор выветривания как источника редких металлов. Экзогенная природа каолинитов, развитых по гранитам и сланцам фундамента Павловской площади в пределах Абрамовского месторождения была также ранее показана В.П. Нечаевым с соавторами [25].

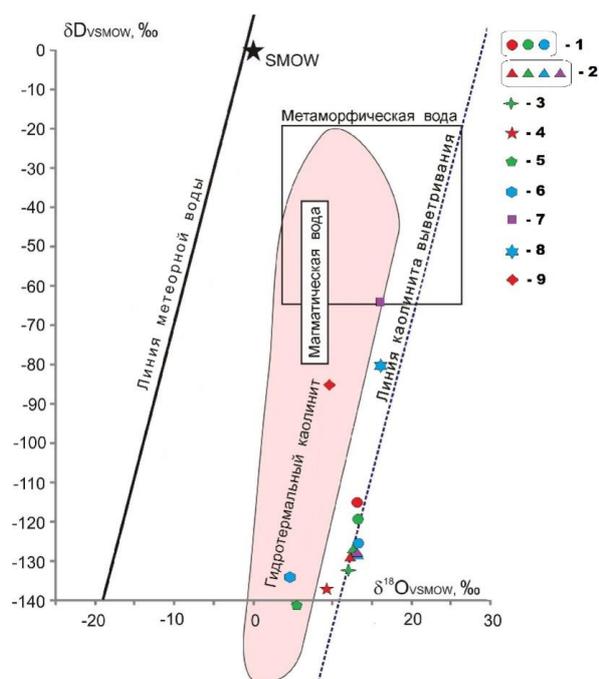


Рис. 2. Дискриминационная диаграмма [25] $\delta^{18}O$ - δD проб каолинита изученных месторождений: 1 – Павловское, участок Павловский-2, Приморский край; 2 – Павловское, участок Спецугли, Приморский край; 3 – Возновское, Приморский край; 4 – Харанорское, Читинская область; 5 – Азейское, Иркутская область; 6 – Черногорское, респ. Хакасия; 7 – Аппалачское, восточный Кентукки, США; 8 – Ланкашир, северо-западная Англия, Великобритания; 9 – Краскинское, Приморский край (каолинит с монтмориллонитом)

Fig. 2. Discrimination diagram [25] $\delta^{18}O$ - δD of kaolinite samples from studied fields: 1 – Pavlovskoe, Pavlovsky-2 section, Primorsky region; 2 – Pavlovskoe, Spetsugli section, Primorsky region; 3 – Voznovskoe, Primorsky region; 4 – Kharanorskoe, Chita region; 5 – Azeiskoe, Irkutsk region; 6 – Chernogorskoe, Republic of Khakassia; 7 – Appalachian, eastern Kentucky, USA; 8 – Lancashire, North West England, UK; 9 – Kraskinskoe, Primorsky region (kaolinite and montmorillonite)

Таблица 2. Изотопные составы $\delta^{18}O_{VSMOW}$ и δD_{VSMOW} и расчётная температура кристаллизации исследуемых каолинитов

Table 2. Isotopic compositions of $\delta^{18}O_{VSMOW}$ and δD_{VSMOW} and calculated crystallization temperature of the studied kaolinites

Проба Sample	Исходный материал Raw material	Минерал Mineral	$\delta^{18}O_{VSMOW}$	δD_{VSMOW}	T(K)	t(°C)
			‰			
ПАВ2-1-20	Кора выветривания Weathering crust	Каолинит Kaolinite	13	-115,3	297,05	23,90
ПАВ2-2-20			13,3	-119,4	293,61	20,46
ПВ-1-18			13,5	-125,5	289,68	16,53
СУ-1-18			11,9	-129,7	294,08	20,93
СУ-2-18			12,8	-127,0	291,75	18,60
СУ-60-19			13,4	-129,5	288,09	14,94
СУ-62-19			13,3	-128,2	289,13	15,98
1058-T	Тонштейн Tonstein		12	-131,5	292,73	19,58
Хар-15-21			8,5	-136,9	305,13	31,98
АЗ-64-18			5,6	-140,6	317,19	44,04
Ч-12-15			4,8	-134,0	326,08	52,93
SP-1			16,1	-80,1	302,82	29,67
FC-1			15,6	-62,9	315,70	42,55
1060	Аргиллизит Argillisite	Каолинит с монтмориллонитом Kaolinite and montmorillonite	9,6	-86,6	332,70	59,55

Расчетная температура кристаллизации исследуемых каолинитов (табл. 2) из Павловского месторождения, полученная по уравнению [55]:

$$T(K) = \sqrt{\frac{3,04 \cdot 10^6}{\delta^{18}O_k - 0,125 \cdot \delta D_k + 7,04}}, \quad (1)$$

где $\delta^{18}O_k$ – изотопный состав кислорода каолинита, а δD_k – изотопный состав водорода каолинита, составила от 15 до 24 °С, что соответствует значениям низкотемпературных процессов выветривания. Согласно данным Х.Г. Дилла [5], такие расчетные температуры по изотопным отношениям кислорода и водорода установлены для каолинов кор выветривания многочисленных месторождений мира.

Таким образом, подтвердилась ранее выдвинутая гипотеза, что формированию Павловского германий-угольного месторождения способствовало наличие

выступа гранитного фундамента в его центре со специфическим редкометалльным оруденением, развитием по нему каолиновой коры выветривания и благоприятным гидрорежимом в период торфонакопления [15].

На линии каолинита выветривания расположилась также проба 1058-T из тонштейна Возновского бурого угольного месторождения. Ее изотопный состав имеет значение $\delta^{18}O_{VSMOW}=12,0$ ‰ и $\delta D_{VSMOW}=-131,5$ ‰. Расчетная температура кристаллизации каолинита этой пробы невысокая, равна примерно 20 °С. Для самой пробы тонштейна значение титанового модуля $TiO_2/Al_2O_3=0,002$, характер распределения РЗЭ относительно хондрита (рис. 3), невысокое суммарное содержание РЗЭ – 225 г/т и слабая отрицательная европиевая аномалия $Eu/Eu^*=0,81$ указывают на андезит-дацитовый состав исходного пирокластического материала данного тонштейна.

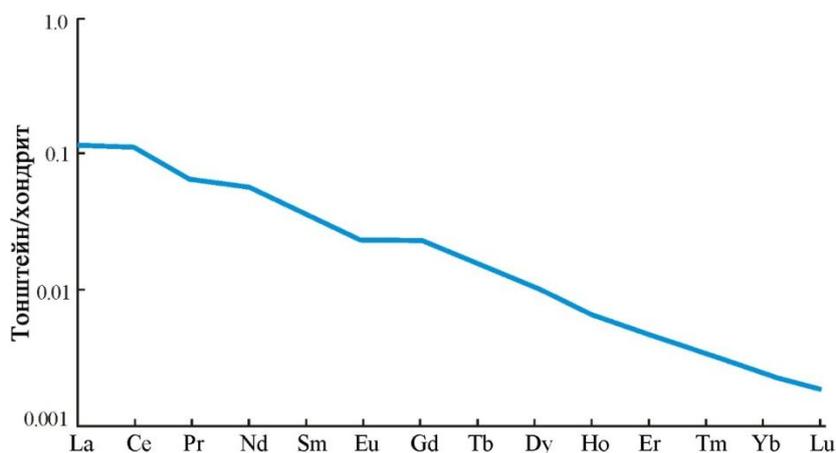


Рис. 3. Распределение РЗЭ в тонштейне 1058-Т. Нормировано на хондрит [56]

Fig. 3. Chondrite-normalized REE patterns in the tonstein. Chondrite data from [56]

График распределения РЗЭ, нормированный на кларк в верхней континентальной земной коре, для пробы изучаемого тонштейна характеризуется М-типом кривой и наличием положительной европиевой аномалии (рис. 4). Такой тип кривой может указывать на гидрогенный механизм перераспределения РЗЭ.

Наличие положительной цериевой аномалии свидетельствует о возможном участии окислительных вод зоны гипергенеза в преобразовании первичных пеллов в каолиновый тонштейн. Подобный нормированный график распределения РЗЭ не характерен для тонштейнов мира.

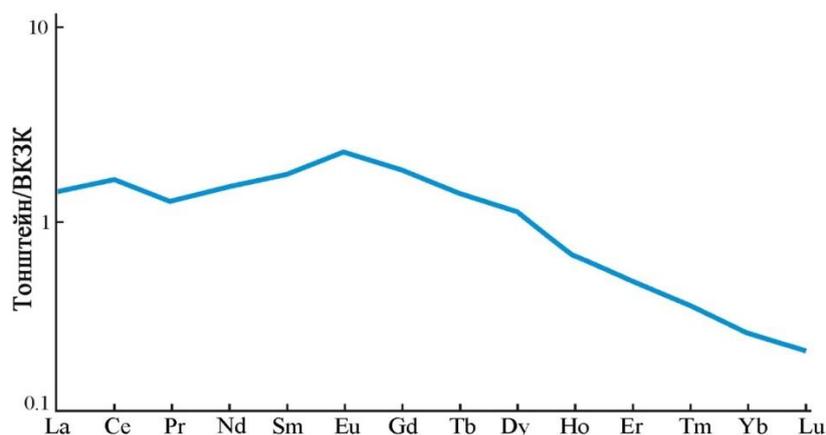


Рис. 4. Распределение РЗЭ в тонштейне 1058-Т. Нормировано на кларк в верхней континентальной земной коре (ВКЗК) [57]

Fig. 4. Upper continental crust (UCC)-normalized REE patterns in the tonstein. UCC data from [57]

В целом специфика изотопного состава $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ и D/H возновского каолинита, возможно, обусловлена преимущественным участием метеорных вод в каолинитизации пирокластического материала и молодым (олигоценным) возрастом тонштейна. На основании большого массива данных Х.П. Тейлор показал, что каолины выветривания не подвергаются изотопному обмену при температурах до 100–150 °С и не приходят к изотопному равновесию с современными подземными водами, несмотря на длительное взаимодействие с ними [12]. Вероятно, каолинитизация пирокластического вещества тонштейна происходила в условиях поверхностного выветривания под влиянием пресных метеорных вод. Последующее погружение этих пород вместе с органическими отложениями с формированием углей было относительно кратковременным, и температуры их преобразования не превышали 50 °С. Этот вывод согласуется с молодым

(олигоценным) возрастом и низкой степенью метаморфизма углей месторождения.

Установлено, что коэффициенты распределения изотопов $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}=8,5\text{‰}$ и $\delta\text{D}_{\text{VSMOW}}=-136,9\text{‰}$ для пробы Хар-15-21 находятся между полем гидротермального каолинита и линией каолинита выветривания, что может указывать на несколько повышенный температурный режим условий их формирования (рис. 2). Расчетная температура кристаллизации каолинита, которая составила приблизительно 30 °С, подтверждает этот вывод. Эту температурную аномалию можно объяснить либо более теплыми климатическими условиями в меловой период в Забайкалье, чем условия формирования Возновского тонштейна в палеогене, либо формированием каолинита в стадию диагенеза, когда температура была незначительно повышена за счет геотермического градиента при погружении угольного пласта.

Пробы Аз-64-18 и Ч-12-15 каолинита из тонштейнов по величинам изотопных отношений кислорода и водорода попали в поле гидротермального (гипогенного) каолинита, что говорит о прогреве толщ (температуры образования каолинита составляют 44 и 53 °С соответственно) в процессе их формирования. Следствием прогрева является и высокая степень угольного метаморфизма. Угли Азейского бурого угольного месторождения имеют высокую для бурого угольных месторождений степень углефикации (марка ЗБ), а Черногорского относятся к каменным углям (марка Д). Изотопные составы данных объектов представлены в табл. 2.

Полученные нами изотопные данные для этих проб дополняют установленные ранее в результате геолого-геохимических исследований условия формирования угольных месторождений и подтверждают их. Отсутствие следов гидротермальной деятельности в угленосных отложениях Минусинского угольного бассейна отмечено в работе [58]. Для Азейского месторождения проведенные ранее исследования также отчетливо показали, что решающую роль в накоплении элементов-примесей в углях играет состав пород области питания бассейна угленакопления (петрофонд), наличие продуктов субсинхронного вулканизма, а также процессы гипергенного окисления угля [30].

Чрезвычайно легкий состав водорода (δD_{VSMOW} от –130 до –140 ‰) свидетельствует об участии метеорных вод в формировании каолинита тонштейнов из этих месторождений, а также тонштейнов Харанорского и Возновского месторождений, что, в свою очередь, указывает на континентальные условия углеобразования в этих осадочных бассейнах.

Значение изотопного состава для *пробы SP-1* $\delta^{18}O_{VSMOW}=16,1$ ‰ и $\delta D_{VSMOW}=-80,1$ ‰ находится между гидротермальным полем и линией выветривания, свидетельствуя о комбинированных условиях формирования. Повышенное значение $\delta^{18}O$ можно было бы рассматривать в качестве одного из критериев вовлеченности гидротермальных флюидов в процесс формирования угольного месторождения, что в свое время было, например, отмечено для месторождения Линканг (Китай) [59]. Однако предыдущие исследования [48] не указывают на гипогенный механизм формирования тонштейна SP-1. Скорее, высокие значения D/H и незначительно повышенные $^{18}O/^{16}O$ можно связать с морским влиянием на изучаемый угольный бассейн. Расчетная температура кристаллизации каолинита пробы SP-1 составила 32 °С. Это может быть связано как с особенностями климата этого периода, так и с формированием каолинита на стадии диагенеза. Более поздний прогрев с формированием каменных углей также мог привести к изменению изотопных отношений за счет изотопного обмена. Утяжеленный состав изотопов водорода и, в меньшей степени, кислорода, вероятно, связан с ярко выраженными параллельными условиями угленакопления и возможным сдвигом изотопных отношений в сторону утяжеления, обусловленным формированием каолинита с участием морских вод. Утяже-

ление кислорода в каолините также может быть связано с преобразованием каолинита на стадии катагенеза. На возможность такого взаимодействия указывает наличие на контакте угля и тонштейна новообразований барита, формирующих флюидную микроструктуру [48]. Исследования показали, что длительное взаимодействие подземных вод с породой в угленосных отложениях приводит к сдвигу изотопного равновесия для $\delta^{18}O_{VSMOW}$ в сторону утяжеления на 2–7 ‰ [60]. Влияние таких вод на каолинит в катагенезе, его перекристаллизация при температурах выше 100 °С могли привести к некоторому утяжелению кислорода в каолините тонштейна Шарлстон Мак из месторождения Йоркшир, а также для тонштейна Фаер Клэй.

Проба FC-1 каолинита из тонштейна Фаер Клэй по величинам изотопных отношений кислорода и водорода также попала в поле гидротермального каолинита, затрагивая границу влияния метаморфических вод. Изотопный состав характеризуется высокими значениями $\delta^{18}O_{VSMOW}=15,6$ ‰ и $\delta D_{VSMOW}=-62,9$ ‰, что может быть, как и в предыдущем случае, обусловлено прибрежно-морскими условиями формирования угольного месторождения. Хотя проба FC-1 по изотопным отношениям находится в гидротермальной области (рис. 2), по своим геохимическим характеристикам (в частности, распределению РЗЭ) этот тонштейн сильно напоминает прослой в пласте XI Кузнецкого угольного бассейна [61]. Расчетная температура образования каолинита составляет 43 °С. Это можно объяснить высокой стадией углефикации (угольного метаморфизма) углей, содержащих тонштейн FC-1, и возможным сдвигом изотопных отношений в сторону утяжеления, обусловленным перекристаллизацией каолинита с участием внутрипластовых вод. Из всех изученных тонштейнов для Фаер Клэй характерна наиболее высокая стадия угольного метаморфизма вмещающих его углей (табл. 1). При этом расчетная температура образования каолинита существенно ниже, чем максимальная температура прогрева угольного пласта в период его формирования, превышавшая 120 °С, что характерно для битуминозных углей с высоким содержанием летучих веществ (угли марки Ж), к которым относятся угли пласта Фаер Клэй [40].

Проба 1060 гидротермалита смешанного каолинит-монтмориллонитового состава из Краскинского комплекса по величинам изотопных отношений кислорода и водорода в ней $\delta^{18}O_{VSMOW}=9,6$ ‰ и $\delta D_{VSMOW}=-86,6$ ‰ закономерно попала в поле гидротермального каолинита (рис. 2). Для данного комплекса ранее [51] была обоснована гидротермальная природа поствулканических изменений. Расчетное значение температуры кристаллизации каолинита получилось самое высокое из изученных и составило почти 60 °С. Для него характерен и наиболее высокий из проанализированных образцов δD .

Следует отметить, что по величине δD_{VSMOW} каолинита все исследованные тонштейны отчетливо делятся на две группы: с низким δD_{VSMOW} (от –140,6 до –131,5 ‰) и относительно высоким δD_{VSMOW} (от –80,1

до $-62,9$ ‰). Как видно на рис. 2, различие между этими группами довольно значительно и очевидно. В первую группу входят тонштейны, сформировавшиеся в угольных пластах различной степени углефикации – от слабо метаморфизованных углей марки 2Б Харанорского месторождения (проба Хар-15-21) до каменных углей марки Д Черногорского месторождения (проба Ч-12-15). Возраст угольных месторождений также различен: от палеогена до позднего карбона. Несмотря на такой широкий диапазон характеристик этой группы углей, все они образуют на диаграмме (рис. 2) довольно компактный ореол с максимальным разбросом значений по $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ – от $4,8$ до $12,0$ ‰. Основной геологической особенностью, объединяющей эти месторождения в одну группу, является их формирование в континентальных условиях вне зон влияния морских вод. По-видимому, формирование каолинита исключительно при участии метеорных вод сказалось на облегченном изотопном составе водорода. Другие условия его образования, в том числе температура, не повлияли существенно на величину δD . При этом расчетная температура образования каолинита (табл. 2) закономерно возрастает от более молодых (олигоцен) к более древним (C_2) месторождениям. В этом же ряду отмечено последовательное снижение $\delta^{18}\text{O}$.

Вторая группа с относительно высоким δD отличается при этом очень близким изотопным составом кислорода. Вмещающие эти тонштейны угли близки по возрасту и имеют высокую степень угольного метаморфизма. Различия в изотопных отношениях Н/Д могут быть связаны с разным соотношением метеорной и морской воды в природных водах, участвующих в образовании каолинита. Влияние температуры образования каолинита если и сказывается, то только на изотопном составе водорода, так как частные значения $\delta^{18}\text{O}$ отличаются всего на $0,5$ ‰, что сопоставимо с аналитической ошибкой. С другой стороны, повышенное изотопное отношение кислорода ($\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}=15,6-16,1$ ‰) в каолините из этих тонштейнов, наиболее высокое из всех изученных каолинитов, может быть результатом взаимодействия первичного каолинита с содовыми водами с утяжеленным кислородом при угольном метаморфизме при температурах выше 120 °С. Некоторое утяжеление водорода в процессе угольного метаморфизма также вероятно. Об этом свидетельствует более высокое $\delta\text{D}_{\text{VSMOW}}$ в каолините тонштейна FC-1 из более метаморфизованного угольного пласта Фаэр Клей по сравнению с каолинитом из тонштейна SP-1.

Из этих данных следует вывод, что определяющим фактором, влияющим на отношения изотопов кислорода и водорода в каолините, является исходный изотопный состав вод, участвовавших в формировании минералов. Последующие процессы термального воздействия, содового катагенеза и другие процессы в меньшей степени изменяли исходное соотношение изотопов в горных породах, послуживших источником каолинита. При низкотемпературных преобразованиях эти явления практически не проявлены. При

повышенных температурах (>100 °С) возможно некоторое утяжеление кислорода и водорода.

Заключение

Выполнены комплексные исследования изотопов кислорода и водорода каолинов различного генезиса и возраста из тонштейнов, кор выветривания и гидротермального аргиллизита.

Исследование изотопов кислорода и водорода свидетельствует, что все каолиниты из измененных гранитов фундамента Павловской впадины, как на германиевом месторождении Спецугли, так и на удалении от него на участке Павловский-2, образовались в гипергенных условиях в процессе формирования коры выветривания. Расчетные температуры кристаллизации каолинита из коры выветривания фундамента не превышают 21 °С. Предложенная ранее гидротермальная модель аргиллизации пород фундамента не нашла подтверждения.

Изотопные отношения $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ и D/H каолинитов из тонштейнов весьма разнородны и зависят от физико-химических условий формирования угленосных отложений и стадии углефикации. Каолиниты тонштейнов угольных пластов параллических бассейнов из углей высокой стадии углефикации (каменные угли бассейна Кентукки, США, и бассейна Пеннин, Великобритания) обогащены ^{18}O и D на фоне тонштейнов из пластов бурых углей лимнических бассейнов. Каолины из тонштейнов угольных пластов Сибири и Дальнего Востока, сформировавшиеся в континентальных условиях под влиянием метеорных вод, отличаются низким $\delta\text{D}_{\text{VSMOW}}=131,5-104,6$ ‰ и пониженным $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}=4,8-12$ ‰.

Расчетные температуры образования глинистых минералов по изотопным данным в целом хорошо согласуются с условиями их формирования и преобразования при диа- и катагенезе. Наиболее высокие расчетные температуры получены для гидротермального каолинита из аргиллизитов. Краскинский каолинит, образованный в результате поствулканической аргиллизации вулканического стекла, закономерно попал в центр поля гидротермальных каолинитов.

Наиболее высокие расчетные температуры образования каолинита тонштейнов характерны для каменных углей и зрелых бурых углей. Это подтверждает ранее сделанный по изотопным данным вывод о том, что образование глинистых прослоев и их преобразование в угленосных отложениях часто происходит с участием как холодных метеорных, так и подогретых вод [62].

Определяющим фактором, влияющим на отношения изотопов кислорода и водорода в каолините, является исходный изотопный состав пород и вод, участвовавших в их образовании. Содовый катагенез и другие процессы в меньшей степени изменяли природное соотношение изотопов.

Проведенные нами исследования изотопных отношений кислорода и водорода $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ и D/H в каолинитах позволили дифференцировать их по температурным условиям происхождения, а также оценить

состав и свойства подземных и поверхностных вод, участвующих в процессе минералообразования.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Росийского научного фонда в рамках проекта № 18-17-00004, <https://rscf.ru/en/project/18-17-00004/>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Savin S.M., Epstein S. The oxygen and hydrogen isotope geochemistry of clay minerals // *Geochimica Cosmochimica Acta.* – 1970. – V. 34. – P. 25–42.
2. Taylor H.P. Oxygen and hydrogen isotope relationships in hydrothermal mineral deposits // *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits.* 2nd ed. – New York: John Wiley and Sons Publ., 1979. – P. 236–277.
3. Sheppard S.M.F., Gilg H.A. Stable-isotope geochemistry of clay minerals // *Clay Minerals.* – 1996. – V. 31. – № 1. – P. 1–24. URL: <https://doi.org/10.1180/claymin.1996.031.1.01> (дата обращения 04.10.2022).
4. Дубинина Е.О. Стабильные изотопы легких элементов в процессе контаминации и взаимодействия флюид-порода: автореф. дис. ... д-ра геол.-минерал. наук. – М., 2013. – 50 с.
5. Dill H.G. Kaolin: soil, rock and ore from the mineral to the magmatic, sedimentary and metamorphic environments // *Earth-Science Reviews.* – 2016. – V. 161. – P. 16–129. URL: <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2016.07.003> (дата обращения 03.10.2022).
6. Delgado A., Reyes E. Oxygen and hydrogen isotope compositions in clay minerals: a potential single-mineral geothermometer // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 1996. – V. 60. – № 21. – P. 4285–4289. URL: [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(96\)00260-8](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(96)00260-8) (дата обращения 04.10.2022).
7. Tabor N.J., Montanez I.P. Oxygen and hydrogen isotope compositions of Permian pedogenic phyllosilicates: development of modern surface domain arrays and implications for paleotemperature reconstructions // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology.* – 2005. – V. 223. – P. 127–146. URL: <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2005.04.009> (дата обращения 04.10.2022).
8. Hypogene kaolin deposits from felsic intrusive rocks (peninsular Malaysia) with special reference to rare earth elements and stable isotopes geochemistry / H. Baioumy, M. Farahat, M.H. Arifin, M.N.A.B. Anuar, K. Al-Kahtany // *Geosciences Journal.* – 2021. – V. 25. – № 6. – P. 863–876. URL: <https://doi.org/10.1007/s12303-021-0003-9> (дата обращения 03.10.2022).
9. Розанский К., Гонфьянтини Р. Изотопы в климатологических исследованиях // Бюллетень МАГАТЭ. – 1990. – № 4. – С. 10–16.
10. Oxygen isotope geochemistry of kaolinites from lateritic profiles: implications for pedology and paleoclimatology / S. Giral, S.M. Savin, J.-P. Girard, D.B. Nahon // *Chemical Geology.* – 1993. – V. 107. – P. 237–240. URL: [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(93\)90182-I](https://doi.org/10.1016/0009-2541(93)90182-I) (дата обращения 04.10.2022).
11. Paleoclimatic implications of hydrogen and oxygen isotopic compositions of Cretaceous–Tertiary kaolins in the Douala Sub-Basin, Cameroon / N. Bukalo, G.-I. Ekosse, J. Odiyo, J. Ogola // *Comptes Rendus Geoscience.* – 2019. – V. 351. – P. 17–26. URL: <https://doi.org/10.1016/j.crte.2018.11.007> (дата обращения 03.10.2022).
12. Тейлор Х.П. Применение изотопии кислорода и водорода к проблемам гидротермального изменения пород и рудообразования // Стабильные изотопы и проблемы рудообразования. – М.: Мир, 1977. – С. 213–298.
13. Savin S.M., Hsieh J.C.C. The hydrogen and oxygen isotope geochemistry of pedogenic clay minerals: principles and theoretical background // *Geoderma.* – 1998. – V. 82. – № 1–3. – P. 227–253. URL: [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(97\)00103-1](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(97)00103-1) (дата обращения 03.10.2022).
14. Savin S.M., Epstein S. The oxygen and hydrogen isotope geochemistry of ocean sediments and shales // *Geochimica Cosmochimica Acta.* – 1970. – V. 34. – P. 43–63.
15. Geology, geochemistry, mineralogy and genesis of the Spetsugli high-germanium coal deposit in the Pavlovsk coalfield, Russian Far East / S.I. Arbuзов, I.Yu. Chekryzhov, D.A. Spears, S.S. Plesnok, B.R. Soktoev, N.Yu. Popov // *Ore Geology Reviews.* – 2021. – V. 139. – P. В. URL: <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2021.104537> (дата обращения 03.10.2022).
16. Редкие металлы в буроугольных месторождениях Приморья и их ресурсный потенциал / В.И. Вялов, А.И. Ларичев, Е.В. Кузеванова, А.Х. Богомолов, М.И. Гамов // Региональная геология и металлогения. – 2012. – № 51. – С. 96–105.
17. Вялов В.И., Олейникова Г.А., Наставкин А.В. Особенности распределения германия в углях Павловского месторождения // Химия твердого топлива. – 2020. – № 3. – С. 42–49. URL: <https://doi.org/10.31857/S0023117720030111> (дата обращения 04.10.2022).
18. Вялов В.И., Наставкин А.В., Шишов Е.П. Особенности распределения сопутствующих германию промышленно ценных микроэлементов в углях Павловского месторождения (участок «Спецугли») // Химия твердого топлива. – 2021. – № 1. – С. 17–28. URL: <https://doi.org/10.31857/S0023117721010084> (дата обращения 04.10.2022).
19. Середин В.В. Аномальные концентрации элементов-примесей в месторождении германия «Спецугли» (Павловское бурое угольное месторождение, Южное Приморье). Сообщение 1. Сурьма // Литология и полезные ископаемые. – 2003. – № 2. – С. 183–191.
20. Середин В.В. Аномальные концентрации элементов-примесей в месторождении германия «Спецугли» (Павловское бурое угольное месторождение, Южное Приморье). Сообщение 2. Рубидий и цезий // Литология и полезные ископаемые. – 2003. – № 3. – С. 279–287.
21. Середин В.В. Au-PGE-минерализация на территории Павловского буроеугольного месторождения, Приморье // Геология рудных месторождений. – 2004. – Т. 46. – № 1. – С. 43–73.
22. Середин В.В. Редкоземельные элементы в германиеносных пластах месторождения «Спецугли» (Приморье, Россия) // Геология рудных месторождений. – 2005. – Т. 47. – № 3. – С. 265–283.
23. Германиеносные угли Лузановского грабена (Павловское буроеугольное месторождение, Южное Приморье) / В.В. Середин, Ю.А. Данильчева, Л.О. Магазина, И.Г. Шарова // Литология и полезные ископаемые. – 2006. – № 3. – С. 311–335.
24. Seredin V.V., Finkelman R.B. Metalliferous coals: a review of the main genetic and geochemical types // *International Journal of Coal Geology.* – 2008. – V. 76. – № 4. – P. 253–289. URL: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2008.07.016> (дата обращения 03.10.2022).
25. Isotopic signatures of REY mineralization associated with lignite basins in South Primorye, Russian Far East / V.P. Nechaev, I.Y. Chekryzhov, S.V. Vysotskiy, A.V. Ignatiev, T.A. Velivetskaia, I.A. Tarasenko, A.I. Agoshkov // *Ore Geology Reviews.* – 2018. – V. 93. – P. 68–77. URL: <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2018.01.018> (дата обращения 03.10.2022).
26. Вулканогенный пирокластический материал – источник редких металлов в углях Возновского буроеугольного месторождения, Приморский край, Россия / С.И. Арбузов, Е.В. Кикина, И.Ю. Чекрыжов, М.Г. Блохин, В.В. Иванов, Н.В. Зарубина, Ю. Сунь, Ц. Чжао // Комплексное использование потенциала каменных и бурых углей и создание комбинированных экологически безопасных технологий их освоения: Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием. – Благовещенск: Изд-во «Царское слово», 2017. – С. 95–99.
27. Минералогия и геохимия тонштейна из угольного пласта Новый-1а Харанорского месторождения (Забайкальский край) / А.В. Вергунов, С.И. Арбузов, Б.Р. Соктоев, С.С. Ильенок, И.Ю. Чекрыжов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2022. – Т. 333. – № 8. – С. 15–26. URL: <https://doi.org/10.18799/24131830/2022/8/3677> (дата обращения 04.10.2022).
28. Возраст угленакопления в Иркутском бассейне по данным датирования аксессуарных цирконов из тонштейна Азейского

- месторождения (LA-ICP-MS) / Е.А. Михеева, Е.И. Демонтерова, В.Б. Хубанов, А.В. Иванов, А.В. Аржанникова, С.Г. Аржанников, А.В. Блинов // Вестник СПбГУ. Науки о Земле. – 2020. – Т. 65. – № 3. – С. 420–433. URL: <https://doi.org/10.21638/spbu07.2020.301> (дата обращения 03.10.2022).
29. Nature of tonsteins in the Azeisk deposit of the Irkutsk Coal Basin (Siberia, Russia) / S.I. Arbutov, A.M. Mezhibor, S.S. Penok, M.V. Shaldybin, E.V. Belaya, D.A. Spears // International Journal of Coal Geology. – 2016. – V. 153. – P. 99–111. URL: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2015.12.001> (дата обращения 03.10.2022).
30. Ильенко С.С., Арбузов С.И. Металлоносные угли Азейского месторождения Иркутского угольного бассейна // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2018. – Т. 329. – № 8. – С. 132–144.
31. Минералого-геохимическая идентификация продуктов эксплозивного вулканизма в углях Минусинского бассейна / С.И. Арбузов, С.С. Ильенко, А.В. Вергунов, М.В. Шалдыбин, В.М. Соболенко, П.Е. Некрасов // Материалы IX Всероссийской петрографической конференции с международным участием. – Томск: Изд-во Томского ЦНТИ, 2017. – С. 35–37.
32. Вергунов А.В. Минералогия и геохимия тонштейнов в углях черногорского месторождения Минусинского бассейна // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2021. – Т. 332. – № 6. – С. 118–129. URL: <https://doi.org/10.18799/24131830/2021/6/3242> (дата обращения 14.10.2022).
33. Andrews Jr. W.M., Hower J.C., Hiatt J.K. Lithologic and geochemical investigations of the Fire Clay coal bed, southeastern Kentucky, in the vicinity of sandstone washouts // International Journal of Coal Geology. – 1994. – V. 26. – № 1–2. – P. 95–115. URL: [https://doi.org/10.1016/0166-5162\(94\)90034-5](https://doi.org/10.1016/0166-5162(94)90034-5) (дата обращения 03.10.2022).
34. Altered volcanic ashes in coal and coal-bearing sequences: a review of their nature and significance / S. Dai, C.R. Ward, I.T. Graham, D. French, J.C. Hower, L. Zhao, X. Wang // Earth-Science Reviews. – 2017. – V. 175. – P. 44–74. URL: <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2017.10.005> (дата обращения 03.10.2022).
35. Eble C.F., Hower J.C., Andrews Jr. W.M. Paleocology of the Fire Clay coal bed in a portion of the eastern Kentucky coal field // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. – 1994. – V. 106. – № 1–4. – P. 287–305. URL: [https://doi.org/10.1016/0031-0182\(94\)90015-9](https://doi.org/10.1016/0031-0182(94)90015-9) (дата обращения 04.10.2022).
36. Coal quality trends for the Fire Clay coal bed, southeastern Kentucky / J.C. Hower, W.M. Andrews Jr., G.D. Wild, C.F. Eble, F.T. Dulong, T.L. Salter // Journal of Coal Quality. – 1994. – V. 13. – № 1. – P. 13–26.
37. Hower J.C., Ruppert L.F., Eble C.F. Lanthanide, yttrium and zirconium anomalies in the Fire Clay coal bed, Eastern Kentucky // International Journal of Coal Geology. – 1999. – V. 39. – № 1–3. – P. 141–153. URL: [https://doi.org/10.1016/S0166-5162\(98\)00043-3](https://doi.org/10.1016/S0166-5162(98)00043-3) (дата обращения 03.10.2022).
38. Distribution of rare earth elements in eastern Kentucky Coals: indicators of multiple modes of enrichment? / J.C. Hower, C.F. Eble, S. Dai, H.E. Belkin // International Journal of Coal Geology. – 2016. – V. 160–161. – P. 73–81. URL: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2016.04.009> (дата обращения 03.10.2022).
39. Rare earth minerals in a «no tonstein» section of the dean (Fire Clay) coal, Knox county, Kentucky / J.C. Hower, D. Berti, M.F. Hochella, S.M. Mardon // International Journal of Coal Geology. – 2018. – V. 193. – P. 73–86. URL: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2018.05.001> (дата обращения 03.10.2022).
40. Aspects of rare earth element enrichment in Central Appalachian coals / J.C. Hower, C.F. Eble, J.S. Backus, P. Xie, J. Liu, B. Fu, M.M. Hood // Applied Geochemistry. – 2020. – V. 120. URL: <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104676> (дата обращения 03.10.2022).
41. Mardon S.M., Hower J.C. Impact of coal properties on coal combustion by-product quality: examples from a Kentucky power plant // International Journal of Coal Geology. – 2004. – V. 59. – № 3–4. – P. 153–169. URL: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2004.01.004> (дата обращения 03.10.2022).
42. The Pennsylvanian Fire Clay tonstein of the Appalachian basin – its distribution, biostratigraphy, and mineralogy / C.L. Rice, H.E. Belkin, T.W. Henry, R.E. Zartman, M.J. Kunk // Special Paper of the Geological Society of America. – 1994. – V. 294. – P. 87–104. URL: <http://dx.doi.org/10.1130/SPE294-p87> (дата обращения 04.10.2022).
43. Rice C.L. Pennsylvanian system // The geology of Kentucky – a text to accompany the geologic map of Kentucky. – U.S. Geological Survey, 1986. – V. 1151–H. – P. 31–43. URL: <https://pubs.usgs.gov/pp/p1151h/penn.html> (дата обращения 03.10.2022).
44. Euramerican tonsteins: overview, magmatic origin and depositional-tectonic implications / P.C. Lyons, D.A. Spears, W.F. Outerbridge, R.D. Congdon, H.T. Evans // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. – 1994. – V. 106. – P. 113–139. URL: [https://doi.org/10.1016/0031-0182\(94\)90006-X](https://doi.org/10.1016/0031-0182(94)90006-X) (дата обращения 04.10.2022).
45. Bouroz A. Correlations des tonsteins d'origine volcanique entre les bassins houillers De Sarre-Lorraine et du Nord-Pas-De-Calais // Comptes Rendus Series D. Academie des Sciences. – 1967. – V. 264. – P. 2729–2732.
46. Spears D.A., Kanaris-Sotiriou R. A geochemical and mineralogical investigation of some British and other European tonsteins // Sedimentology. – 1979. – V. 26. – № 3. – P. 407–425. URL: <https://doi.org/10.1111/j.1365-3091.1979.tb00917.x> (дата обращения 04.10.2022).
47. Geochemistry and origin of carboniferous (Mississippian; Viséan) bentonites in the Namur-Dinant basin, Belgium: evidence for a Variscan volcanic source / M.A. Pointon, D.M. Chew, B. Delcampre, G.D. Sevastopulo // Geologica Belgica. – 2018. – V. 21. – № 1–2. – P. 1–17. URL: <http://dx.doi.org/10.20341/gb.2017.011> (дата обращения 03.10.2022).
48. Spears D.A., Arbutov S.I. A geochemical and mineralogical update on two major tonsteins in the UK carboniferous coal measures // International Journal of Coal Geology. – 2019. – V. 210. URL: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2019.05.006> (дата обращения 03.10.2022).
49. Spears D.A. The role of seawater on the trace element geochemistry of some UK coals and a tribute to Goldschmidt // Minerals. – 2017. – V. 7. – № 8. URL: <https://doi.org/10.3390/min7080148> (дата обращения 03.10.2022).
50. Новые данные по возрасту угленосных отложений Юго-Западного Приморья и их значение для стратиграфии кайнозой Дальневосточного региона / А.А. Чашин, Б.И. Павлюткин, И.Ю. Чекрыжов, В.Б. Хубанов, Ц. Юкиясу, С.А. Чашин // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2022. – Т. 333. – № 1. – С. 15–25. URL: <https://doi.org/10.18799/24131830/2022/1/3177> (дата обращения 04.10.2022).
51. Попов В.К., Чашин А.А. Кайнозойский вулканизм рифтогенных впадин юго-западного Приморья. – Владивосток: Изд-во «Дальнаука», 2016. – 64 с. URL: https://elibrary.ru/download/elibrary_30478987_22337319.pdf (дата обращения 14.10.2022).
52. Игнатьев А.В., Веливетская Т.А. Лазерная методика подготовки проб для анализа стабильных изотопов кислорода силикатов и окислов // XVII Симпозиум по геохимии изотопов. – М: ГЕОХИ, 2004. – С. 96–97.
53. Крупенин М.Т., Крылов Д.П., Кузнецов А.Б. Изотопный состав кислорода и водорода как индикатор условий образования талька и кварца при магнетитовом метасоматозе // Вестник Уральского отделения Российского минералогического общества. – 2012. – № 9. – С. 75–83.
54. Lepokurova O.E. Sodium-bicarbonate groundwaters in southeastern West Siberia, Russia: compositions, types, and formation conditions // Applied Geochemistry. – 2020. – V. 116. URL: <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104579> (дата обращения 03.10.2022).
55. Stable isotope constraints on the origin of kaolin deposits from Variscan granitoids of Galicia (NW Spain) / N. Clauer, A.E. Fallick, E. Galan, P. Aparicio, A. Miras, J.C. Fernandez-Caliani, A. Aubert // Chemical Geology. – 2015. – V. 417. – P. 90–101. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.09.022> (дата обращения 03.10.2022).
56. McDonough W.F., Sun S. The composition of the Earth // Chemical Geology. – 1995. – V. 120. – № 3–4. – P. 223–253. URL: [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)00140-4](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)00140-4) (дата обращения 14.10.2022).
57. Taylor S.R., McLennan S.M. The continental crust: its composition and evolution. – Oxford: Blackwell Scientific Publ., 1985. – 312 p.

58. Редкометалльный потенциал углей Минусинского бассейна / С.И. Арбузов, В.В. Ершов, Л.П. Рихванов, Т.Ю. Усова, В.В. Кяргин, А.А. Булатов, Н.Е. Дубовик. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал «Гео», 2003. – 347 с.
59. Geological and geochemical constraints on the origin of the giant Lincang coal seam-hosted germanium deposit, Yunnan, SW China: a review / R.Z. Hu, H.W. Qi, W.C. Su, X.W. Bi, J.T. Peng, H. Zhong, M.F. Zhou // *Ore Geology Reviews*. – 2009. – V. 36. – № 1–3. – P. 221–234. URL: <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2009.02.007> (дата обращения 14.10.2022).
60. Лепокурова О.Е. Содовые подземные воды юга Кузбасса: изотопно-химические особенности и условия формирования // *Геохимия*. – 2018. – № 9. – С. 904–919. URL: <https://doi.org/10.1134/S0016752518090066> (дата обращения 04.10.2022).
61. Geochemistry, mineralogy, and genesis of rare metal (Nb-Ta-Zr-Hf-Y-REE-Ga) coals of the seam XI in the South of Kuznetsk basin, Russia / S.I. Arbutov, D.A. Spears, A.V. Vergunov, S.S. Ilenok, A.M. Mezhibor, V.P. Ivanov, N.A. Zarubina // *Ore Geology Reviews*. – 2019. – V. 113. URL: <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.103073> (дата обращения 03.10.2022).
62. A model for Nb-Zr-REE-Ga enrichment in Lopingian altered alkaline volcanic ashes: key evidence of H-O isotopes / S. Dai, V.P. Nechaev, I.Yu. Chekryzhov, L. Zhao, S.V. Vysotskiy, I. Graham, C.R. Ward, A.V. Ignatiev, T.A. Velivetskaya, L. Zhao, D. French, J.C. Hower // *Lithos*. – 2018. – V. 302–303. – P. 359–369. URL: <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2018.01.005> (дата обращения 03.10.2022).

Поступила 19.10.2022 г.

Прошла рецензирование 22.10.2022 г.

Информация об авторах

Блохин М.Г., кандидат биологических наук, заместитель директора по научной работе Дальневосточного геологического института ДВО РАН.

Арбузов С.И., доктор геолого-минералогических наук, профессор отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета; первый заместитель директора по научной работе Дальневосточного геологического института ДВО РАН.

Чекрыжов И.Ю., научный сотрудник лаборатории геохимии Дальневосточного геологического института ДВО РАН.

UDC 543.51:553.96

STUDY OF OXYGEN AND HYDROGEN ISOTOPE RATIOS AS INDICATORS OF TONSTEINES, WEATHERING CRUSTS AND ARGILLISITE KAOLINITE ENVIRONMENTAL CONDITIONS FORMATION

Maksim G. Blokhin¹,
blokhin@fegi.ru

Sergey I. Arbuzov^{2,1},
siarbusov@mail.ru

Igor Yu. Chekryzhov¹,
chekr2004@mail.ru

¹ Far East Geological Institute FEB RAS,
159, Prospekt 100-letiya Vladivostoka, Vladivostok, 690022, Russia.

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

The relevance of the study is caused by the need for reliable assessment of environmental conditions of formation of different-type and different-age exogenous and endogenous hydrothermal mineralization. The use of such a powerful and modern tool for trustworthy identification of mineral formation conditions as the analysis of the oxygen isotopic composition of $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and hydrogen D/H of clay minerals, taking into account the complex of geochemical studies, allows determining the origination conditions of argillized rocks and developing possible models of formation of different-type mineralization often associated with them.

The main aim of the research is to study the oxygen and hydrogen isotopic ratios of $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and D/H in samples of kaolinite of different origin to establish individual factors of physical and chemical conditions of its formation, affecting the isotopic composition of the studied samples.

Objects: kaolinite of different age and origin from Siberia and the Russian Far East, as well as from England and the United States: from the weathering crusts of granites, argillized volcanic ashes (tonsteins) from coal beds, kaolinite-smectite hydrothermal argillite developed on volcanic glass.

Methods. High-temperature decomposition of the samples under vacuum conditions was carried out to extract water from them with its subsequent decomposition to obtain hydrogen. Oxygen was extracted from the samples using a laser fluorination technique. $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and D/H isotopic ratios was determined by isotopic mass spectrometry. The results obtained were processed using the methods of mathematical statistics.

Results. The values of $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and D/H isotopic ratios were obtained for samples of weathered kaolinite from brown-coal deposits of Primorsky Krai, kaolinite from tonsteins of Voznovskoe deposit of Primorsky Krai, Kuznetsk, Minusinsk and Irkutsk coal basins of Siberia, kaolinite of tonstein of the Fire Clay coal bed in eastern Kentucky, USA, and tonstein of the Edgocroft mine in Lancashire, northwest England, as well as hydrothermal argillite of the Kraskinskoe perlite occurrence (Primorye). Using the obtained data, crystallization temperatures of the studied kaolinites were calculated, which agreed well with the results of indirect estimates of the conditions of their formation and transformation during diagenesis and catagenesis by other methods. The results of the study made it possible to estimate some indices (first of all, temperature) of physical and chemical conditions of kaolinite formation, composition and properties of ground and surface waters participating in kaolinite formation. The hypergenic nature of the formation of rare-metal mineralization in the germanium-coal deposit of Spetsugli was confirmed. The influence of the degree of coal metamorphism and conditions of coal formation on $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and D/H isotopic ratios in kaolinite from volcanogenic tonstones was shown.

Key words:

Kaolinite, tonsteins, weathering crusts, hydrothermal argillites, oxygen and hydrogen isotopes, isotope mass spectrometry.

The research was carried out under the support of the grant of the Russian Science Foundation (Project no. 18-17-00004), <https://rscf.ru/en/project/18-17-00004/>

The authors are grateful to Tatiana A. Velivetskaya, Dr. Sc., Head of Laboratory of Stable Isotopes at FEGI FEB RAS, for her careful review of the article and valuable comments, which improved the quality of the presented material.

REFERENCES

1. Savin S.M., Epstein S. The oxygen and hydrogen isotope geochemistry of clay minerals. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 1970, vol. 34, pp. 25–42.
2. Taylor H.P. Oxygen and hydrogen isotope relationships in hydrothermal mineral deposits. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*. 2nd ed. New York, John Wiley and Sons Publ., 1979. pp. 236–277.
3. Sheppard S.M.F., Gilg H.A. Stable-isotope geochemistry of clay minerals. *Clay Minerals*, 1996, vol. 31, no. 1, pp. 1–24. Available at: <https://doi.org/10.1180/claymin.1996.031.1.01> (accessed 4 October 2022).
4. Dubinina E.O. *Stabilnye izotopy legkikh elementov v protsesse kontaminatsii i vzaimodeystviya flyuid–poroda*. Avtoreferat Dis. Dokt. nauk [Stable isotopes of light elements in the process of contamination and fluid-rock interaction. Dr. Diss. Abstract]. Moscow, 2013. 50 p.
5. Dill H.G. Kaolin: soil, rock and ore from the mineral to the magmatic, sedimentary and metamorphic environments. *Earth-Science Reviews*, 2016, vol. 161, pp. 16–129. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2016.07.003> (accessed 3 October 2022).
6. Delgado A., Reyes E. Oxygen and hydrogen isotope compositions in clay minerals: a potential single-mineral geothermometer. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, vol. 60, no. 21, pp. 4285–4289. Available at: [https://doi.org/10.1016/0016-7136\(96\)00101-1](https://doi.org/10.1016/0016-7136(96)00101-1)

- ble at: [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(96\)00260-8](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(96)00260-8) (accessed 3 October 2022).
7. Tabor N.J., Montanez I.P. Oxygen and hydrogen isotope compositions of Permian pedogenic phyllosilicates: development of modern surface domain arrays and implications for paleotemperature reconstructions. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2005, vol. 223, pp. 127–146. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2005.04.009> (accessed 4 October 2022).
 8. Baioumy H., Farahat M., Arifin M.H., Anuar M.N.A.B., Al-Kahtany K. Hypogene kaolin deposits from felsic intrusive rocks (peninsular Malaysia) with special reference to rare earth elements and stable isotopes geochemistry. *Geoscience Journal*, 2021, vol. 25, no. 6, pp. 863–876. Available at: <https://doi.org/10.1007/s12303-021-0003-9> (accessed 3 October 2022).
 9. Rozanskiy K., Gonfiantini R. Izotopy v klimatologicheskikh issledovaniyakh [Isotopes in climatological research]. *Byulleten MAGATE*, 1990, no. 4, pp. 10–16.
 10. Giral S., Savin S.M., Girard J.-P., Nahon D.B. Oxygen isotope geochemistry of kaolinites from lateritic profiles: implications for pedology and paleoclimatology. *Chemical Geology*, 1993, vol. 107, pp. 237–240. Available at: [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(93\)90182-I](https://doi.org/10.1016/0009-2541(93)90182-I) (accessed 3 October 2022).
 11. Bukalo N., Ekosse G.-I., Odiyo J., Ogola J. Paleoclimatic implications of hydrogen and oxygen isotopic compositions of Cretaceous–Tertiary kaolins in the Douala Sub-Basin, Cameroon. *Comptes Rendus Geoscience*, 2019, vol. 351, pp. 17–26. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.crte.2018.11.007> (accessed 3 October 2022).
 12. Taylor H.P. Primenenie izotopii kisloroda i vodoroda k problemam gidrotermalnogo izmeneniya porod i rudoobrazovaniya [Application of oxygen and hydrogen isotopy to the problems of hydrothermal rock alteration and ore formation]. *Stabilnye izotopy i problemy rudoobrazovaniya* [Stable isotopes as applied to problems of ore deposits]. Moscow, Mir Publ., 1977. pp. 213–298.
 13. Savin S.M., Hsieh J.C.C. The hydrogen and oxygen isotope geochemistry of pedogenic clay minerals: principles and theoretical background. *Geoderma*, 1998, vol. 82, no. 1–3, pp. 227–253. Available at: [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(97\)00103-1](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(97)00103-1) (accessed 3 October 2022).
 14. Savin S.M., Epstein S. The oxygen and hydrogen isotope geochemistry of ocean sediments and shales. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 1970, vol. 34, pp. 43–63.
 15. Arbutov S.I., Chekryzhov I.Yu., Spears D.A., Ilenok S.S., Soktoev B.R., Popov N.Yu. Geology, geochemistry, mineralogy and genesis of the Spetsugli high-germanium coal deposit in the Pavlovsk coalfield, Russian Far East. *Ore Geology Reviews*, 2021, vol. 139, P. B. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2021.104537> (accessed 3 October 2022).
 16. Vyalov V.I., Larichev A.I., Kuzevanova E.V., Bogomolov A.H., Gamov M.I. Redkie metally v burougolnykh mestorozhdeniyakh Primorya i ikh resursnyy potencial [Rare metals in brown coal deposits of Primorye and their resource potential]. *Regionalnaya geologiya i metallogeniya*, 2012, no. 51, pp. 96–105.
 17. Vyalov V.I., Oleinikova G.A., Nastavkin A.V. Distribution of germanium in coals of the Pavlovsk deposit. *Solid Fuel Chemistry*, 2020, vol. 54, no. 3, pp. 163–169. Available at <https://doi.org/10.3103/S0361521920030118> (accessed 05 October 2022).
 18. Vyalov V.I., Shishov E.P., Nastavkin A.V. Distribution of industrially valuable trace elements associated with germanium in the coals of the Pavlovsk deposit (Spetsugli section). *Solid Fuel Chemistry*, 2021, vol. 55, no. 1, pp. 14–25. Available at: <https://doi.org/10.3103/S0361521921010080> (accessed 5 October 2022).
 19. Seredin V.V. Anomalous trace elements contents in the Spetsugli germanium deposit (Pavlovka brown coal deposit), southern Primorye. Communication 1. Antimony. *Lithology and Mineral Resources*, 2003, vol. 38, pp. 154.
 20. Seredin V.V. Anomalous concentrations of trace elements in the Spetsugli germanium deposits (Pavlovka brown coal deposit, southern Primorye). Communication 2. Rubidium and cesium. *Lithology and Mineral Resources*, 2003, vol. 38, pp. 233.
 21. Seredin V.V. The Au-PGE mineralization at the Pavlovsk brown coal deposit, Primorye. *Geology of Ore Deposits*, 2004, vol. 46, no. 1, pp. 36–63.
 22. Seredin V.V. Rare earth elements in germanium-bearing coal seams of the Spetsugli deposit (Primor'e region, Russia). *Geology of Ore Deposits*, 2005, vol. 47, no. 3, pp. 238–255.
 23. Seredin V.V., Danilicheva Yu.A., Magazina L.O., Sharova I.G. Geobearing coals of the Luzanovka graben, Pavlovka brown coal deposit, southern Primorye. *Lithology and Mineral Resources*, 2006, vol. 41, no. 3, pp. 280–301. Available at: <https://doi.org/10.1134/S0024490206030072> (accessed 5 October 2022).
 24. Seredin V.V., Finkelman R.B. Metalliferous coals: a review of the main genetic and geochemical types. *International Journal of Coal Geology*, 2008, vol. 76, no. 4, pp. 253–289. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2008.07.016> (accessed 3 October 2022).
 25. Nechaev V.P., Chekryzhov I.Y., Vysotskiy S.V., Ignatiev A.V., Velivetskaya T.A., Tarasenko I.A., Agoshkov A.I. Isotopic signatures of REY mineralization associated with lignite basins in South Primorye, Russian Far East. *Ore Geology Reviews*, 2018, vol. 93, pp. 68–77. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2018.01.018> (accessed 3 October 2022).
 26. Arbutov S.I., Kikina E.V., Chekryzhov I.Yu., Blokhin M.G., Ivanov V.V., Zarubina N.V., Sun Y., Zhao Q. Vulkanogenny piroklasticheskiy material – istochnik redkikh metallov v uglyakh Voznovskogo burougolnogo mestorozhdeniya, Primorskiy kray, Rossiya [Volcanogenic pyroclastic material as a source of rare metals in the coals of the Voznovsky lignite deposit, Primorsky Krai, Russia]. *Kompleksnoe ispolzovanie potentsiala kamennykh i burykh ugley i sozdanie kombinirovannykh ekologicheskii bezopasnykh tekhnologiy ikh osvoeniya. Materialy Vserossiyskoy nauchnoy konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem* [Comprehensive use of the potential of hard and brown coals and the creation of combined environmentally friendly technologies for their development. Proc. of the All-Russian Scientific Conference with International Participation]. Blagoveshchensk, Tsarskoe Slovo Publ., 2017. pp. 95–99.
 27. Vergunov A.V., Arbutov S.I., Soktoev B.R., Ilenok S.S., Chekryzhov I.Yu. Mineralogy and geochemistry of tonstein from coal seam Novy-1a, Kharanor deposit (Zabaykalskiy krai). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2022, vol. 333, no. 8, pp. 15–26. In Rus. Available at: <https://doi.org/10.18799/24131830/2022/8/3677> (accessed 5 October 2022).
 28. Mikheeva E.A., Demonterova E.I., Khubanov V.B., Ivanov A.V., Arzhannikova A.V., Arzhannikov S.G., Blinov A.V. Age of the coal accumulation in the Irkutsk Basin based on accessory zircon dating in the Azeisk deposit tonstein (LA-ICP-MS). *Vestnik SPbGU. Nauki o Zemle*, 2020, vol. 65, no. 3, pp. 420–433. Available at: <https://escjournal.spbu.ru/article/view/6556/6419> (accessed 3 October 2022).
 29. Arbutov S.I., Mezhibor A.M., Ilenok S.S., Shal'dybin M.V., Belaya E.V., Spears D.A. Nature of tonsteins in the Azeisk deposit of the Irkutsk coal basin (Siberia, Russia). *International Journal of Coal Geology*, 2016, vol. 153, pp. 99–111. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2015.12.001> (дата обращения 3.10.2022).
 30. Ilenok S.S., Arbutov S.I. Mineral modes of rare elements in coals and ashes of coals of Azey deposit in Irkutsk coal basin. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2016, vol. 327, no. 2, pp. 6–20. In Rus.
 31. Arbutov S.I., Ilenok S.S., Vergunov A.V., Shal'dybin M.V., Sobolenko V.M., Nekrasov P.E. Mineralogo-geokhimicheskaya identifikatsiya produktov eksplozivnogo vulkanizma v uglyakh Minusinskogo basseyna [Mineralogical and geochemical identification of explosive volcanism products in the coals of the Minusinsk basin]. *Materialy IX Vserossiyskoy petrograficheskoy konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem* [Materials of the IX All-Russian petrographic conference with international participation]. Tomsk, Tomsk CNTI Publ., 2017. pp. 35–37.
 32. Vergunov A.V. Mineralogy and geochemistry of tonsteins in coals of Chernogorskoe deposit of the Minusinsk basin. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2021, vol. 332, no. 6, pp. 118–129. In Rus. Available at: <https://doi.org/10.18799/24131830/2021/06/3242> (accessed 14 October 2022).
 33. Andrews Jr. W.M., Hower J.C., Hiatt J.K. Lithologic and geochemical investigations of the Fire Clay coal bed, southeastern Kentucky, in the vicinity of sandstone washouts. *International Journal of Coal Geology*, 1994, vol. 26, no. 1–2, pp. 95–115. Available at: [https://doi.org/10.1016/0166-5162\(94\)90034-5](https://doi.org/10.1016/0166-5162(94)90034-5) (accessed 3 October 2022).
 34. Dai S., Ward C.R., Graham I.T., French D., Hower J.C., Zhao L., Wang X. Altered volcanic ashes in coal and coal-bearing sequences: a review of their nature and significance. *Earth-Science Reviews*, 2017, vol. 175, pp. 44–74. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2017.10.005> (accessed 3 October 2022).
 35. Eble C.F., Hower J.C., Andrews Jr. W.M. Paleogeology of the Fire Clay coal bed in a portion of the eastern Kentucky coal field. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 1994, vol. 106, no. 1–4, pp. 287–305. Available at: [https://doi.org/10.1016/0031-0182\(94\)90015-9](https://doi.org/10.1016/0031-0182(94)90015-9) (accessed 3 October 2022).
 36. Hower J.C., Andrews Jr. W.M., Wild G.D., Eble C.F., Dulong F.T., Salter T.L. Coal quality trends for the Fire Clay coal bed, southeastern Kentucky. *Journal of Coal Quality*, 1994, vol. 13, no. 1, pp. 13–26.
 37. Hower J.C., Ruppert L.F., Eble C.F. Lanthanide, yttrium and zirconium anomalies in the Fire Clay coal bed, eastern Kentucky. *International Journal of Coal Geology*, 1999, vol. 39, no. 1–3, pp. 141–153.

- Available at: [https://doi.org/10.1016/S0166-5162\(98\)00043-3](https://doi.org/10.1016/S0166-5162(98)00043-3) (accessed 3 October 2022).
38. Hower J.C., Eble C.F., Dai S., Belkin H.E. Distribution of rare earth elements in Eastern Kentucky Coals: indicators of multiple modes of enrichment? *International Journal of Coal Geology*, 2016, vol. 160–161, pp. 73–81. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2016.04.009> (accessed 3 October 2022).
 39. Hower J.C., Berti D., Hochella M.F., Mardon S.M. Rare earth minerals in a «no tonstein» section of the dean (Fire Clay) coal, Knox county, Kentucky. *International Journal of Coal Geology*, 2018, vol. 193, pp. 73–86. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2018.05.001> (accessed 3 October 2022).
 40. Hower J.C., Eble C.F., Backus J.S., Xie P., Liu J., Fu B., Hood M.M. Aspects of rare earth element enrichment in Central Appalachian coals. *Applied Geochemistry*, 2020, vol. 120. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104676> (accessed 3 October 2022).
 41. Mardon S.M., Hower J.C. Impact of coal properties on coal combustion by-product quality: examples from a Kentucky power plant. *International Journal of Coal Geology*, 2004, vol. 59, no. 3–4, pp. 153–169. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2004.01.004> (accessed 3 October 2022).
 42. Rice C.L., Belkin H.E., Henry T.W., Zartman R.E., Kunk M.J. The Pennsylvanian Fire Clay tonstein of the Appalachian basin – its distribution, biostratigraphy, and mineralogy. *Special Paper of the Geological Society of America*, 1994, vol. 294, pp. 87–104. Available at: <http://dx.doi.org/10.1130/SPE294-p87> (accessed 4 October 2022).
 43. Rice C.L. Pennsylvanian system. *The geology of Kentucky – a text to accompany the geologic map of Kentucky*. U.S. Geological Survey Publ., 1986, vol. 1151–H, pp. 31–43. Available at: <https://pubs.usgs.gov/pp/p1151h/penn.html> (accessed 3 October 2022).
 44. Lyons P.C., Spears D.A., Outerbridge W.F., Congdon R.D., Evans H.T. Euramerican tonsteins: overview, magmatic origin and depositional-tectonic implications. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 1994, vol. 106, pp. 113–139. Available at: [https://doi.org/10.1016/0031-0182\(94\)90006-X](https://doi.org/10.1016/0031-0182(94)90006-X) (accessed 3 October 2022).
 45. Bouroz A. Correlations des tonsteins d'origine volcanique entre les bassins houillers De Sarre-Lorraine et du Nord-Pas-De-Calais. *Comptes Rendus Series D. Academie des Sciences*, 1967, vol. 264, pp. 2729–2732.
 46. Spears D.A., Kanaris-Sotiriou R. A geochemical and mineralogical investigation of some British and other European tonsteins. *Sedimentology*, 1979, vol. 26, no. 3, pp. 407–425. Available at: <https://doi.org/10.1111/j.1365-3091.1979.tb00917.x> (accessed 4 October 2022).
 47. Pointon M.A., Chew D.M., Delcambre B., Sevastopulo G.D. Geochemistry and origin of carboniferous (Mississippian; Viséan) bentonites in the Namur-Dinant basin, Belgium: evidence for a Variscan volcanic source. *Geologica Belgica*, 2018, vol. 21, no. 1–2, pp. 1–17. Available at: <http://dx.doi.org/10.20341/gb.2017.011> (accessed 3 October 2022).
 48. Spears D.A., Arbutov S.I. A geochemical and mineralogical update on two major tonsteins in the UK carboniferous coal measures. *International Journal of Coal Geology*, 2019, vol. 210. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2019.05.006> (accessed 3 October 2022).
 49. Spears D.A. The role of seawater on the trace element geochemistry of some UK coals and a tribute to Goldschmidt. *Minerals*, 2017, vol. 7, no. 8. Available at: <https://doi.org/10.3390/min7080148> (accessed 3 October 2022).
 50. Chashchin A.A., Pavlyutkin B.I., Chekryzhov I.Yu., Khubanov V.B., Tsutsumi Y., Chashchin S.A. New data on the age of coal-bearing strata in the southwestern Primorye and their significance for Cenozoic stratigraphy of the Far East. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2022, vol. 333, no. 1, pp. 15–25. In Rus. Available at: <https://doi.org/10.18799/24131830/2022/1/3177> (accessed 5 October 2022).
 51. Popov V.K., Chashchin A.A. *Kaynozoykiy vulkanizm rifogennykh vpadin yugo-zapadnogo Primorya* [Cenozoic volcanism of rift basins in southwestern Primorye]. Vladivostok, Dalnauka Publ., 2016. 64 p. Available at: https://elibrary.ru/download/elibrary_30478987_22337319.pdf (accessed 14 October 2022).
 52. Ignatyev A.V., Velivetskaya T.A. Lazernaya metodika podgotovki prob dlya analiza stabilnykh izotopov kisloroda silikatov i oksidov [Laser method of sample preparation for the oxygen stable isotope analyses of silicates and oxides]. *XVII Simpozium po geokhimi izotopov* [XVII Symposium on isotopic geochemistry]. Moscow, GEOHI Publ., 2004, pp. 96–97.
 53. Krupenin M.T., Krylov D.P., Kuznetsov A.B. Izotopny sostav kisloroda i vodoroda kak indikator usloviy obrazovaniya talka i kvartsa pri magnezitovom metasomatoze [The isotopic composition of oxygen and hydrogen as an indicator of the conditions for the formation of talc and quartz during magnesite metasomatism]. *Vestnik Uralskogo otdeleniya Rossiyskogo mineralogicheskogo obshchestva*, 2012, no. 9, pp. 75–83. In Rus.
 54. Lepokurova O.E. Sodium-bicarbonate groundwaters in southeastern West Siberia, Russia: compositions, types, and formation conditions. *Applied Geochemistry*, 2020, vol. 116. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104579> (accessed 3 October 2022).
 55. Clauer N., Fallick A.E., Ga'lan E., Aparicio P., Miras A., Ferná'ndez-Caliani J.C., Aubert A. Stable isotope constraints on the origin of kaolin deposits from Variscan granitoids of Galicia (NW Spain). *Chemical Geology*, 2015, vol. 417, pp. 90–101. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.09.022> (accessed 3 October 2022).
 56. McDonough W.F., Sun S.-s. The composition of the Earth. *Chemical Geology*, 1995, vol. 120, no. 3–4, pp. 223–253. Available at: [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)00140-4](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)00140-4) (accessed 14 October 2022).
 57. Taylor S.R., McLennan S.M. The Continental crust: its composition and evolution. Oxford, Blackwell Scientific Publ., 1985. 312 p.
 58. Arbutov S.I., Ershov V.V., Rikhvanov L.P., Usova T.Yu., Kyargin V.V., Bulatov A.A., Dubovik N.E. *Redkometalny potentialny ugley Minusinskogo basseyna* [Rare metal potential of coals of the Minusinsk basin]. Novosibirsk, SO RAN Publ., 2003. 347 p.
 59. Hu R.Z., Qi H.W., Su W.C., Bi X.W., Peng J.T., Zhong H., Zhou M.F. Geological and geochemical constraints on the origin of the giant Lincang coal seam-hosted germanium deposit, Yunnan, SW China: a review. *Ore Geology Reviews*, 2009, vol. 36, no. 1–3, pp. 221–234. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2009.02.007> (accessed 14 October 2022).
 60. 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. Available at: <https://doi.org/10.1134/S0016702918090069> (accessed 5 October 2022).
 61. Arbutov S.I., Spears D.A., Vergunov A.V., Ilenok S.S., Mezhibor A.M., Ivanov V.P., Zarubina N.A. Geochemistry, mineralogy, and genesis of rare metal (Nb-Ta-Zr-Hf-Y-REE-Ga) coals of the seam XI in the South of Kuznetsk basin, Russia. *Ore Geology Reviews*, 2019, vol. 113. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.103073> (accessed 03 October 2022).
 62. Dai S., Nechaev V.P., Chekryzhov I.Yu., Zhao L., Vysotskiy S.V., Graham I., Ward C.R., Ignatiev A.V., Velivetskaya T.A., Zhao L., French D., Hower J.C. A model for Nb-Zr-REE-Ga enrichment in Lopingian altered alkaline volcanic ashes: key evidence of H-O isotopes. *Litos*, 2018, vol. 302–303, pp. 359–369. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2018.01.005> (accessed 3 October 2022).

Received: 19 October 2022.

Reviewed: 22 October 2022.

Information about the authors

Maksim G. Blokhin, Cand. Sc., deputy director for science, Far East Geological Institute FEB RAS.

Sergey I. Arbutov, Dr. Sc., professor, National Research Tomsk Polytechnic University; first deputy director for science, Far East Geological Institute FEB RAS.

Igor Yu. Chekryzhov, researcher, Far East Geological Institute FEB RAS.

УДК 551.464.3 (1-924.71)

ОБ ОТКРЫТИИ СЛАБОРАДОНОВЫХ ВОД – СЕДОВА ЗАИМКА

Новиков Дмитрий Анатольевич^{1,2},
NovikovDA@ipgg.sbras.ru

Пыряев Александр Николаевич^{3,2},
pyrayev@igm.nsc.ru

Максимова Анастасия Алексеевна^{2,1},
rock.nastaya64@gmail.com

Сухорукова Анна Федоровна^{1,2},
SukhorukovaAF@ipgg.sbras.ru

Дульцев Федор Федорович¹,
DultsevFF@ipgg.sbras.ru

Деркачев Антон Сергеевич²,
a.derkachev@g.nsu.ru

Черных Анатолий Витальевич¹,
ChernykhAV@ipgg.sbras.ru

Хващевская Альбина Анатольевна⁴,
unpc_voda@mail.ru

¹ Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Россия, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 3/6.

² Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия, 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 1.

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

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

Актуальность исследования заключается в получении актуальных изотопно-геохимических данных о природных водах и вмещающих горных породах проявления радоновых вод Седова Заимка.

Цель: изучить особенности химического состава природных вод и водовмещающих пород и получить первые сведения по активности ²²²Rn и изотопному составу δD, δ¹⁸O, δ¹³C, ²³⁴U, ²³⁸U, ²²⁶Ra и ²²⁸Ra.

Методы. Лабораторное изучение химического состава методами титриметрии, ионной хроматографии, масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой проводилось в ПНИЛ гидрогеохимии ИШПР ТПУ. Определение комплекса величин δD, δ¹⁸O, δ¹³C_{DIC} вод и растворенного неорганического углерода (Dissolved Inorganic Carbon (DIC)) проводилось в центре коллективного пользования ИГМ СО РАН с помощью прибора Isotope Ratio Mass Spectrometer FinniganTM MAT 253, снабженного приставками пробоподготовки N/Device (для определений δD) и GasBench II (для определений δ¹⁸O и δ¹³C_{DIC}). Измерение содержаний ²²²Rn в водах проводилось на комплексе «Альфарад плюс» в лаборатории гидрогеологии осадочных бассейнов Сибири ИНГГ СО РАН. Данные по общей β-активности вод, а также активностях ²³⁴U, ²³⁸U, ²²⁶Ra и ²²⁸Ra получены после предварительной радиохимической пробоподготовки на альфа-спектрометре ALPHA-ENSEMBLE-8 (Ametek, ORTEC, США); гамма-спектрометрической системе, скомпонованной на базе колодезного коаксиального HPGe ППД с низкофоновым кристаллом EGPC 192-P21/SHF 00-30A-CLF-FA фирмы EURISYS MEASURES (Франция) и альфа-бета радиометре для измерения малых активностей УМФ-2000 с кремниевым детектором (НПО «Доза», Россия). Разделение данных на однородные геохимические совокупности выполнено с помощью коэффициентов Ca/Na, Ca/Mg, Ca/Si, Mg/Si, Na/Si. Для выявления степени концентрирования химических элементов в природных водах были рассчитаны коэффициенты концентрации $K_{\alpha} = \frac{m_{\alpha}}{n_{\alpha}}$ и водной миграции (по А.И. Перельману) $K_{\alpha} = \frac{m_{\alpha} \cdot 100}{a \cdot n_{\alpha}}$.

Результаты. Открыто проявление радоновых вод Седова Заимка, и впервые выполнены комплексные изотопно-геохимические исследования. Радоновые воды (активность ²²²Rn до 428 Бк/дм³) в основном характеризуются HCO₃ Mg-Na-Ca составом с величиной общей минерализации от 158 до 581 мг/дм³ и содержанием кремния от 4,34 до 30,84 мг/дм³. Геохимические параметры среды варьируют от восстановительной до окислительной обстановки с величинами Eh от –40,2 до +28,4 мВ; pH от 7,5 до 7,6 и O₂раств. от 2,99 до 5,24 мг/дм³. Значения геохимических коэффициентов составляют: Ca/Na 77,17; Ca/Mg 6,63; Ca/Si 11,42; Mg/Si 1,48; Na/Si 0,92; Si/Na 15,34; rNa/rCl 2,12; SO₄/Cl 4,02, что закономерно указывает на процессы формирования химического состава радоновых вод во вмещающих породах преимущественно алюмосиликатного состава. Среди микрокомпонентов наиболее высокими средними содержаниями выделяются (мг/дм³): Si=17,77; Fe=1,18; Mn=0,16; Zn=0,020 и W=0,0036. Значимых коэффициентов концентрации микрокомпонентов не выявлено. Сильной миграционной способностью в растворе обладает Sr, средней – Si, Mn, Ba, Cs и U. Суммарная β-активность вод составляет 32 мБк/дм³. Содержания природных радионуклидов варьируют (мг/дм³): ²³⁸U от 3,91·10⁻⁴ до 6,39·10⁻⁴; ²³²Th от 6,02·10⁻⁶ до 2,37·10⁻⁵ и ²²⁶Ra от 6,66·10⁻¹¹ до 1,09·10⁻¹⁰. ²³²Th/²³⁸U отношение в водах изменяется от 1,02·10⁻² до 3,71·10⁻², что является следствием окислительной геохимической обстановки, в которой торий не мигрирует. Уранизотопное отношение (γ) ²³⁴U/²³⁸U составляет 5,75 при активности изотопов урана (мБк/дм³): ²³⁴U (115±7), ²³⁸U (20±2), что указывает на неглубокую циркуляцию изученных вод. Активность изотопов радия в водах равна у ²²⁶Ra 70±7, а у ²²⁸Ra 51,8±3,9 мБк/дм³. Отношение ²²⁶Ra/²²⁸Ra в HCO₃ Mg-Na-Ca радоновых водах составляет 1,35. Изотопный состав радоновых вод (от –126,3 до –121,1 ‰ для δD и от –16,8 до –16,3 ‰ для δ¹⁸O) указывает на их метеорно-инфильтрационное происхождение. Изотопный состав углерода δ¹³C_{DIC} указывает на биогенное происхождение углекислоты и ее участие в процессе карбонат-силикатного выветривания пород.

Ключевые слова:

Радоновые воды, стабильные изотопы, радионуклиды, генезис вод, граниты, новое проявление радоновых вод Седова Заимка, Западная Сибирь.

Введение

На территории Новосибирской области (НСО) радоновые воды пользуются широким распространением и начало их изучению было положено в связи с массовыми поисками урана в Советском Союзе. Эти исследования проводились СУ «Енисейстрой» МВД СССР начиная с 1945 г. и в дальнейшем связаны с работами Березовской экспедиции. Их результатом стало открытие в 30 км севернее города Новосибирска месторождения урана Пригородное с прогнозными ресурсами около 1 тыс. т [1–3]. Степень изученности радоновых вод НСО находится на низком уровне, что отмечалось ранее в работах Е.В. Посохова, Н.И. Толстихина, В.К. Гусева, Е.К. Вериги, Ю.Н. Варакина, Н.А. Рослякова, В.В. Быковой и других [4–8]. В последние годы изуче-

ние аспектов формирования состава подземных вод НСО различного изотопно-геохимического облика ведется в ИНГТ СО РАН. Радоновые воды широко распространены на Земле, активность радона достигает 182000 Бк/дм^3 [9–20]. Поэтому получение актуальных сведений об их химическом и изотопном составе представляет весьма актуальное направление исследований. В период с 2018 по 2021 гг. в НСО были открыты новые проявления радоновых вод: Инские источники, Скалинское, Новобибеевское и Седова Заимка. Первые три описаны нами ранее [21–26]. В этой связи целью настоящей работы является представление первых результатов комплексных изотопно-геохимических исследований проявления радоновых вод Седова Заимка (рис. 1, а).

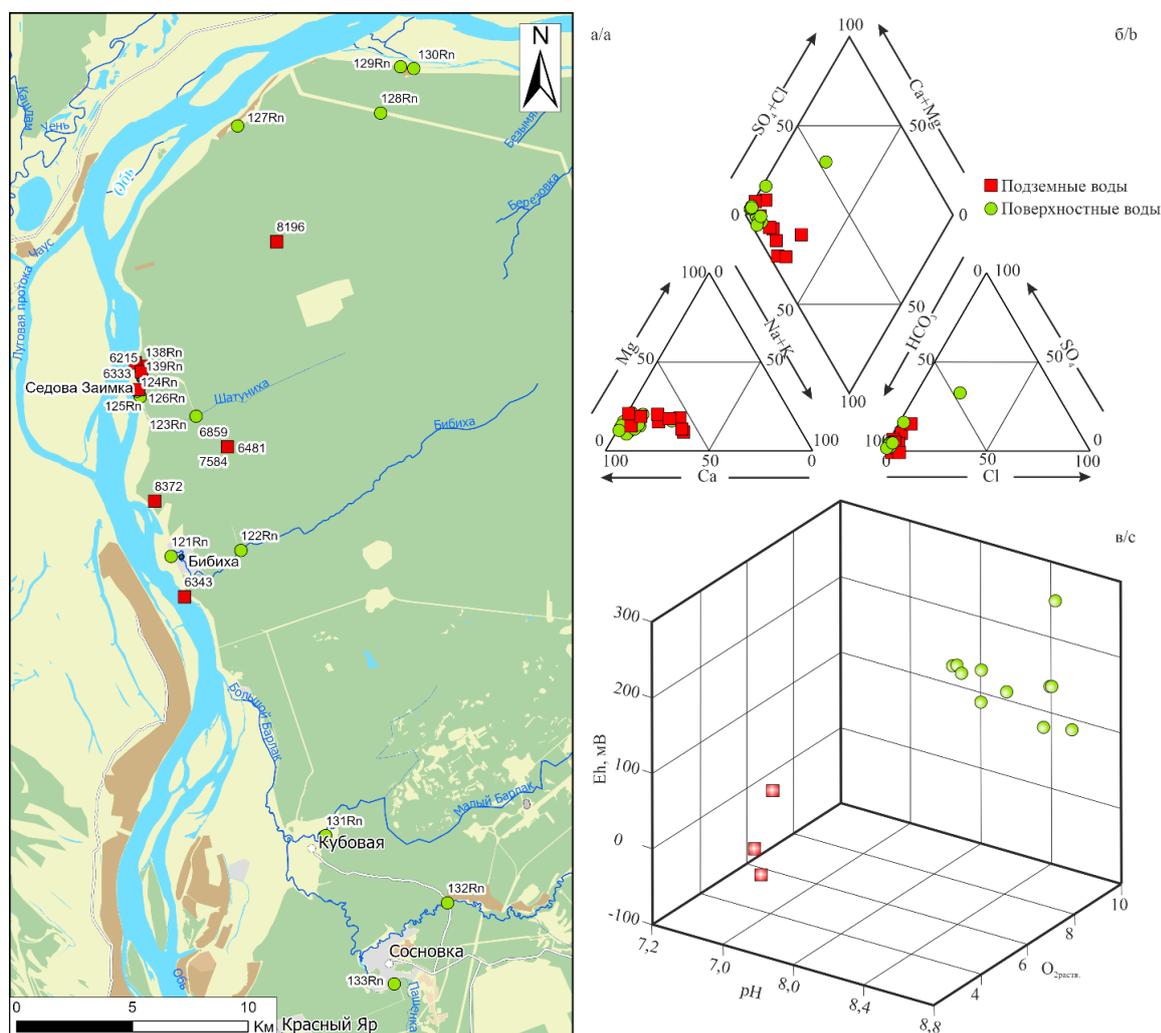


Рис. 1. Местоположение объектов исследования (а), диаграмма Пайпера химического состава изученных вод (б), быстроизменяющиеся геохимические параметры среды (в). Поверхностные воды: р. Бибиха – 121Rn, 122Rn; р. Шатуниха – 123Rn, 124Rn; р. Обь – 125Rn; р. Безымянная – 127Rn; р. Смородинка – 128Rn, 129Rn; р. Ключевая – 130Rn; р. Малый Барлак – 131Rn; р. Большой Барлак – 132Rn; р. Пашенка – 133Rn; подземные воды: 126Rn – скв. водопроводная глубиной 110 м; 138Rn – скв. 1 глубиной 110 м; 139Rn – скв. 2 глубиной 10 м; 7584; 6343; 8372; 6859; 6481; 6215; 6333 – разведочные скважины глубиной от 25 до 140 м

Fig. 1. Location of objects of study (a), Peiper diagram of the chemical composition of the studied waters (b), dependence of geochemical parameters on each other (c). Surface water: r. Bibikha – 121Rn, 122Rn; r. Shatunikhа – 123Rn, 124Rn; r. Ob – 125Rn; r. Bezmyannaya – 127Rn; r. Smorodinka – 128Rn, 129Rn; r. Klyuchevaya – 130Rn; r. Maly Barlak – 131Rn; r. Bolshoy Barlak – 132Rn; r. Pashenka – 133Rn; groundwaters: 126Rn – well tap water, depth 110 m; 138Rn – well 1, depth 110 m; 139Rn – well 2, depth 10 m; 7584; 6343; 8372; 6859; 6481; 6215; 6333 – exploratory wells with a depth from 25 to 140 m

Материалы и методы

В полевой сезон 2020 г. было отобрано 15 проб природных вод на территории Кубовинского сельсовета. Лабораторное изучение их химического состава методами титриметрии, ионной хроматографии, масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой проводилось в ПНИЛ гидрогеохимии ИШПР ТПУ [24]. Название химического типа воды дано в соответствии с формулой М.Г. Курлова (более 10 %-экв) по отгнотному принципу от меньшего к большему.

Анализ изотопного состава вод (δD и $\delta^{18}O$) и DIC ($\delta^{13}C_{DIC}$) выполнялся с помощью масс-спектрометра изотопных отношений FinniganTM MAT 253, снабженного приставками пробоподготовки H/Device и GasBench II, в Аналитическом центре МИИ Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН. Исследования проводили с использованием известных методик [27–30]. Все измерения проводились относительно материалов сравнения МАГАТЭ: NBS-18 и NBS-19 – при измерениях $\delta^{13}C_{DIC}$; VSMOW2, SLAP2 и GISP – при измерениях δD и $\delta^{18}O$ [31]. Погрешность измерений не превышала 0,1 ‰ при анализе изотопного состава углерода, 0,2 ‰ – кислорода и 2 ‰ – водорода.

Измерение активности ^{222}Rn в водах проводилось на комплексе «Альфард плюс» в лаборатории гидрогеологии осадочных бассейнов Сибири ИНГ СО РАН. Исследования по общей β -активности вод, а также активностях ^{234}U , ^{238}U , ^{226}Ra и ^{228}Ra выполнены в Аналитическом центре МИИ Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН после предварительной радиохимической пробоподготовки на альфа-спектрометре ALPHA-ENSEMBLE-8 (Ametek, ORTEC, США); гамма-спектрометрической системе, сконструированной на базе колодезного коаксиального HPGe ППД с низкофоновым криостатом EGPC 192-P21/SHF 00-30A-CLF-FA фирмы EURISYS MEASURES (Франция) и альфа-бета радиометре для измерений малых активностей УМФ-2000 с кремниевым детектором (НПО «Доза», Россия) [24].

Разделение данных на однородные геохимические совокупности по процессам формирования состава с оценкой интенсивности их проявления выполнено на основе соотношения химических элементов в водах. Коэффициенты Ca/Na , Ca/Mg , Ca/Si , Mg/Si , Na/Si использованы для оценки особенностей обогащения вод за счет процессов гидролиза алюмосиликатов и конгруэнтного растворения карбонатов; $SO_4/Cl \gg 1$ и $rNa/rCl \gg 1$ – гидролиза алюмосиликатов и окисления сульфидных минералов; пропорциональное увеличение значений $SO_4/Cl=1$, $rNa/rCl \geq 1$, $Ca/Na > 0$ – испарительного концентрирования [24].

Для выявления степени концентрирования химических элементов в природных водах были рассчитаны коэффициенты концентрации (Kk_i) и водной миграции по А.И. Перельману (Kx_1) [32]. Первый рассчитывается как: $Kk_i = \frac{m_x}{n_x}$, где m_x – содержание элемента в воде; n_x – содержание элемента во вмещающих породах в г/т. Второй: $Kx_1 = \frac{m_x \cdot 100}{a \cdot n_x}$, где m_x – со-

держание элемента в воде (мг/дм³); a – минерализация (мг/дм³) и n_x – содержание элемента во вмещающих породах в %.

Результаты и обсуждение

Геологические условия

Территория исследования относится к Новосибирской зоне Обь-Зайсанской складчатой области герцинид [33]. На большей части территории развит Барлакский гранит-лейкогранитовый мезоабиссальный комплекс ($T_{1,2b}$), который представлен двумя фазами внедрения. Первая фаза представлена штокообразными телами и сложена среднезернистыми биотитовыми монцолейкогранитами ($\epsilon\gamma T1-2b1$), в то время как вторая фаза представлена небольшими телами (дайкообразными) мелкозернистых порфировидных монцолейкогранитов ($\epsilon\gamma T1-2b2$). Комплекс прорывает песчано-глинистые отложения нерасчлененных саламатовской и ярской толщ $D_3-C_{1,sm-jar}$. Контакт характеризуется крутым падением и обширной зоной распространения роговиков и ороговикованных пород. Немногочисленные выходы коренных пород на дневную поверхность наблюдаются в долинах рек Шатуниха и Бибиha. Палеозойский комплекс перекрыт довольно мощной толщей четвертичных отложений федосовской свиты (Q_{IVd}) и аллювиальными отложениями третьей ($Q_{III-III3}$), второй (Q_{II2}) и первой (Q_{I1}) надпойменных террас р. Оби [34].

Геохимия природных вод

Природные воды на изучаемой территории характеризуются преимущественно HCO_3 Mg-Ca составом (рис. 1, б) с величиной общей минерализации 158–581 мг/дм³ и содержанием кремния 0,65–30,84 мг/дм³. На рис. 1, в отмечена положительная корреляция между Eh, pH и $O_{2раств.}$ Воды характеризуются слабощелочным pH (7,5–8,5), как восстановительными, так и окислительными условиями геохимической обстановки с Eh от –40,2 до +252,2 мВ и содержаниями $O_{2раств.}$ от 2,99 до 9,91 мг/дм³. Распределение радона закономерно следует общим тенденциям для подземных и поверхностных вод, концентрируясь в первой группе (табл. 1).

Подземные воды (первая группа) собственно пресные (минерализация 364–581 мг/дм³), преимущественно HCO_3 Mg-Na-Ca составом и содержанием $Si=4,34-30,84$ мг/дм³. Геохимические параметры среды отвечают как восстановительной (Eh –40,2 мВ), так и окислительной обстановке (Eh +28,4 мВ) со слабощелочным pH 7,5–7,6 и $O_{2раств.}$ 2,99–5,24 мг/дм³. Геохимические коэффициенты Ca/Si (от 4,14 до 4,78) и Na/Si (от 0,02 до 1,69) свидетельствуют о формировании их состава при взаимодействии с породами преимущественно алюмосиликатного состава. Интересно отметить, что среди первой группы в водах скважины № 2 поселка Седова Заимка выявлен относительно высокий коэффициент Ca/Si , который равен 25,34. Это может свидетельствовать о существенной роли кальция во вмещающих горных породах. Величины остальных геохимических коэффициентов в среднем составляют: Ca/Na 77,17, Ca/Mg 6,63, Mg/Si 1,48, rNa/rCl 2,12, SO_4/Cl 4,02.

В микрокомпонентном составе отмечены высокие относительно поверхностных вод концентрации Fe, Mn, Zn, W, которые составляют в среднем (мг/дм³) 1,18; 0,16; 0,020; 0,0036 соответственно. Повышенные концентрации железа и марганца определяются высоким региональным гидрогеохимическим фоном, а вольфрама – проявлениями рудной минерализации. Для Al (0,0003 мг/дм³), V (0,00003 мг/дм³) и Y (3,50·10⁻⁶ мг/дм³) характерны низкие концентрации. Спектры распределения химических элементов природных вод во многом носят унаследованный характер вмещающих горных пород (рис. 2, а). Значимых коэффициентов концентрации микрокомпонентов не выявлено (рис. 2, б). Сильной миграционной способностью обладает Sr; средней – Si, Mn, Ba, Cs и U; слабой – Ti, Al, P, V, Ni, Rb, Y, Zr, Nb и Th (рис. 2, в). Различия в рядах миграции между общепринятыми значениями по А.И. Перельману связаны в первую очередь с тем, что расчет велся по отношению к роговику, отобранному в исследуемом районе.

Поверхностные воды (вторая группа) по составу отвечают HCO₃ Mg-Ca с минерализацией 158–513 мг/дм³,

содержанием Si=0,65–12,67 мг/дм³. Геохимические параметры среды отвечают окислительной обстановке с Eh +88,8 – +252,2 мВ, pH 7,9–8,5 и содержанием O₂раств. 7,46–9,91 мг/дм³. Значения геохимических коэффициентов выше, чем в подземных водах, в среднем в четыре раза и выстраиваются в следующий ряд: Ca/Na_{204,31}>Ca/Si_{24,56}>Si/Na_{22,89}>Ca/Mg_{8,92}>Na/Si_{5,44}>SO₄/Cl_{4,36}>Mg/Si_{3,68}>гNa/гCl_{2,44}, что указывает на активное накопление кальция в растворе. В микрокомпонентном составе отмечаются высокие относительно подземных вод содержания (мг/дм³): V_{0,065}>Al_{0,037}>U_{0,0057}>As_{0,0035}>V_{0,0016}>Cu_{0,0010}>Ni_{0,0009}>Ti_{0,0008}>Pb_{0,00051}>Hg_{0,00002}. Среди поверхностных вод выделяется река Пашенка, для которой характерны максимальные высокие концентрации (мг/дм³) SO₄²⁻₁₀₅>Cl₄₉>Na_{35,93}>K_{3,3}. Химический тип меняется с HCO₃ Mg-Ca на Cl-SO₄-HCO₃ Mg-Na-Ca, что может быть связано с антропогенным влиянием. Значимых коэффициентов концентрации микрокомпонентов не выявлено (рис. 2, б). Сильной миграционной способностью в растворе обладают Sr и U; средней – Mn, P и Ba; поведение остальных химических элементов схоже с первой группой (рис. 2, в).

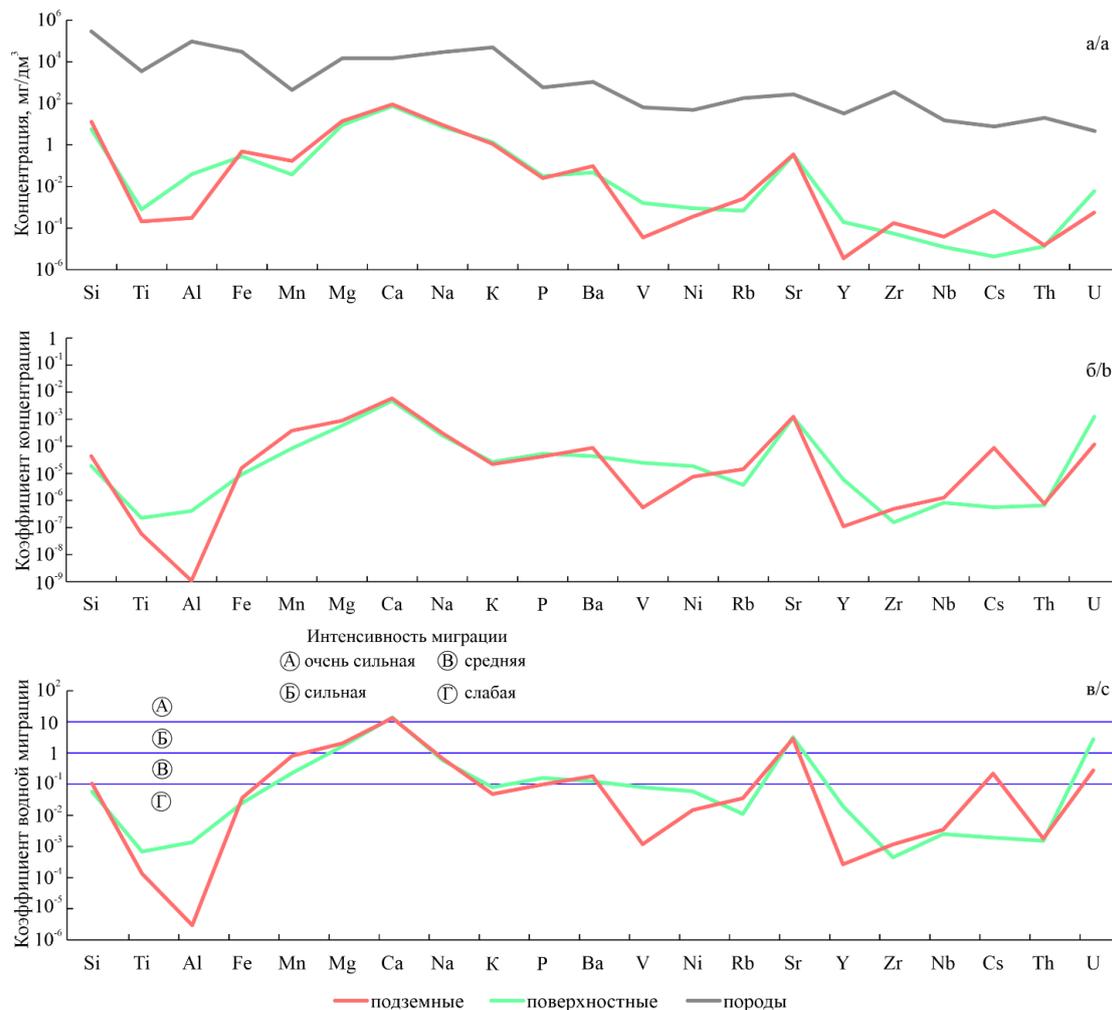


Рис. 2. Спектр распределения микрокомпонентов в водах и вмещающих горных породах проявления радоновых вод Седова Заимка (а), распределение коэффициентов концентраций (б), ряды миграции микрокомпонентов в природных водах (в)

Fig. 2. Spectrum of trace elements distribution of Sedova Zaimka occurrence (а), distribution of concentration factors (б), microelements migration series in natural waters (с)

Таблица 1. Химический состав природных вод проявления Седова Заимка
Table 1. Chemical composition of the natural waters of the Sedova Zaimka occurrence

№ пробы sample no	pH	Eh	O ₂	²²² Rn	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	M ⁺	γ	∑PЭ	Th	U	Th/U
		mB	мг/дм ³	Бк/дм ³	мг/дм ³ /mg/dm ³												
Поверхностные воды/Surface waters																	
121Rn	8,4	+88,8	9,64	1	287	11	2	86	7	6,7	1,1	408	0,000255	0,001230	8,08·10 ⁻⁶	2,07·10 ⁻³	0,0039
122Rn	8,3	+146,5	8,78	1	288	8	4	84	6	5,8	0,9	400	0,000437	0,002063	5,35·10 ⁻⁶	2,45·10 ⁻³	0,0022
123Rn	8,1	+144,4	9,50	–	213	9	2	56	7	7,8	0,9	296	0,000182	0,000665	–	1,48·10 ⁻³	–
124Rn	7,9	+112,9	7,80	–	207	7	2	61	6	0,2	0,9	285	0,000089	0,000264	2,35·10 ⁻⁶	9,23·10 ⁻⁴	0,0025
125Rn	8,6	+93,6	9,73	–	100	16	1	31	5	0,2	1,3	158	0,000372	0,001397	3,57·10 ⁻⁶	7,10·10 ⁻⁴	0,0050
127Rn	8,4	+252,2	9,91	–	211	9	2	63	8	0,1	1,0	298	0,000066	0,000200	–	1,65·10 ⁻³	–
128Rn	8,1	+166,4	8,35	15	204	7	2	62	7	0,1	1,4	289	0,000175	0,000586	–	3,10·10 ⁻⁴	–
129Rn	8,5	+147,1	9,60	–	226	9	2	71	6	0,1	1,1	319	0,000133	0,000532	–	9,40·10 ⁻⁴	–
130Rn	8,4	+144,7	9,64	–	242	8	2	66	7	7,0	1,0	337	0,000094	0,000353	3,98·10 ⁻⁶	1,09·10 ⁻³	0,0037
131Rn	8,1	+184,9	8,01	1	299	5	2	80	10	9,7	1,0	414	0,000071	0,000338	5,35·10 ⁻⁶	4,29·10 ⁻⁴	0,0125
132Rn	8,2	+194,4	7,60	–	358	17	5	94	17	10,9	1,6	513	0,000344	0,001821	1,14·10 ⁻³	1,73·10 ⁻³	0,0066
133Rn	8,3	+160,8	7,46	3	183	105	49	81	15	35,8	3,3	497	0,000058	0,000410	6,34·10 ⁻³	5,48·10 ⁻²	0,0012
Радоновые воды/Radon waters																	
126Rn	7,6	+10,0	2,99	150	259	16	3	72	12	0,3	0,7	364	0,000005	0,000008	6,02·10 ⁻⁶	5,93·10 ⁻⁴	0,0102
138Rn	7,6	–40,2	3,62	201	311	15	6	73	15	18,6	0,9	444	0,000005	0,000011	2,37·10 ⁻³	6,39·10 ⁻⁴	0,0371
139Rn	7,5	+28,4	5,24	13	349	34	9	110	12	7,3	1,6	532	0,000001	0,000019	–	3,91·10 ⁻⁴	–
6215	–	–	–	428	292	–	15	62	12	26,0	–	407	–	–	–	–	–
Подземные воды/Groundwaters																	
7584	–	–	–	–	281	12	4	72	12	8,0	–	389	–	–	–	–	–
6343	–	–	–	–	342	55	15	81	10	53,0	–	556	–	–	–	–	–
6859	–	–	–	–	427	–	12	80	17	45,0	–	581	–	–	–	–	–
6481	–	–	–	–	317	6	12	64	9	40,0	–	448	–	–	–	–	–
6333	–	–	–	–	366	16	12	88	14	26,0	–	522	–	–	–	–	–

Примечание: № пробы соответствует рис. 1, а; * – минерализация; «–» – нет данных.

Note: Sample number corresponds to Fig. 1, a; * – mineralization; «–» – no data.

Радионуклидный и редкоземельный состав природных вод

Результаты радиохимических исследований природных вод представляют большой интерес, так как природные радионуклиды из-за большого ионного радиуса являются весьма несовместимыми элементами и концентрируются в остаточном расплаве, в итоге большое их количество содержится в породах преимущественно кислого состава. Активность ²²²Rn в подземных водах варьирует в диапазоне от 13 до 428 Бк/дм³, что позволяет отнести их к классам от безрадоновых до умеренно радоновых (по классификации Н.И. Толстихина) [7].

Воды обогащены (мг/дм³): ²³⁸U (3,91·10⁻⁴–6,39·10⁻⁴), ²³²Th (6,02·10⁻⁶–2,37·10⁻⁵). ²³²Th/²³⁸U изменяется от 0,01 до 0,04, при среднем 0,02. Поверхностные воды отличаются более высокими концентрациями ²³⁸U (3,10·10⁻⁴–5,48·10⁻²) мг/дм³ и низкими ²³²Th (2,35·10⁻⁶–6,34·10⁻⁵) мг/дм³. ²³²Th/²³⁸U отношение в поверхностных водах варьирует в интервале от 0,0011 до 0,0125, при среднем 0,0047. Интересно отметить отрицательную корреляцию между Th/U отношением и геохимическими параметрами среды (рис. 3, а, б). Это вполне закономерная картина, так как по химическим свойствам уран хорошо мигрирует в окислительных, а торий в восстановительных условиях. Суммарная β-активность радоновых вод составляет 32 мБк/дм³. Уранизотопное отношение (γ) ²³⁴U/²³⁸U составляет 5,75 при активности изотопов урана (мБк/дм³): ²³⁴U (115±7), ²³⁸U (20±2), что указывает на неглубокую циркуляцию изученных вод. Активность изотопов радия в водах равна у ²²⁶Ra 70±7, а у ²²⁸Ra 51,8±3,9 мБк/дм³. Отношение ²²⁶Ra/²²⁸Ra в HCO₃Mg-Na-Ca радоновых водах составляет 1,35.

На присутствие в водах редкоземельных элементов (РЗЭ) указывает наличие в них иттрия, так как последний является химическим аналогом лантана. Это можно заметить на рис. 3, д, где показана положительная корреляция между иттрием и РЗЭ. Одной из главных причин изучения РЗЭ в водах является использование их в качестве чувствительных маркеров процессов взаимодействия в системе вода–порода. Так, воды сильно различаются по редкоземельному составу. Сумма РЗЭ в подземных водах составляет 8,23·10⁻⁶–1,86·10⁻⁵ мг/дм³, в поверхностных – 2,00·10⁻⁴–1,82·10⁻³ мг/дм³, что в среднем выше в 50 раз. В подземных водах сумма тяжелых РЗЭ ниже, чем легких, в среднем в семь раз, что указывает на присутствие во вмещающих породах минералов, концентрирующих легкие РЗЭ (полевые шпаты, биотит). Обратная же картина наблюдается у поверхностных вод, где тяжелых РЗЭ больше легких практически в семь раз, это может быть обусловлено высокими значениями pH. Наблюдается положительная корреляция суммы РЗЭ с геохимическими параметрами среды, такими как Eh и pH. Такая зависимость может указывать на существенную роль в питании речных вод подземными.

Изотопия O, H и C_{org} природных вод

Данные о составе стабильных изотопов H, O и C_{org} в водах п. Седова Заимка представлены в табл. 2 и на рис. 4. Все изученные воды имеют слабощелочную среду (значения pH варьируют от 7,6 до 8,5), величина общей минерализации изменяется в довольно широком диапазоне: от 158 мг/дм³ в водах р. Обь до 513 мг/дм³ в водах р. Большой Барлак. Остальные

изученные объекты имеют промежуточные значения величины общей минерализации, изменяющейся от 300 до 400 мг/дм³. Главными анионами в составе изученных вод выступают гидрокарбонат- и сульфат-ионы, остальные (Cl⁻, PO₄³⁺ и др.) – в подчиненном количестве (рис. 1, б). Мольные соотношения SO₄²⁻/HCO₃⁻ в изученных водах не превышают 9×10⁻². Суммарное содержание (Dissolved Inorganic Carbon – DIC) в водах, определенное как сумма мольных концен-

траций CO₂, HCO₃⁻ и CO₃²⁻, согласуется с величиной общей минерализации: максимальное значение характерно для вод р. Большой Барлак (7,3 ммоль/дм³), минимальное – для вод р. Обь (2,2 ммоль/дм³), при среднем содержании в 4–6 ммоль/дм³. Изотопный состав кислорода и водорода вод находится в довольно узком интервале значений: от –126,3 до –111,0 ‰ для δD и от –16,6 до –14,1 ‰ для δ¹⁸O. Водорастворенная углекислота (DIC) имеет значения δ¹³C_{DIC} от –13,6 до –5,2 ‰.

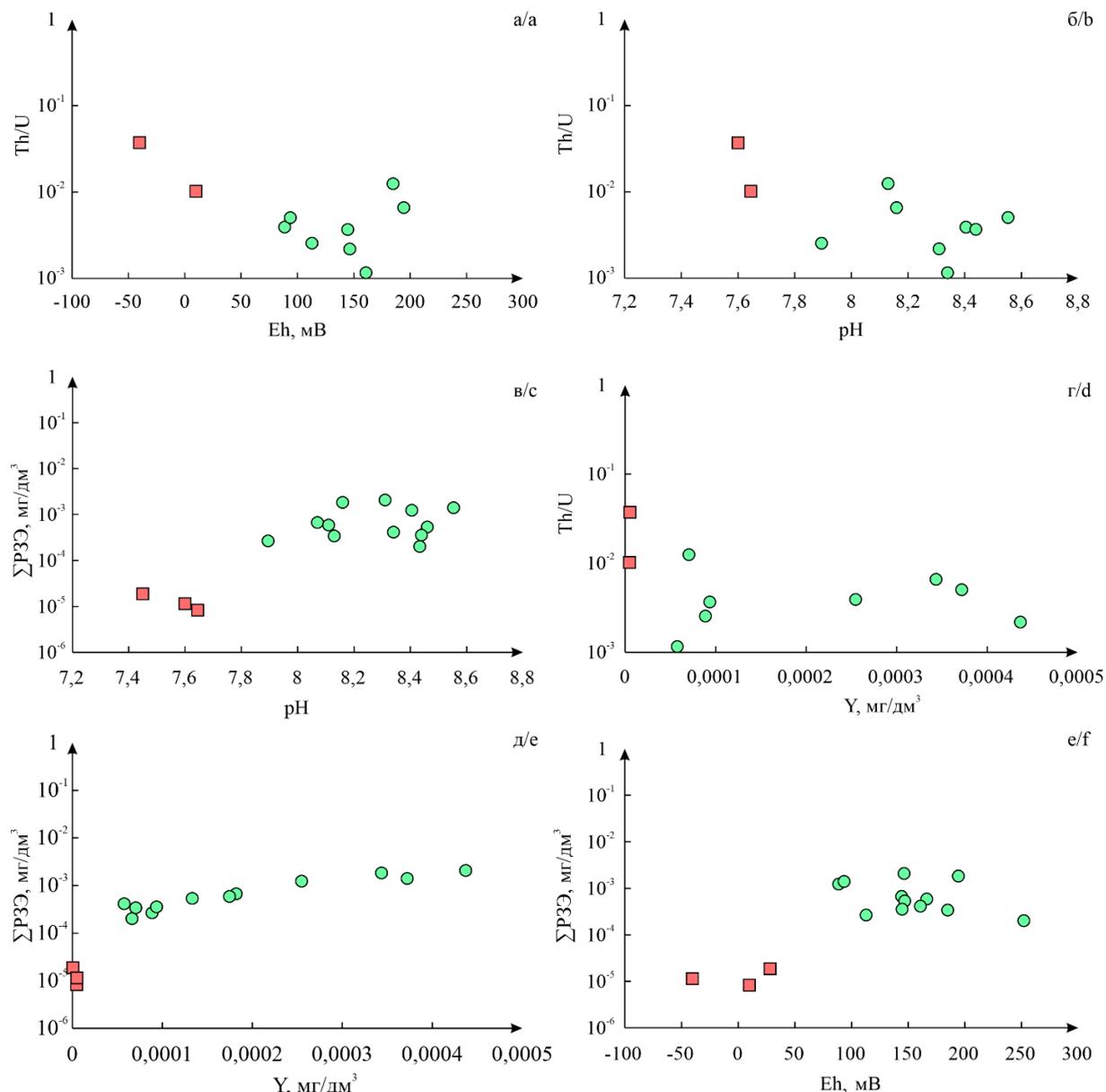


Рис. 3. Зависимость Th/U отношения, Y и ΣPЗЭ от геохимических параметров среды природных вод. Условные обозначения – на рис. 1, б

Fig. 3. Dependence of the Th/U ratio, Y and ΣREE on the geochemical parameters of the environment of natural waters. For designations, see Fig. 1

На рис. 4, а представлены значения δD и δ¹⁸O для поверхностных и подземных (радоновых) вод п. Седова Заимка, также приведены тренды глобальной линии метеорных вод (GMWL) [35] и локальных линий метеорных вод, основанных на данных международной базы Wiser (LMWL Wiser) [36] и собственных

исследованиях (LMWL 2020) [24]. Большинство полученных проб хорошо ложатся на перечисленные линии метеорных вод. Отметим, что наиболее корректно изученные воды описывает локальная линия LMWL 2020, полученная авторами [24]. Результаты изотопно-геохимических исследований указывают на

метеорно-инфильтрационное происхождение радоновых вод. Ряд точек отклоняется от линий метеорных вод вправо. Для поверхностных вод это отклонение обусловлено их испарением [37], которое может быть описано локальной линией испарения $\delta D=4,8 \times \delta^{18}O-41,3$, достаточно близкой к указанной в работе [24]: $\delta D=5,2 \times \delta^{18}O-37,7$. В наибольшей степени эффект испарения проявляется для вод небольшой реки Пашенка (обр. 133Rn), для более крупных водоемов он не существенен.

Таблица 2. Изотопный состав H, O и DIC в водах п. Седова Заимка

Table 2. Isotopic composition of H, O, and DIC in the waters of Sedova Zaimka

№ пробы sample no	$\delta^{13}C_{VPDB}$	δD_{VSMOW}	$\delta^{18}O_{VSMOW}$	sum DIC, ммоль/дм ³ mmol/dm ³	SO ₄ ²⁻ HCO ₃ ⁻
	‰				
121Rn	-10,2	-117,8	-16,1	5,94	0,020
122Rn	-12,0	-117,3	-15,7	5,90	0,014
123Rn	-13,1	-117,1	-15,9	4,43	0,022
124Rn	-13,6	-113,6	-15,4	4,36	0,017
125Rn	-8,3	-123,3	-16,6	2,20	0,087
127Rn	-13,6	-119,2	-16,2	4,41	0,023
128Rn	-13,3	-116,2	-15,7	4,30	0,019
129Rn	-12,9	-119,8	-16,3	4,71	0,021
130Rn	-12,7	-118,9	-16,4	5,02	0,018
131Rn	-10,4	-116,8	-16,0	6,15	0,010
132Rn	-9,0	-121,0	-16,6	7,34	0,024
133Rn	-5,2	-111,0	-14,1	3,86	0,305
126Rn	-9,9	-126,3	-16,3	5,42	0,033
138Rn	-9,7	-121,1	-16,6	6,36	0,026
139Rn	-6,9	-122,4	-16,8	7,22	0,052

Отдельно выделяются точки, характеризующие изотопный состав вод, отобранных из скважины глубиной 110 м в п. Седова Заимка (обр. 126Rn: $\delta D=-126,3$ ‰; $\delta^{18}O=-16,3$ ‰) и р. Обь (обр. 125Rn: $\delta D=-123,3$ ‰; $\delta^{18}O=-16,6$ ‰). Эти воды имеют наиболее легкий изотопный состав кислорода и водорода, что может свидетельствовать о смещении акцента питания подземных вод скважины к осадкам холодного периода года [24, 37]. Второе заключение, вытекающее из полученных данных, – это активное участие подземных вод в питании р. Оби на данном участке, что можно увидеть из прямой смешения, представленной на рисунке стрелкой, соединяющей изотопный состав вод обр. 126Rn, р. Обь в п. Седова Заимка и р. Обь в Заельцовском районе г. Новосибирска (согласно данным работы [23], $\delta D=-121,4$ ‰ и $\delta^{18}O=-16,4$ ‰).

Для пробы 126Rn наблюдается существенный кислородный сдвиг (+0,7 ‰ относительно GMWL, или +0,9 ‰ относительно LMWL 2020). Наиболее вероятным объяснением этого факта представляется изотопный обмен кислородом вод с окружающими изотопно-тяжелыми породами питающего водоносного горизонта [23, 38]. Отметим, что для других подземных вод (образцы 138 и 139 Rn) такого эффекта не наблюдается, что, по-видимому, обусловлено отсутствием пород, способных к изотопному обмену кислородом, в контакте с водами этих скважин. При этом насыщенность вод радоном для глубоких скважин закономерно увеличивается: 150 и 201 Бк/дм³ для обр. 126 и 138 против 14 Бк/дм³ для обр. 139.

Интересно также сравнить изученные в настоящей работе радоновые воды с другими проявлениями, ранее исследованными авторами: Инские источники [23] и Новобибеевское [24]. Большинство исследованных в настоящей работе вод поверхностные. Их изотопный состав довольно близок к таковому для поверхностных вод вблизи Инских источников ($\delta D \sim -120$ ‰; $\delta^{18}O \sim -16$ ‰) и водам р. Ояш ($\delta D = -119$ ‰; $\delta^{18}O = -15,2$ ‰). При этом перемещение с севера Новосибирской области на юг приводит к постепенному обеднению вод тяжелыми изотопами, что также было продемонстрировано в работе [39]. Радоновые воды Инских источников ($\delta D \sim -127$ ‰; $\delta^{18}O \sim -17$ ‰), Новобибеевского проявления ($\delta D \sim -127$ ‰; $\delta^{18}O \sim -17$ ‰) и Седовой Заимки ($\delta D = -126,3$ ‰; $\delta^{18}O = -16,3$ ‰) имеют почти идентичный изотопный состав, несмотря на достаточно большую территориальную отдаленность этих объектов. На текущий момент довольно сложно однозначно указать причину такого сходства, но, вероятно, оно указывает на очень близкие условия формирования растворителя таких вод (то есть самой воды), поскольку сомнительно предполагать для них питание из одного водоносного горизонта.

Исследованные воды имеют неширокое распределение изотопного состава DIC (от -13,6 до -5,2 ‰). Такие значения характерны для смешанного карбонат-силикатного выветривания пород с участием биогенной водорастворенной углекислоты [24, 39]. Этот тезис также подтверждает и содержание DIC – от 2,2 до 7,3 ммоль/л, что существенно превышает естественную концентрацию углекислоты в водах (0,01–0,08 ммоль/дм³) [39–41] при исключительном питании атмосферной углекислотой. С увеличением содержания DIC в водах значения $\delta^{13}C$ становятся в целом все более насыщенными изотопом ¹³C (исключения составляют реки Пашенка и Обь) (рис. 4, б). Это может являться следствием постепенного насыщения вод тяжелой диффузионной углекислотой, наследующей изотопный состав атмосферного CO₂ [23, 40], либо протеканием процессов выветривания изотопно-тяжелых карбонатных пород с увеличением содержания углекислоты в водах. Так, авторы работы [23] указывают, что изотопный состав карбонатного материала в водовмещающих породах Инских источников $\delta^{13}C \sim -2,9$ ‰.

Интересно отметить различие в содержании DIC в исследованных водах. Важную роль, по-видимому, играют такие факторы, как протяженность водного пути, количество притоков и площадь водосбора. В частности, из полученных данных видно, что для мелких рек Шатуниха, Ключевая, Пашенка, Безымянная и Смородинка (рис. 4, б), имеющих минимальные из представленных рек площади водосбора и протяженности, содержание DIC составляет от 4 до 5 ммоль/дм³. Для большей р. Биыха концентрация DIC уже приближается к 6 ммоль/дм³, а для наибольшей из притоков Оби реки Барлак (включающей Малый и Большой Барлак) содержание углекислоты максимальное и составляет 6–7 ммоль/дм³. При этом следует отметить, что наименьшая концентрация DIC характерна для вод р. Обь, что, по-видимому,

обусловлено большим объемом ее водного потока в сравнении с притоками, и вероятным участием в ее питании подземных вод с низким содержанием уг-

лекислоты. Изучение этого вопроса требует дальнейших исследований и на текущий момент носит характер заметки.

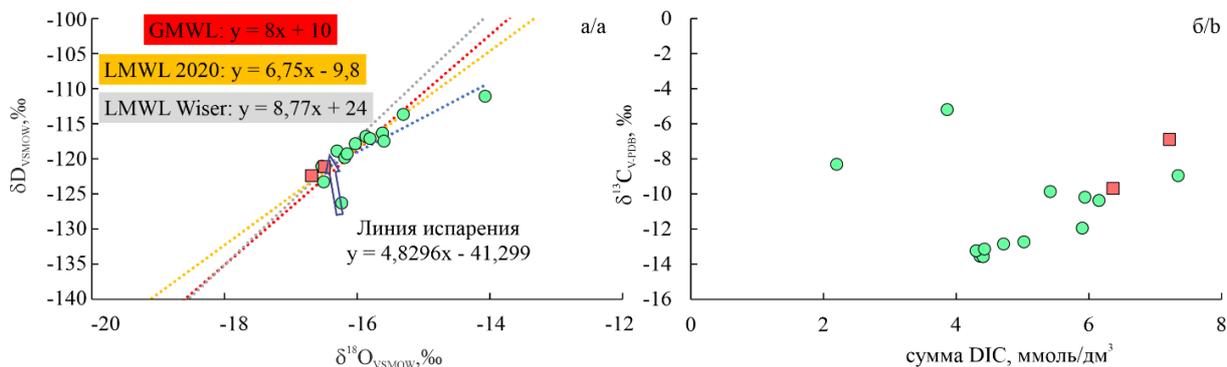


Рис. 4. Изотопный состав кислорода и водорода изученных вод относительно GMWL [35] и локальных линий метеорных вод [36] (а) зависимость изотопного состава углерода от концентрации DIC в водах проявления Седова Заимка (б). Условные обозначения – на рис. 1, б

Рис. 4. Isotope composition of oxygen and hydrogen in the studied waters with respect to GMWL [35] and local lines of meteoric waters [36] (a); the isotope composition of carbon depending on the concentration of DIC in waters (b). For designations, see Fig. 1

Выводы

1. Открыто проявление радоновых вод Седова Заимка. Подземные воды отличаются HCO_3^- Mg-Na-Ca состав с минерализации 364–581 мг/дм³ и концентрацией Si 4,34–30,84 мг/дм³. Характеризуются как восстановительной (Eh –40,2 мВ), так и окислительной обстановкой (Eh +28,4 мВ), pH 7,5–7,6 и $\text{O}_{2\text{раств.}}$ 2,99–5,24 мг/дм³. Главной ролью в формировании радоновых вод на изучаемой территории является взаимодействие в системе вода–порода, что подтверждается геохимическими коэффициентами $(\text{Ca}/\text{Na}_{77,17} > \text{Si}/\text{Na}_{15,34} > \text{Ca}/\text{Si}_{11,42} > \text{Ca}/\text{Mg}_{6,63} > \text{SO}_4/\text{Cl}_{4,02} > \text{rNa}/\text{rCl}_{1,12} > \text{Mg}/\text{Si}_{1,48} > \text{Na}/\text{Si}_{0,92})$ и высокими содержаниями в подземных водах Fe, Mn, Zn, W. А также повышенной миграционной способностью в растворе Sr, Si, Mn, Ba, Cs и U.
2. Изученные воды относятся к классам безрадоновых и умеренно радоновых (^{222}Rn 13–428 Бк/дм³). Воды обогащены (мг/дм³): ^{238}U от $3,91 \cdot 10^{-4}$ до $6,39 \cdot 10^{-4}$, ^{232}Th от $6,02 \cdot 10^{-6}$ до $2,37 \cdot 10^{-5}$. Уранизотопное отношение (γ) $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ составляет 5,75 при активности изотопов урана (мБк/дм³): ^{234}U (115±7), ^{238}U (20±2), что указывает на неглубокую циркуляцию изученных вод. Сумма тяжелых редкоземельных элементов в подземных водах составляет $3,75 \cdot 10^{-7}$ – $3,27 \cdot 10^{-6}$ мг/дм³, а легких $4,96 \cdot 10^{-6}$ – $1,82 \cdot 10^{-5}$, что указывает на присутствие в системе вода–порода минералов-концентраторов ЛРЗЭ. Выявлена положительная корреляция сум-

- мы РЗЭ от Eh и pH, что может указывать на существенную роль в питании речных вод подземными.
3. Изотопный состав радоновых вод (от –126,3 до –121,1 ‰ для δD и от –16,8 до –16,3 ‰ для $\delta^{18}\text{O}$) указывает на их метеорно-инфильтрационное происхождение. Сравнительный анализ изотопного состава радоновых вод с проявлениями Инские источники и Новобибеевское указывает на близкие условия их формирования.
4. Исследованные воды имеют неширокое распределение изотопного состава DIC (от –13,6 до –8,3 ‰). Такие значения характерны для смешанного карбонат-силикатного выветривания пород с участием биогенной водорастворенной углекислоты. С увеличением содержания DIC в водах значения $\delta^{13}\text{C}$ становятся в целом все более насыщенными изотопом ^{13}C , что обусловлено более интенсивным выветриванием карбонатного материала водами, а также большей составляющей диффузионной почвенной углекислоты в составе DIC. Содержание DIC (от 2,2 до 7,3 ммоль/дм³) в изученных водах определяется протяженностью рек, площадями их водосбора.

Полевые и аналитические работы по изучению химического состава природных вод выполнены при финансовой поддержке проектов Министерства науки и высшего образования РФ №№ FWZZ-2022-0014, FSWW-0022-2020, аналитические работы по исследованию геохимических особенностей водовмещающих горных пород и изотопного состава водорода, кислорода вод и DIC – при поддержке проекта № 22-17-20029 Российского научного фонда и Правительства Новосибирской области.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Долгушин А.П., Царук И.И. Урановорудный потенциал Центрально-Сибирского региона // Разведка и охрана недр. – 2015. – № 10. – С. 28–34.
2. Царук И.И., Дундуков Н.Н. Основные вехи создания минерально-сырьевой базы урана России и Ближнего Зарубежья // Разведка и охрана недр. – 2015. – № 10. – С. 3–17.

3. Уран российских недр / Г.А. Машковцев, А.К. Константинов, А.К. Мигута, М.В. Шумилин, В.Н. Щеточкин. – М.: ВИМС, 2010. – 850 с.
4. Геологическое строение и полезные ископаемые Западной Сибири. Т. II. Полезные ископаемые / Ю.Н. Вараксин, В.Г. Свиридов, Н.А. Росляков, А.Т. Афанасьев, Г.А. Вавилихин, И.П. Васильев, В.И. Виниченко, А.Н. Леонов, А.И. Марус, Л.С. Михантьева, Г.В. Нестеренко, Г.Л. Самсонов,

- З.Я. Сердюк. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, НИЦ ОИГТМ, 1998. – 254 с.
5. Вериго Е.К., Быкова В.В., Гусев В.К. Заельцовское месторождение радоновых вод (Новосибирское Приобье) // Новые данные по геологии и полезным ископаемым Западной Сибири. – 1979. – Т. 14. – С. 47–51.
 6. Гусев В.К., Вериго Е.К. Радоновые воды Колывань-Томской складчатой зоны, их использование и охрана. Изменение природных условий под влиянием деятельности человека. – Новосибирск: Изд-во «Наука», Сибирское отделение, 1984. – С. 99–107.
 7. Посохов Е.В., Толстихин Н.И. Минеральные воды (лечебные, промышленные, энергетические). – М.: Изд-во «Недра», 1977. – 240 с.
 8. Росляков Н.А., Жмодик С.М., Пахомов В.Г. Естественные радионуклиды в геологической среде Новосибирской области // Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека: Материалы IV Международной конференции. – Томск, 4–8 июня 2013. – Томск: Томский политехнический университет, 2013. – С. 461–464.
 9. Groundwater chemistry and radon-222 distribution in Jerba Island, Tunisia / F. Telahigue, B. Agoubi, F. Souid, A. Kharroubi // Journal of Environmental Radioactivity. – 2018. – V. 182. – P. 74–84.
 10. Sherif M.I., Sturchioa N.C. Radionuclide geochemistry of groundwater in the Eastern Desert, Egypt // Applied Geochemistry. – 2018. – V. 93. – P. 69–80.
 11. Radon in the groundwater in the Amman-Zarqa Basin and related environments in Jordan / P. Bhattacharya, M.M. Abu-Khadra, A.T. Shawaqfeh, Z. Naddaf, J.P. Maity // Groundwater for Sustainable Development. – 2018. – V. 7. – P. 73–81.
 12. Amiri V., Nakhaei M., Lak R. Using radon-222 and radium-226 isotopes to deduce the functioning of a coastal aquifer adjacent to a hypersaline lake in NW Iran // Journal of Asian Earth Sciences. – 2017. – V. 147. – P. 128–147.
 13. Radiological studies in the hot spring region of Mahallat, central Iran / M. Beitollahi, M. Ghiassi-Nejad, A. Esmaeli, R. Dunker // Radiation Protection Dosimetry. – 2007. – V. 123 (4). – P. 505–508.
 14. Correlations between radium and radon occurrence and hydrogeochemical features for various geothermal aquifers in northwestern Romania / C.A. Roba, D. Nita, C. Cosma, V. Codrea, S. Olah // Geothermics. – 2012. – V. 42. – P. 32–46.
 15. Contribution of 222Rn bearing water to indoor radon and indoor air quality assessment in hot spring hotels of Guangdong, China / G. Song, X. Wang, D. Chen, Y. Chen // Journal of Environmental Radioactivity. – 2011. – V. 102 (4). – P. 400–406.
 16. Annual effective dose assessment of radon in drinking water from abandoned tin and Cassiterite mining site in Oyun, Kwara State, Nigeria / M.M. Orosun, B.T. Ajibola, E.O. Ehinlafa, K.A. Issah, N.B. Salawu, D.S. Ishaya, K.K. Ochommadu, D.A. Adewuyi // Pollution. – 2022. – V. 8. – Iss. 1. – P. 181–192.
 17. Rahimi M., Asadi M.A.A., Jabari K.L. Radon concentration in groundwater, its relation with geological structure and some physicochemical parameters of Zarand in Iran // Applied Radiation and Isotopes. – 2022. – V. 185. – 110223.
 18. Murgulet D., Lopez C.V., Douglas A.R. Radioactive and stable isotopes reveal variations in nearshore submarine groundwater discharge composition and magnitude across low inflow northwestern Gulf of Mexico estuaries // Science of the Total Environment. – 2022. – V. 8231. – № 153814.
 19. Küçükönder E., Gümür S. Radon gas measurement in water samples in Kahramanmaraş province of Turkey // Water, Air, and Soil Pollution. – 2022. – V. 233. – Iss. 6. – № 175.
 20. Haroon H., Muhammad S. Spatial distribution of radon concentrations in groundwater and annual exposure doses in Mirpur District Pakistan // Groundwater for Sustainable Development. – 2022. – V. 17. – № 100734.
 21. Новиков Д.А., Сухорукова А.Ф., Корнеева Т.В. Гидрогеология и гидрогеохимия Заельцовско-Мочищенского проявления радоновых вод (юг Западной Сибири) // Геодинамика и тектонофизика. – 2018. – Т. 9 – № 4. – С. 1255–1274.
 22. Hydrogeological conditions and hydrogeochemistry of radon waters in the Zaeltsovsky-Mochishche zone of Novosibirsk, Russia / D.A. Novikov, F.F. Dultsev, R. Kamenova-Totzeva, T.V. Korneeva // Environmental Earth Sciences. – 2021. – V. 80. – № 216.
 23. Изотопно-геохимические особенности проявления слаборадоновых вод «Иньские источники» (юг Западной Сибири) / Д.А. Новиков, Ю.Г. Копылова, Л.Г. Вакуленко, А.Ф. Сухорукова, А.Н. Пыряев, А.А. Максимова, Ф.Ф. Дульцев, А.В. Черных // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2021. – Т. 332. – № 3. – С. 135–145.
 24. Первые результаты комплексных изотопно-гидрогеохимических исследований Новобибеевского проявления радоновых вод / Д.А. Новиков, Ф.Ф. Дульцев, А.А. Максимова, А.Н. Пыряев, А.Н. Фәге, А.А. Хвашевская, А.С. Деркачев, А.В. Черных // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2022. – Т. 333. – № 1. – С. 57–72.
 25. Гидрогеология и гидрогеохимия месторождения радоновых вод «Каменское» (г. Новосибирск) / Д.А. Новиков, А.Ф. Сухорукова, Т.В. Корнеева, Р.М. Каменова-Тоцева, А.А. Максимова, А.С. Деркачев, Ф.Ф. Дульцев, А.В. Черных // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2021. – Т. 332. – № 4. – С. 192–208.
 26. Monitoring of radionuclides in the natural waters of Novosibirsk, Russia / D.A. Novikov, F.F. Dultsev, A.F. Sukhorukova, A.A. Maksimova, A.V. Chernykh, A.S. Derkachyov // Groundwater for Sustainable Development. – 2021. – V. 15. – P. 1–8.
 27. Epstein S., Mayeda T. Variation of O 18 content of waters from natural sources // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1953. – V. 4 (5). – P. 213–224.
 28. Nelson S.T. A simple, practical methodology for routine VSMOW/SLAP normalization of water samples analysed by continuous flow methods // Rapid Communications in Mass Spectrometry. – 2000. – V. 4. – P. 1044–1046.
 29. Carbon isotope signature of dissolved inorganic carbon (DIC) in precipitation and atmospheric CO₂ / M. Górka, P.E. Sauer, D. Lewicka-Szczepak, M.-O. Jedrysek // Environmental Pollution. – 2011. – V. 159. – P. 294–301.
 30. Correction algorithm for online continuous flow $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ carbonate and cellulose stable isotope analyses / M.N. Evans, K.J. Selmer, B.T. Breeden III, A.S. Lopatka, R.E. Plummer // Geochem. Geophys. Geosyst. – 2016. – V.17. – P. 3580–3588.
 31. International Atomic Energy Agency. URL: <https://nucleus.iaea.org/sites/ReferenceMaterials/Pages/Stable-Isotopes.aspx> (дата обращения: 15.05.2022).
 32. Перельман А.И. Геохимия ландшафта. изд. 2-е. – М.: Высшая школа, 1975. – 342 с.
 33. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:1 000 000 (третье поколение). Серия Алтае-Саянская. Лист N-44 – Новосибирск. Объяснительная записка / Г.А. Бабин, А.И. Черных, А.Г. Головина, С.В. Жигалов, С.С. Долгушин, Е.В. Ветров, Т.В. Кораблева, Н.А. Бодина, Н.А. Светлова, Г.С. Федосеев, А.П. Хилько, В.А. Епифанов, Ю.И. Лоскутов, И.Ю. Лоскутов, М.В. Михаревич, Е.А. Пихутин. – СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 2015. – 392 с.
 34. Геологическая карта СССР. Первое поколение. Кузундинско-Барабинская серия, масштаб: 1:200000 / под ред. С.Б. Шацкого. – Новосибирск: Новосибирское территориальное геологическое управление, 1970.
 35. Craig H. Isotopic variations in meteoric waters // Science. – 1961. – V. 133. – P. 1702–1703.
 36. IAEA Nucleus for Nuclear Knowledge and Information. URL: <https://nucleus.iaea.org/wiser/index.aspx> (дата обращения: 15.05.2022).
 37. Ферронский В.И., Поляков В.А. Изотопия гидросферы земли. – М.: Изд-во «Научный мир», 2009. – 632 с.
 38. Aydin H., Karakuş H., Mutlu H. Hydrogeochemistry of geothermal waters in eastern Turkey: Geochemical and isotopic constraints on water-rock interaction // Journal of Volcanology and Geothermal Research. – 2020. – V. 390. – Article no. 106708.
 39. Изотопный состав (H, O и C) природных вод Новосибирской городской агломерации / Д.А. Новиков, А.Н. Пыряев, Ф.Ф. Дульцев, А.В. Черных, А.Ф. Сухорукова, А.С. Деркачев, А.А. Максимова // Интерэкспо ГЕО-Сибирь – Недропользование. Горное дело. Направления и технологии поиска, разведки и разработки месторождений полезных ископаемых. Экономика. Геоэкология: Материалы XVII международной научной конференции. – Новосибирск, 19–21 мая 2021. – Новосибирск: ИНГТ СО РАН, 2021. – Т. 2. – № 1. – С. 149–159.

40. Das A., Krishnaswami S., Bhattacharya S.K. Carbon isotope ratio of dissolved inorganic carbon (DIC) in rivers draining the Deccan Traps, India: sources of DIC and their magnitudes // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2005. – V. 236. – P. 419–429.
41. Первые изотопно-гидрогеохимические данные по природным водам юго-восточного склона кряжа Чекановского / Д.А. Новиков, А.А. Максимова, А.Н. Пыряев, П.А. Ян // *Известия*

Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2020. – Т. 331. – № 11. – С. 157–167.

Поступила 10.06.2022 г.
Прошла рецензирование 06.07.2022 г.

Информация об авторах

Новиков Д.А., кандидат геолого-минералогических наук, заведующий лабораторией гидрогеологии осадочных бассейнов Сибири Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН; доцент кафедры геологии месторождений нефти и газа и кафедры общей и региональной геологии Новосибирского национального исследовательского государственного университета.

Пыряев А.Н., кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории изотопно-аналитической геохимии Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН; ассистент кафедры химической и биологической физики Новосибирского национального исследовательского государственного университета.

Максимова А.А., инженер лаборатории гидрогеологии осадочных бассейнов Сибири Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН; ассистент кафедры минералогии и геохимии Новосибирского национального исследовательского университета.

Сухорукова А.Ф., кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник лаборатории гидрогеологии осадочных бассейнов Сибири Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН; доцент кафедры общей и региональной геологии Новосибирского национального исследовательского государственного университета.

Дульцев Ф.Ф., научный сотрудник лаборатории гидрогеологии осадочных бассейнов Сибири Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН.

Деркачев А.С., студент, Новосибирский национальный исследовательский государственный университет.

Черных А.В., научный сотрудник лаборатории гидрогеологии осадочных бассейнов Сибири Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН.

Хващевская А.А., кандидат геолого-минералогических наук, доцент, заведующая проблемной научно-исследовательской лабораторией гидрогеохимии, доцент отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

UDC 551.464.3 (1-924.71)

DISCOVERY OF LOW-RADON WATERS – SEDOVA ZAIMKA

Dmitry A. Novikov^{1,2},
NovikovDA@ipgg.sbras.ru

Aleksandr N. Pyrayev^{3,2},
pyrayev@igm.nsc.ru

Anastasia A. Maksimova^{2,1},
rock.nastaya64@gmail.com

Anna F. Sukhorukova^{1,2},
SukhorukovaAF@ipgg.sbras.ru

Fedor F. Dultsev¹,
DultsevFF@ipgg.sbras.ru

Anton S. Derkachev²,
a.derkachev@g.nsu.ru

Anatoliy V. Chernykh¹,
ChernykhAV@ipgg.sbras.ru

Albina A. Khvachshevskaya⁴,
unpc_voda@mail.ru

¹ Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS,
3/6, Koptuyug avenue, Novosibirsk, 630090, Russia.

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

³ Institute of Geology and Mineralogy SB RAS,
3, Koptuyug avenue, Novosibirsk, 630090, Russia.

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

Relevance of the investigation is in obtaining actual isotope-geochemical data on natural waters and water-bearing rocks in the Sedova Zaimka, an occurrence of radon waters.

Objective: to study the features of chemical composition of natural waters and water-bearing rocks, and to obtain the first data on the activity of ²²²Rn and on the isotope composition: δD, δ¹⁸O, δ¹³C, ²³⁴U, ²³⁸U, ²²⁶Ra and ²²⁸Ra.

Methods. Laboratory studies of the chemical composition by means of titration, ion chromatography, mass spectrometry with inductively coupled plasma were carried out at the Research Laboratory of Hydrogeochemistry at the School of Earth Sciences and Engineering of the Tomsk Polytechnic University. Determination of the set of parameters δD, δ¹⁸O, δ¹³C_{DIC} in waters and dissolved inorganic carbon was carried out at the Shared Equipment Center of the IGM SB RAS with the help of Isotope Ratio Mass Spectrometer FinniganTM MAT 253, equipped with sample preparation attachments H/Device (to determine δD) and GasBench II (to determine δ¹⁸O and δ¹³C_{DIC}). ²²²Rn concentration in waters was determined using the Alfarad Plyus instrument in the Laboratory of Hydrogeology of Sedimentary Basins of Siberia at the IPGG SB RAS. The data on the total β-activity of waters, as well as on the activities of ²³⁴U, ²³⁸U, ²²⁶Ra and ²²⁸Ra, were obtained after preliminary radiochemical sample preparation using an alpha spectrometer ALPHA-ENSEMBLE-8 (Ametek, ORTEC, USA); gamma-spectrometric system arranged on the basis of well coaxial HPGe semiconductor detector with low-background cryostat EGPC 192-P21/SHF 00-30A-CLF-FA (EURISYS MEASURES, France) and alpha-beta radiometer UMF-2000 with a silicon detector (Doza, Russia) to measure low activities. Data separation into homogeneous geochemical sets was performed with the help of Ca/Na, Ca/Mg, Ca/Si, Mg/Si, Na/Si coefficients. To determine the extent of element concentrating in natural waters, the coefficients of concentration $K_k = \frac{m_x}{n_x}$ and water migration (according to A. I. Perelman) $Kx_1 = \frac{m_x \cdot 100}{a \cdot n_x}$ were calculated.

Results. Radon water occurrence at Sedova Zaimka was discovered, and isotope-geochemical investigation was carried out. Radon waters (with ²²²Rn activity up to 428 Bq/dm³) are mainly characterized by HCO₃ Mg-Na-Ca composition with TDS 158 to 581 mg/dm³ and silicon content 4,34 to 30,84 mg/dm³. The geochemical parameters of the environment vary from reductive to oxidative settings with Eh from –40,2 to +28,4 mV; pH from 7,5 to 7,6 and O₂dissolved from 2,99 to 5,24 mg/dm³. Geochemical coefficients are equal to: Ca/Na 77,17; Ca/Mg 6,63; Ca/Si 11,42; Mg/Si 1,48; Na/Si 0,92; Si/Na 15,34; rNa/rCl 2,12; SO₄/Cl 4,02, which is a regular indication of the formation of radon water composition in the embedding rocks of mainly aluminosilicate composition. Among trace components, the highest average content is characteristic of (mg/dm³): Si=17,77; Fe=1,18; Mn=0,16; Zn=0,020 and W=0,0036. No significant coefficients of component concentrations were revealed. Strong migration ability in solution is exhibited by Sr, medium – by Si, Mn, Ba, Cs and U. The total β-activity of the waters is 32 mBq/dm³. The concentrations of natural radionuclides vary (mg/dm³): ²³⁸U from 3,91·10⁻⁴ to 6,39·10⁻⁴; ²³²Th from 6,02·10⁻⁶ to 2,37·10⁻⁵ and ²²⁶Ra from 6,66·10⁻¹¹ to 1,09·10⁻¹⁰. The ²³²Th/²³⁸U ratio in the waters varies from 1,02·10⁻² to 3,71·10⁻², which is a consequence of the oxidative geochemical setting, in which thorium does not migrate. The uranium isotope ratio (γ) ²³⁴U/²³⁸U is 5,75, with the activity of uranium isotopes (mBq/dm³): ²³⁴U (115±7), ²³⁸U (20±2), which points to not very deep circulation of the studied waters. The activity of radium isotopes in the waters is 70±7 mBq/dm³ for ²²⁶Ra and 51,8±3,9 mBq/dm³ for ²²⁸Ra. The ²²⁶Ra/²²⁸Ra ratio in HCO₃ Mg-Na-Ca radon waters is equal to 1,35. The isotope composition of radon waters (from –126,3 to –121,1 ‰ for δD and from –16,8 to –16,3 ‰ for δ¹⁸O) points to their meteoric infiltration origin. The isotope composition of carbon δ¹³C_{DIC} points to the biogenic origin of carbon dioxide and its participation in carbonate-silicate weathering of the rocks.

Key words:

Radon waters, stable isotopes, radionuclides, water genesis, granites, new radon water occurrence Sedova Zaimka, West Siberia.

Field and analytical work on the study of the chemical composition of natural waters was carried out with the financial support of projects of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation no. FWZZ-2022-0014, FSWW-0022-2020, analytical work on the study of the geochemical features of water-bearing rocks and the isotopic composition of hydrogen, oxygen of water and DIC – with the support of the project No. 22-17-20029 of the Russian Science Foundation and the Government of the Novosibirsk Region.

REFERENCES

- Dolgushin A.P., Tsaruk I.I. Uranium ore potential of the Central Siberian region. *Exploration and protection of mineral resources*, 2015, no. 10, pp. 28–34. In Rus.
- Tsaruk I.I., Dundukov N.N. The main milestones of creating the mineral resource base of uranium in Russia and the Near Abroad. *Exploration and protection of mineral resources*, 2015, no. 10, pp. 3–17. In Rus.
- Mashkovtsev G.A., Konstantinov A.K., Miguta A.K., Shumilin M.V., Shchetochkin V.N. *Uran rossiysskikh nedr* [Uranium of Russian subsurface]. Moscow, VIMS Publ., 2010. 850 p.
- Varaksin Yu.N., Sviridov V.G., Roslyakov N.A., Afanasiev A.T., Vavilikhin G.A., Vasiliev I.P., Vinichenko V.I., Leonov A.N., Marus A.I., Mikhanteyeva L.S., Nesterenko G.V., Samsonov G.L., Serdyuk Z.Ya. *Geologicheskoe stroenie i poleznye iskopyayemye Zapadnoy Sibiri. T. II. Poleznye iskopyayemye* [Geological structure and minerals of Western Siberia. Vol. II. Minerals]. Novosibirsk, SO RAN, NITs OIGGM Publ. House, 1998. 254 p.
- Verigo E.K., Bykova V.V., Gusev V.K. Zaeltsovskoe mestorozhdenie radonovykh vod (Novosibirskoe Priobye) [Zaeltsovsky deposit of radon waters (Novosibirsk Priobye)]. *New data on geology and minerals of Western Siberia*, 1979, Iss. 14, pp. 47–51.
- Gusev V.K., Verigo E.K. Radonovye vody Kolyvan-Tomskoy skladchatoy zony, ikh ispolzovanie i okhrana [Radon waters of the Kolyvan-Tomsk fold zone, their use and protection]. *Izmeneniye prirodnykh uslovy pod vliyaniem deyatel'nosti cheloveka* [Change in natural conditions under the influence of human activity]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1984. pp. 99–107.
- Posokhov E.V., Tolstikhin N.I. *Mineralnye vody (lechebnye, promyshlennye, energeticheskie)* [Mineral waters (healing, industrial, energy)]. Moscow, Nedra Publ., 1977. 240 p.
- Roslyakov N.A., Zhmodik S.M., Pakhomov V.G. Prirodnye radionuklidy v geologicheskoy srede Novosibirskoy oblasti [Natural radionuclides in the geological environment of the Novosibirsk region]. *Radioaktivnost i radioaktivnye elementy v srede cheloveka. Materialy IV Mezhdunarodnoy konferentsii* [Radioactivity and radioactive elements in the human environment. Materials of the IV International Conference]. Tomsk, June 4–8, 2013. Tomsk, Tomsk Polytechnic University Publ. house, 2013. pp. 461–464.
- Telahigue F., Agoubi B., Souid F., Kharroubi A. Groundwater chemistry and radon-222 distribution in Jerba Island, Tunisia. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2018, vol. 182, pp. 74–84.
- Sherif M.I., Sturchio N.C. Radionuclide geochemistry of groundwater in the Eastern Desert, Egypt. *Applied Geochemistry*, 2018, vol. 93, pp. 69–80.
- Abu-Khadra M.M., Shawaqfeh A.T., Naddaf Z., Maity J.P., Bhattacharya P. Radon in the groundwater in the Amman-Zarqa Basin and related environments in Jordan. *Groundwater for Sustainable Development*, 2018, vol. 7, pp. 73–81.
- Amiri V., Nakhaei M., Lak R. Using radon-222 and radium-226 isotopes to deduce the functioning of a coastal aquifer adjacent to a hypersaline lake in NW Iran. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2017, vol. 147, pp. 128–147.
- Beitollahi M., Ghiassi-Nejad M., Esmali A., Dunker R. Radiological studies in the hot spring region of Mahallat, central Iran. *Radiation Protection Dosimetry*, 2007, vol. 123 (4), pp. 505–508.
- Roba C.A., Nita D., Cosma C., Codrea V., Olah S. Correlations between radium and radon occurrence and hydrogeochemical features for various geothermal aquifers in northwestern Romania. *Geothermics*, 2012, vol. 42, pp. 32–46.
- Song G., Wang X., Chen D., Chen Y. Contribution of ²²²Rn bearing water to indoor radon and indoor air quality assessment in hot spring hotels of Guangdong, China. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2011, vol. 102 (4), pp. 400–406.
- Orosun M.M., Ajibola B.T., Ehinlafa E.O., Issah K.A., Salawu N.B., Ishaya D.S., Ochommadu K.K., Adewuyi D.A. Annual effective dose assessment of radon in drinking water from abandoned tin and Cassiterite mining site in Oyun, Kwara State, Nigeria. *Pollution*, 2022, vol. 8, Iss. 1, pp. 181–192.
- Rahimi M., Asadi M.A.A., Jabari K.L. Radon concentration in groundwater, its relation with geological structure and some physicochemical parameters of Zarand in Iran. *Applied Radiation and Isotopes*, 2022, vol. 185, 110223.
- Murgulet D., Lopez C.V., Douglas A.R. Radioactive and stable isotopes reveal variations in nearshore submarine groundwater discharge composition and magnitude across low inflow north-western Gulf of Mexico estuaries. *Science of the Total Environment*, 2022, vol. 8231, no. 153814.
- Küçükkönder E., Gümbür S. Radon gas measurement in water samples in Kahramanmaraş province of Turkey. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2022, vol. 233, Iss. 6, no. 175.
- Haroon H., Muhammad S. Spatial distribution of radon concentrations in groundwater and annual exposure doses in Mirpur District Pakistan. *Groundwater for Sustainable Development*, 2022, vol. 17, no. 100734.
- Novikov D.A., Sukhorukova A.F., Korneeva T.V. Hydrogeology and hydrogeochemistry of the Zaeltsovsko-Mochishchensky zone of radon waters in the southern West Siberia. *Geodynamics & Tectonophysics*, 2018, vol. 9 (4), pp. 1255–1274. In Rus.
- Novikov D.A., Dultsev F.F., Kamenova-Totzeva R., Korneeva T.V. Hydrogeological conditions and hydrogeochemistry of radon waters in the Zaeltsovsky-Mochishche zone of Novosibirsk, Russia. *Environmental Earth Sciences*, 2021, vol. 80, no. 216.
- Novikov D.A., Kopylova Yu.G., Vakulenko L.G., Sukhorukova A.F., Pyryaev A.N., Maksimova A.A., Dultsev F.F., Chernykh A.V. Isotope geochemical features of occurrence of low-radon waters «Inskie springs» (south-western Siberia). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2021, vol. 332, no. 3, pp. 135–145. In Rus.
- Novikov D.A., Dultsev F.F., Maksimova A.A., Pyryaev A.N., Fage A.N., Khvashchevskaya A.A., Derkachev A.S., Chernykh A.V. Initial results of the integrated isotope-hydrogeochemical studies of the Novobibeevo occurrence of radon-rich waters. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2022, vol. 333, no. 1, pp. 57–72. In Rus.
- Novikov D.A., Sukhorukova A.F., Korneeva T.V., Kamenova-Totzeva R.M., Maksimova A.A., Derkachev A.S., Dultsev F.F., Chernykh A.V. Hydrogeology and hydrogeochemistry of the «Kamenskoe» field of radon-rich waters (Novosibirsk). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2021, vol. 332, no 4, pp. 192–208. In Rus.
- Novikov D.A., Dultsev F.F., Sukhorukova A.F., Maksimova A.A., Chernykh A.V., Derkachev A.S. Monitoring of radionuclides in the natural waters of Novosibirsk, Russia. *Groundwater for Sustainable Development*, 2021, vol. 15, pp. 1–8.
- Epstein S., Mayeda T. Variation of ¹⁸O content of waters from natural sources. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1953, vol. 4 (5), pp. 213–224.
- Nelson S.T. A simple, practical methodology for routine VSMOW/SLAP normalization of water samples analysed by continuous flow methods. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2000, vol. 4, pp. 1044–1046.
- Górka M., Sauer P.E., Lewicka-Szczębak D., Jedrysek M.-O. Carbon isotope signature of dissolved inorganic carbon (DIC) in precipitation and atmospheric CO₂. *Environmental Pollution*, 2011, vol. 159, pp. 294–301.
- Evans M.N., Selmer K.J., Breeden III B.T., Lopatka A.S., Plummer R.E. Correction algorithm for online continuous flow ^δ13C and ^δ18O carbonate and cellulose stable isotope analyses. *Geochem. Geophys. Geosyst*, 2016, vol. 17, pp. 3580–3588.
- International Atomic Energy Agency. Available at: <https://nucleus.iaea.org/sites/ReferenceMaterials/Pages/Stable-Isotopes.aspx> (accessed: 15 May 2022).
- Perelman A.I. *Geokhimiya landshafta* [Landscape geochemistry]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1975. 342 p.

33. Babin G.A., Chernykh A.I., Golovina A.G., Zhigalov S.V., Dolgushin S.S., Vetrov E.V., Korableva T.V., Bodina N.A., Svetlova N.A., Fedoseev G.S., Khilko A.P., Epifanov V.A., Loskutov Yu.I., Loskutov I.Yu., Mikharevich M.V., Pikhutin E.A. *Gosudarstvennaya geologicheskaya karta Rossiyskoy Federatsii. Masshtab 1:1000000 (tretye pokolenie). Seriya Altaye-Sayanskaya. List N-44 – Novosibirsk. Obyasnitelnaya zapiska* [State geological map of the Russian Federation. Scale 1:1000000 (third generation). Altai-Sayan series. Sheet N-44 - Novosibirsk. Explanatory letter]. St. Petersburg, Cartographic factory VSEGEI, 2015. 392 p.
34. *Geologicheskaya karta SSSR. Pervoe pokolenie. Kulundinsko-Barabinskaya seriya, masshtab 1:200000* [Geological map of the USSR. First generation. Kulunda-Barabinsk series, scale: 1:200000]. Ed. by S.B. Shatsky. Novosibirsk, Novosibirsk Territorial Geological Administration Publ., 1970.
35. Craig H. Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, 1961, vol. 133, pp. 1702–1703.
36. *IAEA Nucleus for Nuclear Knowledge and Information*. Available at: <https://nucleus.iaea.org/wiser/index.aspx> (accessed: 15 May 2022).
37. Ferronsky V.I., Polyakov V.A. *Izotopiya gidrosfery* [Isotopy of the hydrosphere]. Moscow, Nauchny mir Publ., 2009. 632 p.
38. Aydin H., Karakuş H., Mutlu H. Hydrogeochemistry of geothermal waters in eastern Turkey: Geochemical and isotopic constraints on water-rock interaction. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 2020, vol. 390, article no. 106708.
39. Novikov D.A., Pyryaev A.N., Dultsev F.F., Chernykh A.V., Sukhorukova A.F., Derkachev A.S., Maksimova A.A. Izotopny sostav (N, O i S) prirodnykh vod Novosibirskoy gorodskoy aglomeratsii [Isotopic composition (H, O and C) of natural waters of the Novosibirsk city agglomeration]. *Interexpo GEO-Sibir – Nedropolzovanie. Gornoe delo. Napravleniya i tekhnologii poiska, razvedki i razrabotki mestorozhdeniy poleznykh iskopayemykh. Ekonomika. Geokologiya. Materialy XVII mezhdunarodnoy nauchnoy konferentsii* [Interexpo GEO-Siberia – Subsoil use. Mining. Directions and technologies for prospecting, exploration and development of mineral deposits. Economics. Geoecology. Proc. of the XVII International Scientific Conference]. Novosibirsk, May 19–21, 2021. Novosibirsk, IPGG SB RAS, 2021. Vol. 2, no. 1, pp. 149–159.
40. Das A., Krishnaswami S., Bhattacharya S.K. Carbon isotope ratio of dissolved inorganic carbon (DIC) in rivers draining the Deccan Traps, India: sources of DIC and their magnitudes. *Earth and Planetary Science Letters*, 2005, vol. 236, pp. 419–429.
41. Novikov D.A., Maksimova A.A., Pyryaev A.N., Yan P.A. First isotope-hydrogeochemical data on the natural waters of the south-east slope of the Chekanovsky ridge (Arctic areas of the Siberian platform). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2020, vol. 331, no. 11, pp. 157–167. In Rus.

Received: 10 June 2022.

Reviewed: 6 July 2022.

Information about the authors

Dmitry A. Novikov, Cand. Sc., head of the laboratory, Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS; associate professor, Novosibirsk State University.

Aleksandr N. Pyryaev, Cand. Sc., researcher, Institute of Geology and Mineralogy SB RAS; assistant, Novosibirsk State University.

Anna F. Sukhorukova, Cand. Sc., researcher, Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS; associate professor, Novosibirsk State University.

Anastasia A. Maksimova, assistant, Novosibirsk State University; engineer, Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS.

Anton S. Derkachev, student, Novosibirsk State University.

Anatoliy V. Chernykh, researcher, Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS.

Fedor F. Dultsev, researcher, Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS.

Albina A. Khvachevskaya, Cand. Sc., head of the scientific laboratory, National Research Tomsk Polytechnic University.

УДК 552.113

ОСОБЕННОСТИ ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА И УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ МЕДНОЙ МИНЕРАЛЬНОЙ АССОЦИАЦИИ БАРАНЬЕВСКОГО ЭПИТЕРМАЛЬНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ЦЕНТРАЛЬНАЯ КАМЧАТКА)

Якич Тамара Юрьевна¹,
cherkasovatu@tpu.ru

Буханова Дарья Сергеевна²,
dasha-snejinka@yandex.ru

Синкина Екатерина Андреевна¹,
vea@tpu.ru

Сарсекеева Эльмира Маратовна³,
elmiras0710@gmail.com

Левочская Дарья Валентиновна^{1,4},
levochskayaDV@polymetal.ru

Николаева Анастасия Николаевна¹,
nikolaevaanastas759@gmail.com

Максимов Прокопий Николаевич¹,
pnm1@tpu.ru

Кутырев Антон Викторович²,
anton.v.kutyrev@gmail.com

Жегунов Павел Сергеевич²,
pavel.zhegunov@bk.ru

Рудмин Максим Андреевич¹,
rudminma@tpu.ru

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

² Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Россия, 683006, г. Петропавловск-Камчатский, бульвар Пийпа, 9.

³ Филиал ТОО «Корпорация Казахмыс» – ПО «Карагандацветмет», Республика Казахстан, 100000, г. Караганда, ул. Абая, 12.

⁴ Хабаровский филиал АО «Полиметалл УК», Россия, г. Хабаровск, ул. Муравьева-Амурского, 18.

Актуальность настоящего исследования обусловлена дефицитом информации о поведении и формах нахождения нетрадиционных видов полезных ископаемых в качестве рассеянных металлов (-идов), таких как теллур, висмут, селен (TBS-микроэлементов), задействованных в современных отраслях промышленности, а также ограниченностью сведений об объектах, в которых они способны концентрироваться в промышленно-значимых объемах, в том числе совместно с золотом. Одним из вариантов таких важных и перспективных объектов являются эпитеральные (низкотемпературные) Au-Ag месторождения. При этом на долю России в общем балансе эпитеральных месторождений в настоящий момент приходится небольшая часть, хотя в отдельных регионах, таких как Арктический, Сибирский и Дальневосточный, они приобретают промышленно-важное значение.

Целью проведенного исследования является изучение вещественного состава и условий формирования золота и TBS-микроэлементов в «медной минеральной ассоциации» эпитерального Бараньевского Au-Ag месторождения (Центральная Камчатка).

Объектами исследования являются руды и вмещающие их метасоматические породы в виде kernовых, штупфных и скопков-вых проб. Рудная минерализация и вмещающие ее метасоматиты проанализированы методами оптической и электронной микроскопии с энергодисперсионной спектроскопией, а также методами рентгено-дифракционного анализа, микротермометрии, рамановской и инфракрасной спектроскопии.

Полученные результаты исследования свидетельствуют о том, что основной объем «медной минеральной ассоциации» с золотом, обогащенной теллуrom, селеном, висмутом связан с иллит-мусковитовыми кварцитами, образованными в современных околорудных метасоматитах плейстоцен-плиоценового возраста. Медная минерализация представлена сульфидами меди (гееритом (Cu_8S_5)), иногда с примесями Pd (до 0,8 мас. %) и Te (до 1,9 мас. %), халькопиритом, борнитом, блеклой рудой тетраэдритового ряда с примесями Bi (до 11,16 мас. %), витехенитом (Cu_3BiS_3), эмплектитом ($CuBiS_2$), михаритом ($PbCu_4FeBiS_6$), айкунитом ($CuPbBiS_3$), высокопробным золотом ($Au_{920-980}$), теллуридами золота и серебра, теллуроселенидами Bi и Pb, в том числе нестехиометричными (неизвестными), в меньшей степени пиритом, спорадически обогащенным примесью Cu (до 0,9 мас. %), галенитом, обогащенным примесью Se (до 8,5 мас. %). По результатам изучения газожидких включений в кварце и кальците гидротермально-рудный процесс протекал при температурах 250...305 °C и солёности 0,5...1,2 мас. % экв. NaCl. В результате изучения вещественного состава рудной и жильной минерализации предполагается, что в процессах рудообразования участвовали водные $H_3TeO_3^+$ и H_2TeO_3 , хлоридные $BiCl_3(aq)$ (III) растворы, а также углекислота.

Ключевые слова:

теллур, селен, висмут, эпитеральные месторождения золота, Центральная Камчатка, Балхачский рудный узел, Бараньевское месторождение.

Введение

Эпитермальными Au-Ag месторождениями традиционно считают низкотемпературные (менее 300 °С) месторождения малых глубин (менее 1 км), локализованные в пределах конвергентных границ активных континентальных окраин [1–8]. Определение «эпитермальные месторождения» изначально обозначено В. Лингредом [1] для Au-Ag месторождений (<200 °С), содержащих повышенное количество теллуридов, антимонидов и селенидов. Позднее температурный режим эпитермальных месторождений возрос до 300 °С, и они были разделены на несколько типов в зависимости от состава растворов, принимающих участие при их формировании [5, 7, 9]. Следует отметить, что важнейшую роль в типизации эпитермальных месторождений играет вещественный состав гипогенных рудных и жильных минералов.

Некоторые рассеянные элементы, такие как теллур, висмут и селен (TBS-микроэлементы), характеризуются низкими концентрациями в земной коре (~0,000001 мас. % Te; 0,00017 мас. % Bi и 0,00006 мас. % Se), образуя иногда в определенных тектонических и физико-химических обстановках значимые скопления. Особый интерес представляют ассоциации этих рассеянных микроэлементов с благородными металлами, сопровождаемые повышенными концентрациями других редких металлов (Sn, Mo, Ta и др.). Тесная генетическая связь TBS-микроэлементов с благородными металлами установлена не только в эпитермальных низкотемпературных месторождениях, но и в более высокотемпературных, вплоть до магматических, таких как Бушвельд, Норильск и др. [10]. Существуют представления о гидротермально-метасоматическом генезисе теллуридов/арсенидов/селенидов в этих объектах и основной массы платиноидов [11, 12].

Исследование условий образования TBS-микроэлементов дает ценную информацию о рудогенезе благородных металлов, с которыми они обнаруживают тесную генетическую и пространственную связь. По этой причине особенности вещественного состава и характер взаимоотношений теллуридов/селенидов/сульфосоей висмута нередко являлись объектом детальных исследований [13–15]. Не исключением являются и эпитермальные месторождения золота Камчатки, отличающиеся обилием теллуридной и селенидной минерализации [16].

Актуальность настоящего исследования определяется получением новых данных, отражающих специфику вещественного состава рассеянных микроэлементов и сопутствующих им жильных минералов, их взаимоотношений с благородными металлами как следствие механизмов формирования и рудоотложения. Рассеянные микроэлементы могут концентрироваться как в виде примесей, так и в виде собственных минеральных фаз. Интерес к изучению рассеянных TBS-микроэлементов и их поведению в рудообразующих системах обусловлен их геохимическими особенностями. Так, например, способность теллура и висмута образовывать координационные комплексы с хлором, в отличие от металлов, хорошо иллюстрирует этот момент [17].

Микроэлементы группы TBS являются относительно новыми критическими материалами с растущим промышленным применением, главным образом в области производства сплавов с высокой прочностью, керамики, узкозонных проводников, зеленой энергетики и т. д.

В данной работе рассматриваются особенности вещественного состава «медной минеральной ассоциации» малосульфидного (восстановительного-щелочного) LS-типа, к которому, по данным авторов [18–20], относится Бараньевское месторождение, несмотря на тот факт, что подобная минерализация также отмечается в эпитермальных месторождениях средне-(субнейтрального) IS-типа [21].

Геолого-структурная позиция Бараньевского месторождения

Бараньевское месторождение располагается в центральной части Балхачского золоторудного узла (рис. 1), который, в свою очередь, приурочен к юго-восточной части Центрально-Камчатского горнорудного района Центрально-Камчатского вулканического пояса неоген-четвертичного возраста [19]. Балхачский золоторудный узел, по данным определения абсолютного возраста K-Ag-методом [22], имеет миоцен-позднеплиоценовый возраст.

Центральную часть вулканической постройки занимает эрозионно-тектоническая кальдера размером 6×2,5...3 км, глубиной до 900 м, имеющая северо-восточную ориентировку, к которой приурочено рудное поле Бараньевское [23]. Кальдера представляет собой систему концентрических крутопадающих к центру, выполаживающихся с глубиной, разломов и ступенчатых, сходящихся к ее центру, хребтов. Границей кальдеры является внешний дугообразный разлом, который ограничивает распространение гидротермально измененных пород, золотого оруденения и в целом Бараньевское рудное поле и сопровождается скальными уступами высотой до 200 м.

Бараньевское месторождение представляет собой систему прожилко-вкрапленных рудоносных структур штокверкового типа в зоне глубинного северо-восточного разлома, которым контролируется ориентировка кальдеры, субвулканической интрузии и размещение Au-Ag оруденения (рис. 1). В осевой части разлома локализована рудовмещающая структура месторождения – зона Ржавая, в юго-западном направлении рудные зоны встречного падения: Центральная, Южная и более десятка менее значимых апофиз [23].

Методы исследования

Для изучения вещественного состава пород и руд Бараньевского месторождения было отобрано порядка 70 керновых, штучных и сколковых проб, из которых впоследствии изготовлены шлифы, аншлифы и дуполированные пластины с выборкой 10 проб, вмещающих рудную высококомедистую минерализацию. Шлифы и аншлифы изучались на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega 3 SBU и оптическом микроскопе Carl Zeiss. Филлосиликаты определялись дополнительно с использованием рентгенодифракционного анализа (РДА) на рентгеновском дифрактометре Bruker D2 Phaser с CuK излучением.

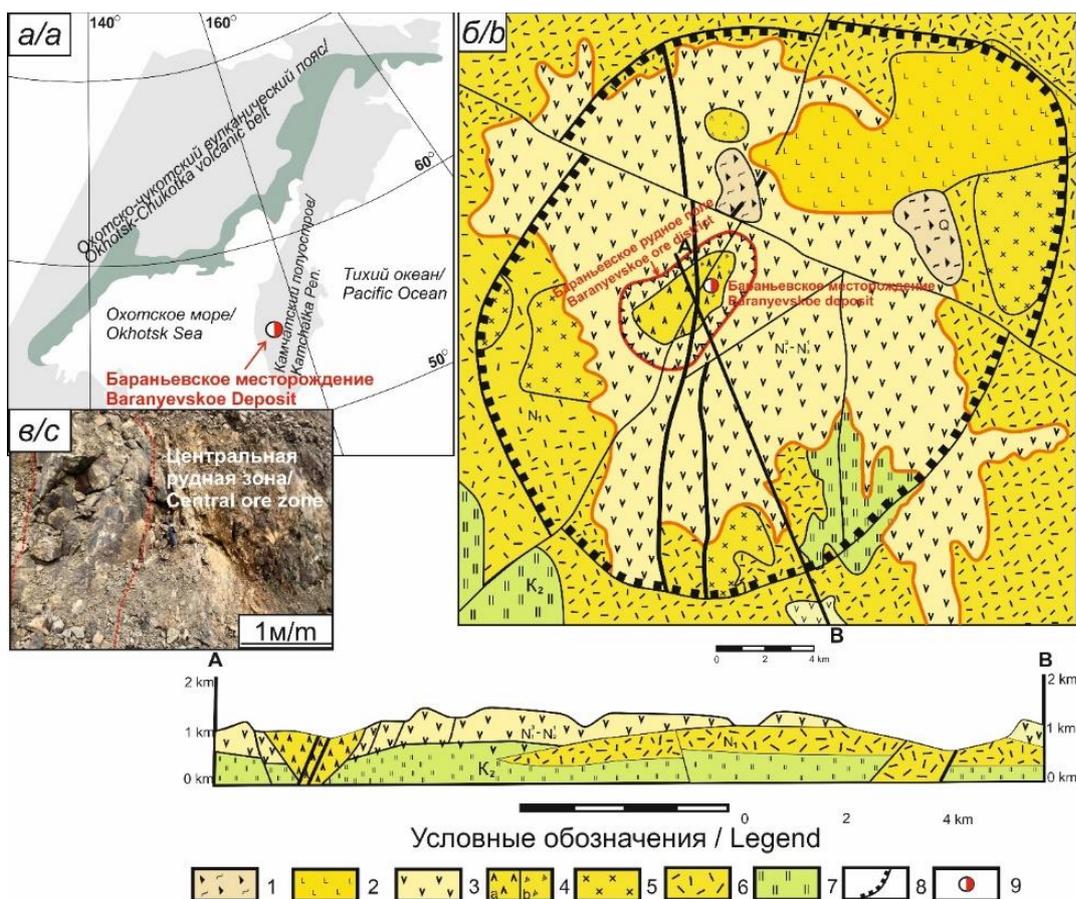


Рис. 1. Расположение Бараньевского месторождения в пределах полуострова Камчатка (а) и геолого-структурная схема Балхачской вулкано-тектонической структуры (ВТС), вмещающей Бараньевское месторождение (б) с демонстрацией обнажения и границ рудной жилы Центральной рудной зоны, рудовмещающей золотое оруденение «медной минеральной ассоциации» (в); 1, 2 – поздний неоплейстоцен, представленный современными образованиями: 1 – сейсмо-гравитационные оползневые, 2 – ареальные базальты; 3, 4 – позднемiocен-плиоценовый Балхачский палеовулкан: 3 – андезибазальты, андезиты и их туфы, направление потоков; 4 – субвулканические андезибазальты, андезиты, дациандезиты (а) диоритовые порфириты (б) и их автомагматические брекчи; 5 – миоценовые диориты, габбро-диориты; 6 – миоценовые андезиты и их туфы; 7 – верхнемеловые вулканогенно-кремнистые образования; 8 – площадные аргиллизиты, вторичные кварциты и их границы; 9 – эпитермальное Бараньевское месторождение

Fig. 1. Location of the Baranyevskoe deposit within the Kamchatka Peninsula (a) and geological structural scheme of the Balkhach volcano-tectonic structure (VTS) containing the Baranyevskoe deposit (b) with a demonstration of the outcrop and boundaries of the ore vein of the Central ore zone hosting gold mineralization of the copper mineral association (c); 1, 2 – Late Neopleistocene, represented by modern sediments: 1 – seismo-gravitational landslides, 2 – areal basalts; 3, 4 – Late Miocene–Pliocene Balkhach Paleovolcano: 3 – basaltic andesite, andesites and their tuffs, flow direction; 4 – subvolcanic basaltic andesites, andesites, dacyanandesites (a) diorite porphyrites (b) and their automagmatic breccias; 5 – Miocene diorites, gabbro-diorites; 6 – Miocene andesites and their tuffs; 7 – Upper Cretaceous volcanic-flint formations; 8 – areal of argillic and silica altered rocks and their boundaries; 9 – Baranyevskoe epithermal deposit

Для изучения флюидных включений было проанализировано 7 дуплированных пластин. Температура определялась классическим неструктивным методом гомогенизации газовой-жидких включений, путем нагрева и фиксации температуры фазового перехода. Исследования были сделаны с помощью микротермической камеры Linkam Scientific THMSG 600, синхронизирующейся с оптическим микроскопом Carl Zeiss Axio A1, что позволило получать данные температур фазовых переходов в интервале от -196 до $+600$ °C (Linkam Scientific Instruments, Tadworth Surrey, United Kingdom). Солёность флюидных включений и их водно-солевой состав определялись по данным криометрии.

Определение состава газов во включениях осуществлялось с использованием Раман-спектрометра (Thermo Scientific Raman Microscope DXR2). Условия анализа: лазер 785 нм и мощность 20...25 мВт, время экспозиции 2 с, количество экспозиций 2 для диапазона $0...3,364$ cm^{-1} с трехскоростным накоплением.

ИК-спектроскопия выполнялась для глинистых минералов, отобранных из 7 проб в виде монофракции, собранной после проведения рентгенодифракционного анализа с помощью ИК-Фурье спектрометра Shimadzu IR Prestige-21 в режиме поглощения и интервале $400...4000$ cm^{-1} с разрешением 2 cm^{-1} .

Полученные результаты и их интерпретация

Минеральный состав и петрография пород, вмещающих «медную минеральную ассоциацию» с золотом и рассеянными элементами

Метасоматиты, вмещающие «медную минерализацию с золотом» и TBS-микроэлементами, сложены преимущественно вторичными кварцитами, представляющими собой породы светло-серого цвета с видимой рудной вкрапленностью, составляющей более 5 об. % (рис. 2, а, б). Основной жильный минерал – кварц. Содержание его в породе достигает 80–90 об. %, остальные минералы: *плагноклаз*, *кальцит*, *филлоси-*

ликаты, примерно в равном объеме присутствуют в породе и составляют не более 10–15 об. %. Основной *филлосиликат* по данным рентгеноструктурного анализа (РДА) представлен *иллит-мусковитом*, он составляет более 95 об. %, в виде следов (не более 1 об. %) встречаются *монтмориллонит*, *иллит-монтмориллонит* и *хлорит*, *каолинит* до первых процентов (рис. 2, в).

Кварц представлен несколькими морфологическими разновидностями: мелкозернистой молочно-белого мутного цвета (рис. 2, Кв. I) и друзовидный эвгедральный белый прозрачный кварц (рис. 2, Кв. II).

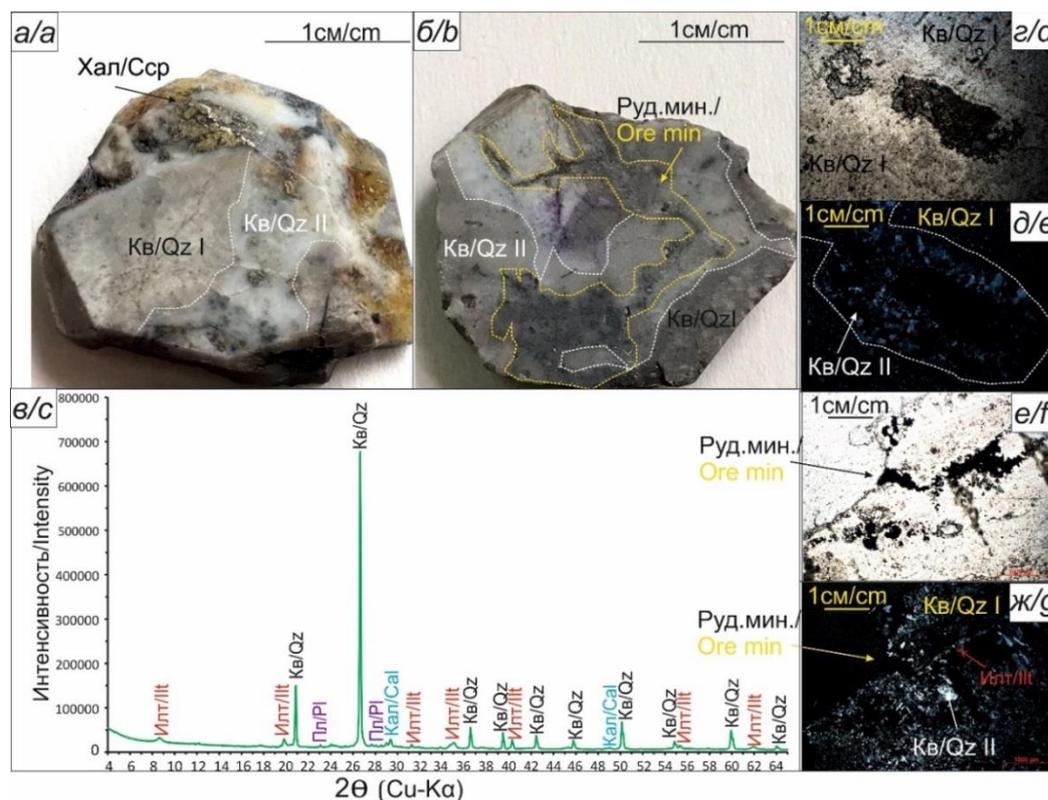


Рис. 2. Внешний вид метасоматитов – вторичных кварцитов, содержащих «медную минеральную ассоциацию с золотом и TBS-микроэлементами» (а, б); рентгенограмма изучаемых метасоматитов, отражающая валовый состав породы (в); микрофотографии шлифов изучаемых образцов в параллельных (д–е) и скрещенных (д–ж) николях. Кв – кварц, Илт – иллит, Пл – плагноклаз, Кал – кальцит, Руд. мин. – рудная минерализация, Хал – халькопирит

Fig. 2. Appearance of altered samples – «secondary quartzites» containing «copper mineral association with gold and TBS-trace elements» (a, b); the radiograph of studied samples, reflecting the bulk rock composition (c); micrographs of thin sections of the studied samples in parallel (d–f) and crossed (d–g) light. Q – quartz, Ilt – illite, Pl – plagioclase, Cal – calcite, Ore. min. – ore mineralization, Сср – chalcopyrite

Вещественный состав гипогенных сульфидов и их аналогов

Отличительной особенностью рассматриваемой минеральной рудной ассоциации является повышенное содержание в ней меди как в виде собственных минеральных фаз, преимущественно в виде *сульфидов*: *геерит* (Cu_8S_5) (рис. 3, а, б), *халькопирит* ($CuFeS_2$), *борнит* (Cu_5FeS_4), блеклая руда тетраэдритового ряда, обогащенная Bi и Mo, *виттехенит* (Cu_3BiS_3), *эмплектит* ($CuBiS_2$), *михараит* ($PbCu_4FeBiS_6$), *айкинит* ($CuPbBiS_3$), спорадически в виде *теллуридов*: *рикардит* (Cu_7Te_5), и *теллуроселенидов*: *теллуроселенид меди* с примесью свинца

и серебра ($Cu_{1.87}Pb_{0.28}Ag_{0.1}[Te_3,Se_{0.46}]$); *теллуроселениды* висмута и свинца Unnamed ($Pb-Bi-Se-S-Te$) ($(Pb,Bi)_8[Se,S]_3Te_5$; $Pb_2Bi_2(Se,S)_3Te_2$), так и в виде изоморфной примеси в пирите, золоте, кавацулите, самородном теллуре и др. (рис. 3).

Примечательной особенностью «медной минерализации с золотом, сопровождающейся обильным количеством разнообразных TBS-микроэлементов», в том числе пока неизвестных, является их тесная связь с хлором, который визуализируется под электронным микроскопом в виде тонкой поверхностной «пленки» (рис. 3, ж, з; рис. 4).

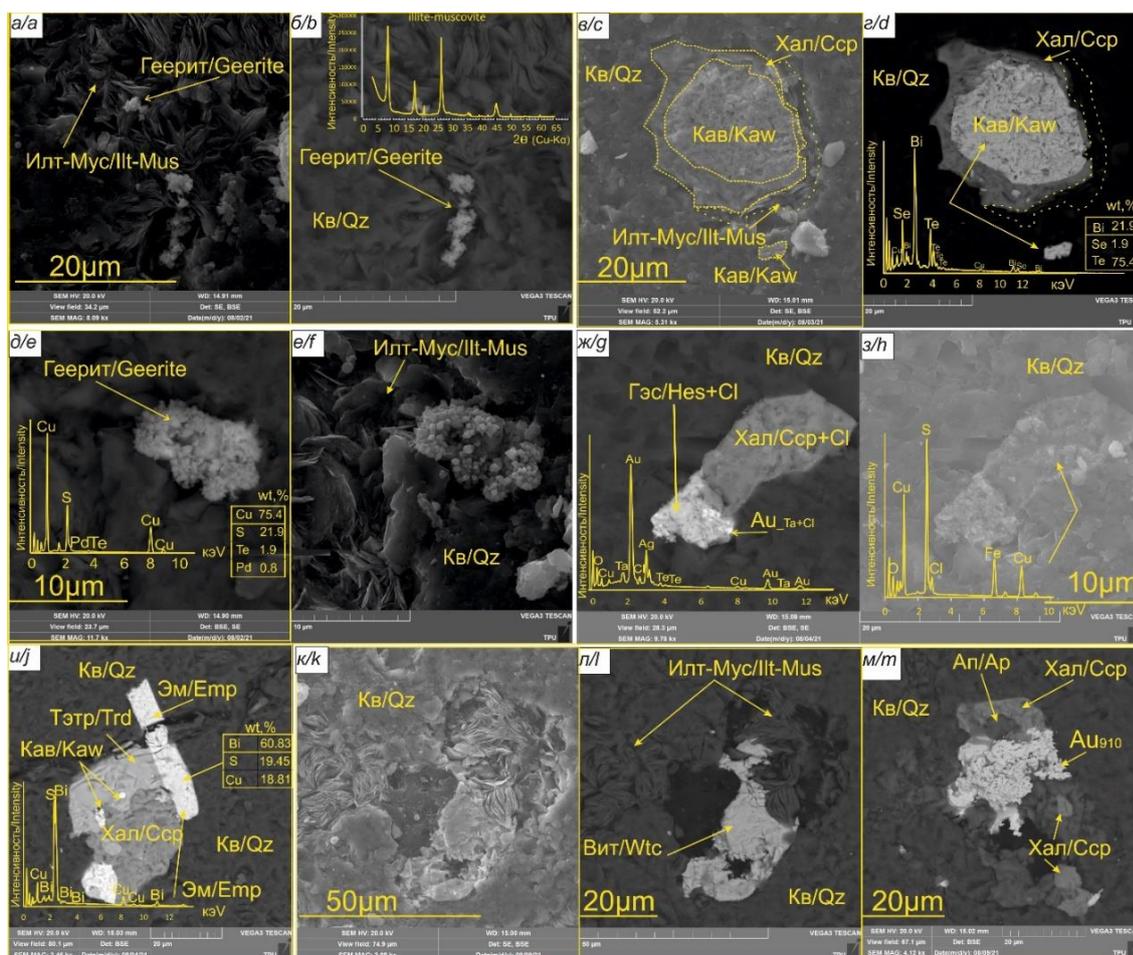


Рис. 3. Микрофотографии полированных шлифов и ашлифов метасоматитов, рудовмещающих «медную минеральную ассоциацию с золотом и TBS-микроэлементами» во вторичных (а, в, е, з, к) и обратно-отражённых (б, г, д, и, л, м) электронах сканирующего электронного микроскопа. Вкрапленные зерна геерита в ассоциации с иллит-мусковитом (Илт-Мус) (а, б, д, е); кавазулит (Кав), оконтуренный оторочкой халькопирита (Хал) на границе с иллит-мусковитом (Илт-Мус) в кварце (Кв) (в, г); Гессит (Гес) в ассоциации с халькопиритом (Хал) и самородным золотом (Au), в котором отмечается примесь тантала (Та) до 3,7 вес. %, покрытые пленкой Cl и O (ж, з); совместные сростания игольчатого эмплектита (Эм) с тетраэдритом (Тэтр) (Тэтр/Трд), кавазулитом (Кав) и халькопиритом (Хал) в кварце (Кв) (и); виттиченит (Вит) в тесном сростании с иллит-мусковитом (Илт-Мус) (к, л); совместная ассоциация халькопирита (Хал) и самородного золота (Au_{910}) с апатитом (Ап), обогащенным фтором (F) (м)

Fig. 3. Micrographs of polished sections of altered rocks, containing the ore-bearing «copper mineral association with gold and TBS-trace elements» in secondary (a, c, f, h, k) and back-scattered (b, d, e, g, j, l) electrons of a scanning electron microscope. Disseminated grains of geerite in association with illite-muscovite (Ilt-Mus) (a, b, d, e); kawazulite (Kaw) contoured by a rim of chalcopyrite (Ccp) at the boundary with illite-muscovite (Ilt-Mus) in quartz (Qz) (c, d); Hessite (Hes) in association with chalcopyrite (Ccp) and native gold (Au), in which there is an admixture of tantalum (Ta) up to 3.7 wt. %, covered with a film of Cl and O (g, h); joint intergrowths of acicular emplektite (Em) with tetrahedrite (Trd), kawazulite (Kaw) and chalcopyrite (Ccp) in quartz (Qz) (j); wittichenite in close intergrowth with illite-muscovite (Ilt-Mus) (k, l); joint association of chalcopyrite (Ccp), native gold (Au_{910}) with F-enriched apatite (Ap) (m)

Флюидный режим

Флюидный режим Бараньевского месторождения определялся по результатам изучения включений в зернистом и эвгедральном кварце и кальците.

Эвгедральный кварц характеризуется зональным строением (рис. 5, а). Для центральных зон отмечается наличие групп изометричных двухфазных включений размером от 2 до 15 мкм. В них в различных количественных соотношениях присутствуют жидкая и газообразная фазы (рис. 5, б, в). Эпизодически среди двухфазных включений диагностируются включения, содержащие в жидкой фазе твердую. Облик кристаллической

фазы из трехфазных включений характеризуется кубическим габитусом, что соответствует минералу соли (галиту). Включениям из центральной части кварцевых зерен свойственна невысокая концентрация солей (0,5...0,9 мас. % экв. NaCl). Включения гомогенизируют в жидкую фазу при температурах 225...305 °C (таблица).

На удалении от центральной части зерна, особенно в новой зоне роста, флюидные включения имеют неправильную форму (рис. 5, г, д). В своем составе содержат две фазы – жидкую и газообразную. Размер включений от 5 до 20 мкм. Включения неправильной формы также характеризуются невысокой солено-

стью – 0,5...0,7 мас. % экв. NaCl. Температура гомогенизации в жидкую фазу изменяется в интервале

225...260 °С. Температура эвтектики всех включений составляет (29...35) °С.

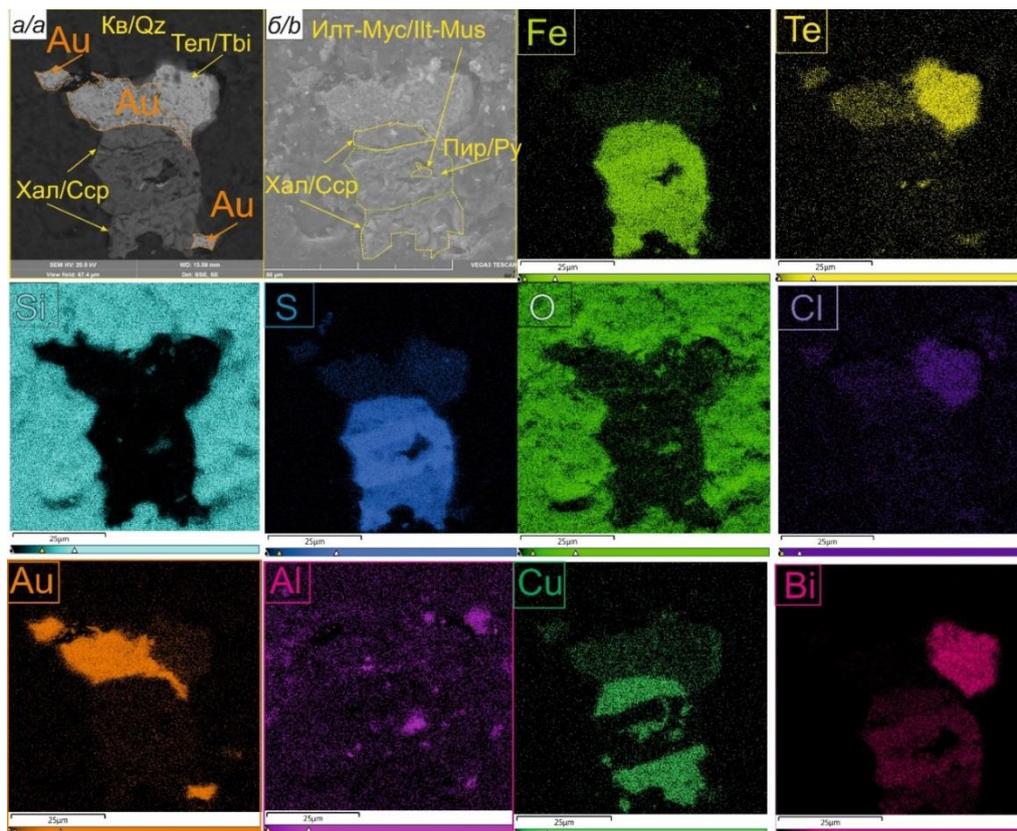


Рис. 4. Микрофотография анилифа в обратно-отражённых (а) и вторичных (б) электронах сканирующего электронного микроскопа и карты элементного состава, демонстрирующие совместную минеральную ассоциацию золота (Au), теллуровисмутида (Тел), халькопирита (Хал) и пирита (Пир) с иллит-мусковитом (Илт-Мус) в кварце (Qz)

Fig. 4. Micrograph of a polished section in backscattered (a) and secondary (b) electrons of a scanning electron microscope and a map of the elemental composition demonstrating the joint mineral association of gold (Au), tellurobismuthide (Tbi), chalcopyrite (Ccp) and pyrite (Py) with illite-muscovite (Ill-Mus) in quartz (Qz)

Флюидные включения в кальците, как правило, имеют ромбовидную форму отрицательных кристаллов, что указывает на их первичное возникновение. Включения крупные (5...15 мкм), двухфазные. Температура гомогенизации включений в кальците изменяется в узком интервале температур 245...267 °С. Температура эвтектики (25...32) °С. Соленость растворов также невысокая (0,5...1,2 мас. % экв. NaCl), но повышена по сравнению с включениями в кварце.

Обсуждение результатов

Особенности эпитермального типа оруденения Бараньевского месторождения

Эпитермальные месторождения золота чрезвычайно сложны и разнообразны. По составу гипогенных сульфидов они условно делятся на три типа: восстановительно-щелочные, малосульфидные (LS-тип), субнейтральные, средне-сульфидные (HS-тип) и кислотно-сульфатные, высоко-сульфидные (HS-тип) [8]. Наиболее контрастно проявляют себя два крайних типа: LS и HS-типы.

Гипогенные сульфиды в HS-типе обогащены медью и представлены халькопиритом, энаргитом (Cu_3AsS_4), фаматинитом (Cu_3SbS_4), люционитом (Cu_3AsS_4), борнитом (Cu_5FeS_4) и гипогенным ковеллином (CuS). Ме-

таллы, находящиеся в ассоциации с этими сульфидами представлены *Bi, Sb, Mo, Sn, Zn, Te (Hg)* [4].

Для LS-типа нехарактерно обогащение сульфидами (в большинстве случаев менее 5 об. %), как правило, они представлены сульфидами полиметаллов: галенитом, сфалеритом, из медьсодержащих сульфидов встречается в основном халькопирит, в меньшей степени сульфосоли меди: тетраэдрит. Металлы, характерные для LS-типа: *Mo, Sb, As (Te, Se, Hg)* [4].

По ассоциации сульфидов и металлов, обнаруженных в исследуемых образцах Бараньевского месторождения, наблюдается, с одной стороны, отсутствие типичных для HS-типа месторождений высокомедистых сульфидов: энаргита, фаматинита, люционита, с другой стороны, помимо халькопирита встречается борнит и геерит, возможно, гипергенного или низкотемпературного генезиса, широко распространены висмут-содержащие минералы: виттехенит (Cu_3BiS_3), эмлектит ($CuBiS_2$), михараит ($PbCu_4FeBiS_6$), айкинит ($CuPbBiS_3$), весьма специфичные для LS-типа. Однако обильное количество рассеянного *Se* – характерного элемента LS-типа – свидетельствует о наличии признаков этого типа месторождений.

Таблица. Результаты термометрических исследований флюидных включений Бараньевского Au-Ag эпitherмального месторождения

Table. Results of thermometric studies of fluid inclusions in the Baranyevskoe epithermal Au-Ag deposit

Номер образца Sample number	Тип включения Type of inclusions	Количество замеров Number of measurements	$T_{\text{гом}}$	$T_{\text{эвт}}$	$T_{\text{пл. льда}}$	Соленость растворов, мас. % NaCl экв Salinity, wt. % NaCl eq.
			$T_{\text{ном}}$	T_{eut}	$T_{\text{ice melt}}$	
			°C			
Бар. 11 Bar 11	из центральных частей зерен from central parts of grains	10	300...265	-29...-32	-0,1...-0,6	0,5...0,9
	из зон роста неправильной формы from growth zones of irregular shape	5	270...240	-27...-35	-0,1...-0,4	0,5...0,7
Бар. 13 Bar 13	из центральных частей зерен from central parts of grains	6	280...269	-29...-26	-0,1...-0,4	0,5...0,7
Бар. 13/1 Bar 13/1	из центральных частей зерен from central parts of grains	4	280...249	-28...-25	-0,1...-0,2	0,5
	из зон роста неправильной формы from growth zones of irregular shape	4	230...225	-29...-26	-0,1...-0,5	0,5...0,8
Бар. 14 Bar 14	из центральных частей зерен from central parts of grains	12	305...265	-25...-35	-0,1...-0,5	0,5...0,6
	из зон роста неправильной формы from growth zones of irregular shape	6	260...225	-24...-29	-0,1...-0,2	0,5
Бар. 17 Bar 17	из зон роста неправильной формы from growth zones of irregular shape	4	270...264	-25...-28	-0,1...-0,5	0,5...0,6
Бар. 12 Bar 12	одиночные крупные в центре зерен кварца single large in the center of quartz grains	3	254...242	-28...-30	-0,2...-0,3	0,5...0,6
	неправильной формы shape inclusions	4	250...243	-28...-25	-0,1...-0,3	0,5...0,6
Бар. 18 Bar 18	изометричные в кальците isometric in calcite	22	267...245	-25...-32	-0,1...-0,8	0,5...1,2

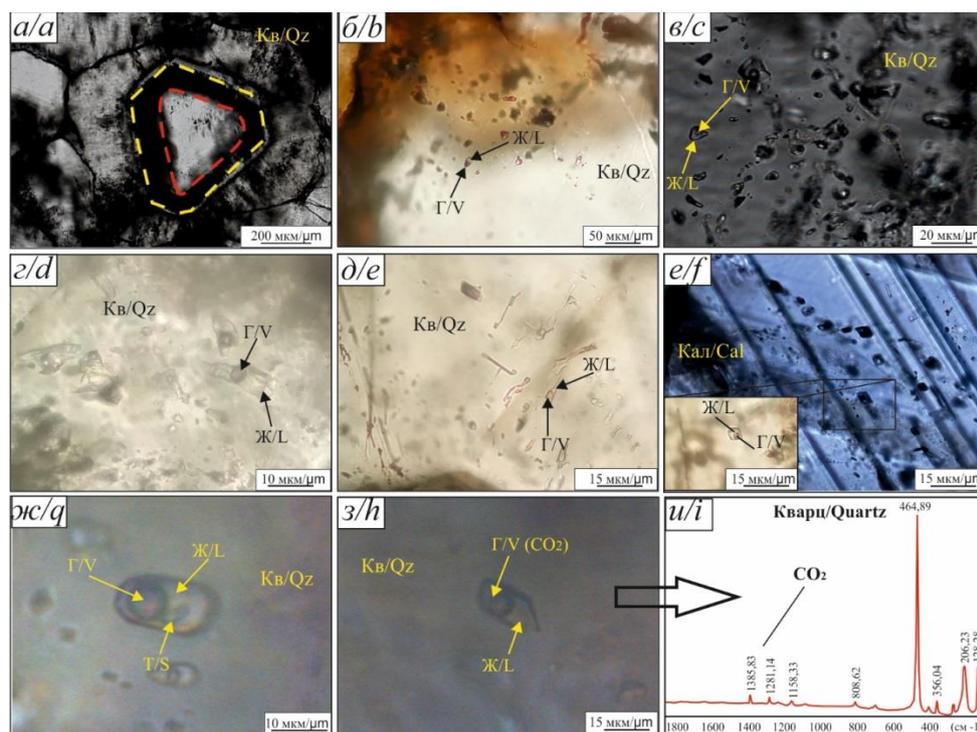


Рис. 5. Микрофотографии флюидных включений в кварце и кальците: а) общий вид кварцевых зерен с хорошо проявленными зонами роста (красный – центральная часть зерна; желтый – зона приближенная к периферии кварцевого зерна); б, в) флюидные включения из центральной части кварцевых зерен; г, д) включения неправильной формы из зоны б; е) ромбовидные включения из кальцита; ж) трехфазное включение из центральной части зерна; з) двухфазные включения, содержащие CO_2 ; и) результаты исследования газовой фазы методом Раман-спектроскопии; Г – газообразная фаза, Ж – жидкая фаза, Т – твердая фаза

Fig. 5. Microphotographs of fluid inclusions in quartz and calcite: a) general view of quartz grains with well-developed growth zones (red – the central part of the grain; yellow – the zone close to the periphery of the quartz grain); b, c) fluid inclusions from the central part of quartz grains; d, e) inclusions of irregular shape from zone b; f) rhomboidal inclusions from calcite; g) three-phase inclusion from the central part of the quartz grain; h) two-phase inclusions containing CO_2 ; i) results of the study of the gas phase by Raman spectroscopy; V – vapor phase, L – liquid phase, S – solid phase

Также критические различия между эпитермальными месторождениями оцениваются по наличию или отсутствию конкретных минералов и/или комплекса минералов [24–29]. Для LS-типа характерно отсутствие *энаргита* и *висмут-содержащих минералов*, в HS-типе не встречается *адуляр* [27]. В нашем случае присутствуют в обильном количестве висмутовые разности, что отличает Бараньевское месторождение от большинства классических месторождений LS-типа и является его специфической особенностью.

Существует классификация месторождений золота по составу околорудных метасоматитов и/или по господствующим жильным минералам [4–9, 24–27].

Так, для LS-типа наиболее типичные жильные минералы – *кварц* и *карбонат*, иногда *адуляр* и *серицит*, для HS-типа характерны *кварц*, *гипогенный алузит* и обильное количество *каолинита*, на глубоких горизонтах – *пиррофиллит*, а также другие сульфаты, для IS-типа главными жильными минералами выступают *кварц* и *иллит*, при подчиненной роли карбонатов, преимущественно *родохрозита* и *кальцита* [4–6, 28]. По набору жильных минералов: *кварц* и *иллит-мусковит* с незначительным количеством *кальцита*, рассматриваемая минеральная ассоциация Бараньевского месторождения может быть отнесена как к LS-, так и к промежуточному IS-типу. Широко распространенные иллитовые изменения в месторождениях IS-типа показывают менее кислую природу флюидов. Согласно [30] pH аргиллизитовых изменений HS-типа находится в диапазоне 4–6, в то время как филлизиты (серицит-кварц-пирит) формируются в диапазоне pH 5–6, подразумеваемая слабокислые жидкости [27].

По изотопным данным [27] для LS-типа основным рудным флюидным потоком выступают метеорные воды и слабосоленые растворы, для HS-типа, напротив, источник руды – первичный магматический флюид, обладающий повышенной соленостью, однако это условие выполняется не всегда, и для IS-типа характерно смешение метеорных вод с магматическим флюидом, вариация солености растворов при этом может быть значительной, чаще это слабосоленый флюид [28]. Однако соленость флюида является величиной непостоянной и может меняться от типа к типу, больше отражая условия его осаждения, нежели принадлежность к тому или иному типу [31]. Полученные нами данные по изучению газовой-жидких включений в *кварце* и *кальците* показывают невысокую соленость растворов (0,5...1,2 мас. % экв. NaCl), участвующих при рудообразовании, что может быть свойственно месторождениям любого типа [26, 27, 31] и в целом согласуется с полученными ранее данными по Бараньевскому месторождению [18].

Согласно данным [27] основная масса руды в эпитермальных месторождениях откладывается в температурный диапазон 200–300 °C, что согласуется с полученными нами данными (225...305 °C) и более ранними результатами [18].

С учетом оценки полученных данных по изучению флюидных включений 200–300 °C можно предполагать, что Bi, согласно экспериментальным данным

[17], находится в виде $\text{BiCl}_3(\text{aq})$ (III) комплекса при $T \geq 200$ °C, а Te транспортируется в большинстве природных гидротермальных систем через водные комплексы H_3TeO_3^+ и H_2TeO_3 .

По всей видимости, золото и попутные микроэлементы могли переноситься в виде хлоридных и водных соединений [17], а также при участии уголекислоты. Преобладание хлоридных растворов над сульфидными, по данным [27], – характерный признак LS-типа месторождений.

Сравнительная характеристика гипогенных сульфидов и их аналогов со схожими минеральными ассоциациями других эпитермальных систем

На основе проведения сравнительной характеристики по набору и вещественному составу гипогенных сульфидов и их аналогов со схожими минеральными ассоциациями различных эпитермальных месторождений было обнаружено, что изучаемая авторами минеральная ассоциация Бараньевского месторождения имеет ряд общих черт с эпитермальной стадией порфирового м. Малмыжское [32], третьей рудной стадией Рэксовского рудного поля (Венгрия) [33], минеральными ассоциациями группы золото-серебряных месторождений Саммитвиля (Колорадо) [34, 35], м. Перама-Хилл (Греция) [36], м. Джилингтоу Южно-Китайского складчатого пояса [37], Au-Ag формацией Камчатки LS-типа [38].

Схожие типоморфные особенности гипогенных сульфидов и их аналогов изучаемой «медной минеральной ассоциации» Бараньевского месторождения и наложенной минеральной ассоциации м. Малмыжского третьей стадии проявляются в следующих минералах: *пирит*, *галенит*, *самородное золото*, *тетрадимит*, *кавацулит*.

Пирит (FeS_2) м. Малмыжского характеризуется примесью меди (до 1,4 мас. % и мышьяка от 0,3 до 3,4 мас. %) (n=35). При изучении авторами «медной рудной минерализации» Бараньевского месторождения, сопровождающейся TBS-минеральной ассоциацией, также была установлена примесь меди в *пирите*, до 0,9 мас. %, и примесь мышьяка до 3,2 мас. % (n=50), в опубликованных ранее работах примесь мышьяка в *пирите* Бараньевского месторождения достигала 7,4 мас. % (n=12) [18]. Наличие примеси мышьяка в *пирите* характерно и для Au-Ag формации месторождений LS-типа, локализованных как в пределах п. Камчатка (м. Асачинское) [38], так и за его пределами (м. Понгкор, Индонезия) [39].

Галенит (PbS), обогащенный *селеном*, редко содержащий примесь *теллура* до 0,7 мас. % (n=10) (м. Малмыжское), до 1,16 мас. % (n=5) (м. Бараньевское) и *серебра* до 2,7 мас. % (n=6) (м. Малмыжское), до 4,0 мас. % (n=5) (м. Бараньевское), предположительно, содержит *селен* в виде изоморфной примеси, а остальные элементы в виде механической. Авторы объясняют появление в спектре серебра и теллура микровключениями *гессита* (AgTe) – распространенного теллурида в обоих объектах. Селен-содержащий *галенит* также характерен для Au-Ag формации месторождений LS-типа (м. Асачинское [38]).

В результате исследования химического состава *самородного золота (Au)*, наряду с постоянной примесью серебра, в м. Малмыж обнаруживается примесь *ртути* до 4,2 мас. % ($n=2$), *теллура* до 0,4 мас. %, ($n=4$) и *меди* ($n=6$). В Бараньевском месторождении отмечается примесь *меди* до 3,71 мас. % ($n=4$), *молибдена* до 11,76 мас. % ($n=2$), *тантала* до 3,57 мас. % ($n=3$) и *теллура* до 8,61 мас. % ($n=4$). Однако форма золота скелетная, губчатая и ячеистая также встречается в пределах Au-Ag формации месторождений LS-типа Камчатки [38].

Согласно данным [32] третья рудная стадия минерализации в м. Малмыжское представлена эпигенетической ассоциацией минералов эпитермальной стадии, связанной с кварц-серичитовым метасоматозом и концентрированием благородных металлов, блеклых руд, теллуридов, селенидов, поздних генераций халькопирита, пирита, борнита и халькозина [32].

Ассоциация *кавацунит/тетрадимит* ($Bi_2(Te,Se,S)_3$) – *золото (Au)* в м. Перама-Хилл предполагает, что она образовалась из сульфидного расплава в системе Bi-Au-S-Se-Te, когда Au было экстрагировано из рудообразующей жидкости при повышенных температурах. Наличие *теллуридов*, а также минералов, содержащих Bi и Sn, в рудной системе совместимо с прямым осаждением металлов из паровой фазы дегазирующего магматического тела [36]. Подобные последовательности минералообразований характерны для ряда месторождений Греции не только в пределах Перама Хилл [36], а также м. Пейфка и описываемого выше Ресковского рудного поля (Венгрия) [33].

Au-Te-Bi-Pb-Zn эпитермальная минерализация отмечена на золоторудном эпитермальном м. Джиллингтоу (Zhilingtou) Южно-Китайского складчатого пояса [37].

Согласно данным [18] Бараньевское месторождение по золото-блеклорудно-кварцевой минеральной ассоциации, к которой относится исследуемая в данной работе «медная минерализация», обогащенная TBS-микроэлементами, сопоставляется с эпитермальными месторождениями Кураминского рудного района Узбекистана (м. Кайрагач). В то же время, по данным [40], м. Кайрагач совместно с золото-теллуридным м. Кочбулак локализованы в метасоматически-измененных отложениях андезит-дацитового состава среднего и позднего карбона (C_{2-3}) и приурочены к Караташской кальдере. По данным [41, 42] оба месторождения представляют собой приповерхностную часть порфирово-эпитермальной рудообразующей системы, на более глубоких уровнях которой формируется Au-Cu-Mo-порфировое оруденение. Интересный факт, что на м. Кайрагач выделено две рудные зоны северо-восточного простирания: Диаба-

зовая и Первая. При этом Диабазовая зона содержит *пирит*, *высокопробное самородное золото*, *разнообразные Vi-сульфосоли*, *блеклые руды*, включая голдфилдит ($Cu_{12}(Te,Sb,As)_4S_{13}$), а также *теллуриды*, *селениды* и *Cu-сульфостаннаты*. Сульфостаннаты Бараньевского месторождения также детально описаны в работе [18]. По характеристическим признакам рудные тела м. Кайрагач отнесены к HS-типу [41]. При этом Первая рудная зона характеризуется иными минералами: *пиритом*, *халькопиритом*, *электрумом*, *кюстелитом* (Ag_3Au), *акантитом* (Ag_2S), *полибазитом* ($Ag,Cu)_{16}Sb_2S_{11}$) и *ялтаитом* (Ag_3CuS_2), и рассматривается [41] как LS-тип эпитермального оруденения. Таким образом, в пределах одного объекта на разных участках наблюдаются разные типы оруденения. Аналогичная картина описывается и в месторождениях Ирана [43] и Турции [44].

Выводы

Изучение вещественного состава «медной минеральной ассоциации» Бараньевского эпитермального месторождения позволило сформулировать следующие выводы:

1. Основными рудовмещающими породами для «медной минеральной ассоциации с TBS-микроэлементами и золотом» являются иллитовые/иллит-мусковитовые *кварциты* с незначительным содержанием кальцита и плагиоклаза (не более 10 %).
2. Преобладающими гипогенными сульфидами являются халькопирит, пирит с примесью Cu (до 0,9 мас. %), висмутовые сульфосоли, теллуроселениды Bi и Pb, селен-содержащий галенит (до 8,5 мас. %), теллуриды золота и серебра, теллуриды висмута, теллуриды меди, самородное высокопробное ячеистое золото ($Au_{920-980}$).
3. Включения в кварце гомогенизируют в жидкую фазу при температурах 225...305 °C, в кальците в более узком интервале температур – 245...267 °C. Соленость растворов при этом невысокая и изменяется в пределах 0,5...1,2 мас. % экв. NaCl.
4. Учитывая полученный температурный диапазон и экспериментальные данные [17], а также зафиксированные нами трехфазные включения с твердой фазой в виде изометричных правильных кристаллов (предположительно, хлорида натрия) и фиксацию Cl-пленки с помощью ЭДС-детектора в ассоциации с перечисленными минералами (рис. 4), авторы предполагают, что Bi мог переноситься в виде $BiCl_3(aq)$ (III), а Te – через водные комплексы $H_3TeO_3^+$ и H_2TeO_3 . При этом важную роль в процессе формирования руды играли как хлоридные растворы, так и уголекислота.
5. Henley R.W. Epithermal deposits in volcanic terranes // Gold Metallogeny and Exploration. – Glasgow: Blackie, 1991. – P. 133–164.
6. Sillitoe R.H. Epithermal models, genetic types, geometrical controls and shallow features // Mineral Deposits Division, Special Paper. – Saint John's: Geological Association of Canada, 1993. – P. 403–417.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lindgren W. Mineral deposits. – New York; London: McGraw-Hill Book Company, 1933. – 930 p.
2. White D.E. Thermal springs and epithermal ore deposits // Economic Geology. – 1955. – V. 55. – P. 99–154.

5. White N.C., Hedenquist J.W., Epithermal gold deposits: styles, characteristics and exploration // SEG Newsletter. – 1995. – V. 23. – P. 1–9.
6. Epithermal gold deposits: styles, characteristics and exploration / J.W. Hedenquist, E. Izawa, A. Arribas, N.C. White // Resource Geology. – 1996. – V. 1. – P. 1–15.
7. Hedenquist J.W., Arribas R.A. Exploration for epithermal gold deposits // Reviews in Economic Geology. – 2000. – V. 13. – P. 245–277.
8. Sillitoe R., Hedenquist J. Linkages between volcanotectonic settings, ore-fluid compositions, and epithermal precious metal deposits // Society of Economic Geologists Special Publication – 2003. – V. 10. – P. 315–343.
9. Taylor B.E. Epithermal gold deposits // Mineral Deposits of Canada: a synthesis of major deposit-types, district metallogeny, the evolution of geological provinces, and exploration methods / Ed. by W.D. Goodfellow. Mineral Deposits Division, Special Publication. – Saint John's, NL, Canada: Geological Association of Canada, 2007. – V. 5. – P. 113–139.
10. Formation of Pt, Pd and Ni tellurides: experiments in sulfide-telluride systems / H.M. Helmy, C. Ballhaus, J. Berndt, C. Bockrath, C. Wohlgemuth-Ueberwasser // Contributions to Mineralogy and Petrology. – 2007. – V. 153. – P. 577–591.
11. Hybrid nature of the platinum group element chromite-rich rocks of the Noril'sk 1 intrusion: genetic constraints from Cr spinel and spinel-hosted multiphase inclusions / I.F. Chayka, V.S. Kamenetsky, L.M. Zhitova, A.E. Izokh, N.D. Tolstykh, A. Abersteiner, B.M. Lobastov, T.Y. Yakich // Economic Geology. – 2020. – V. 115. – P. 1321–1342.
12. Contact metamorphic and metasomatic processes at the Kharalakh intrusion, Oktyabr'skoe deposit, Noril'sk-Talnakh ore district: application of LA-ICPMS dating of perovskite, apatite, garnet and titanite / A.E. Marfin, A.V. Ivanov, V.S. Kamenetsky, A. Abersteiner, T.Y. Yakich // Economic Geology. – 2020. – V. 115. – P. 1213–1226.
13. Speciation of aqueous tellurium(IV) in hydrothermal solutions and vapors, and the role of oxidized tellurium species in Te transport and gold deposition / P.V. Grundler, J. Brugger, B.E. Etschmann, L. Helm, W. Liu, P.G. Spry, Y. Tian, D. Testemale, A. Pring // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2013. – V. 120. – P. 298–325.
14. Tsumoite and associated tellurides from the Au deposit Libčice near Nový Knín, Czech Republic: mineralogy and genetic significance / J. Sejkora, J. Litochleb, J. Plášil, B. Bureš // Journal of Geosciences. – 2009. – V. 54. – P. 73–82.
15. Ciobanu C.L., Cook N.J., Spry P.G. Telluride and selenide minerals in gold deposits – How and why? // Mineralogy and Petrology. – 2006. – V. 87. – P. 163–169.
16. Conditions of formation of Au–Se–Te mineralization in the Gaching ore occurrence (Maletoyvayam ore field), Kamchatka, Russia / N. Tolstykh, A. Vymazalová, M. Tuhý, M. Shapovalova // Mineralogical Magazine. – 2018. – V. 82. – P. 649–674.
17. The role of Te(IV) and Bi(III) chloride complexes in hydrothermal mass transfer: An X-ray absorption spectroscopic study / B.E. Etschmann, W. Liu, A. Pring, P.V. Grundler, B. Tooth, S. Borg, D. Testemale, D. Brewé, J. Brugger // Chemical Geology. – 2016. – V. 425. – P. 37–51.
18. The gold mineralization of the Baranyevskoe Au-Ag epithermal deposit in Central Kamchatka / N. Tolstykh, D. Bukhanova, M. Shapovalova, A. Borovikov, M. Podlipsky // Minerals. – 2021. – V. 11. – P. 1–23.
19. Большаков Н.М., Газизов Р.Б., Вартамян С.С. Геологическая и минералогическая особенности золото-серебряного Тымлатского рудного узла Камчатки // Руды и металлы. – 2010. – Т. 4. – С. 37–42.
20. Epithermal mineralization of the Zolotoye ore field in Central Kamchatka, Russia. Resource geology / V.M. Okrugin, A.M. Okrugina, E.D. Andreeva, R. Takahashi, H. Matsueda, S. Ono // 57th Annual Meeting of Soc. Resour. Geol – Tokyo: Japan, 2007. – P. 80–82.
21. Exploration tools for linked porphyry and epithermal deposits: Example from the Mankayan intrusion-centered Cu-Au district, Luzon, Philippines / Z. Chang, J.W. Hedenquist, N.C. White, D.R. Cooke, M. Roach, C.L. Deyell, J. Jr. Garcia, J.B. Gemmill, S. McKnight, A.L. Cuisson // Economic Geology – 2011. – V. 106. – P. 1365–1398.
22. Ore-forming ages and sulfur isotope study of hydrothermal deposits in Kamchatka, Russia / R. Takahashi, H. Matsueda, V.M. Okrugin, N. Shikazono, S. Ono, A. Imai, E.D. Andreeva, K. Watanabe // Resource Geology. – 2012. – V. 63. – P. 210–223.
23. Шеймович В.С., Патока М.Г. Геологическое строение зон активного кайнозойского вулканизма. – М.: ГЕОС, 2000. – 208 с.
24. Cherkasova (Yakich) T., Kucherenko I., Abramova R. Rear polymetallic zone of near-veined metasomatic aureole in mesothermal Zun-Holba gold deposit (Eastern Sayan) // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2015. – V. 27: Problems of Geology and Subsurface Development.
25. Estimating gold-ore mineralization potential within Topolninsk ore field (Gorny Altai) / T. Timkin, V. Voroshilov, O. Askanakova, T. Cherkasova, A. Chernyshov, T. Korotchenko // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2015. – V. 27: Problems of Geology and Subsurface Development.
26. Гидротермально-метасоматическая зональность, флюидный режим, и типы золотого оруденения участков Эми и Елена эпitherмального рудного поля Светлое (Хабаровский край) / Д.В. Левочская, Т.Ю. Якич, Д.В. Лесняк, Ю.С. Ананьев // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2021. – Т. 332. – № 10. – С. 17–32.
27. Heald P., Foley N.K., Hayba D.O. Comparative anatomy of volcanic-hosted epithermal deposits: acid-sulfate and adularia-sericitic types // Economic Geology. – 1987. – V. 82. – P. 1–26.
28. A review of intermediate sulfidation epithermal deposits and sub-classification / L. Wang, K.Z. Qin, G.X. Song, G.M. Li // Ore Geology Reviews. – 2019. – V. 107. – P. 434–456.
29. Mineralogy of the Svetloye epithermal district, Okhotsk-Chukotka volcanic belt, and its insights for exploration / T.Yu. Yakich, Y.S. Ananyev, A.S. Ruban, R.Y. Gavrillov, D.V. Lesnyak, D.V. Levochskaya, O.V. Savinova, M.A. Rudmin // Ore Geology Reviews. – 2021. – V. 136. – 104257.
30. Corbett G.J., Leach T.M. Southwest Pacific rim gold–copper systems: structure, alteration and mineralization. – Littleton: Society of Economic Geologists Special Publication, 1998. – 236 p.
31. Roedder E. Interpretation and utilization of inclusion measurements – compositional data on liquid and gas inclusions // Reviews in Mineralogy. – 1984. – V. 12. – P. 221–250.
32. Буханова Д.С. Минералогическо-геохимические особенности Малмыжского золото-медно-порфирового месторождения, Хабаровский край: дис. ... канд. геол.-минерал. наук. – Петропавловск-Камчатский, 2020. – 200 с.
33. Ore mineralogy and fluid inclusion constraints on the temporal and spatial evolution of a high-sulfidation epithermal Cu-Au-Ag deposit in the Recksk ore complex, Hungary / Á. Takács, F. Molnár, J. Turi, A. Moggessie, J.C. Menzies // Economic Geology. – 2017. – V. 112. – P. 1461–1481.
34. Steven T.A., Ratté J.C. Geology and ore deposits of the Summitville District, San Juan Mountains, Colorado, United States Geological Survey Professional Paper. – Washington, NL, Canada: Geological Association of Canada, 1960. – V. 343. – 70 p.
35. Stoffregen R. Genesis of acid-sulfate alteration and Au-Cu-Ag mineralization at Summitville, Colorado // Economic Geology. – 1987. – V. 82. – P. 1575–1591.
36. Mineralogy and geochemical environment of formation of the Perama Hill high-sulfidation epithermal Au-Ag-Te-Se deposit, Petrota Graben, NE Greece / P.C. Voudouris, V. Melfos, P.G. Spry, R. Moritz, C. Papavassiliou, G. Falalakis // Mineralogy and Petrology. – 2011. – V. 103. – P. 79–100.
37. Geology and fluid inclusion geochemistry of the Zijinshan high-sulfidation epithermal Cu-Au deposit, Fujian Province, SE China: implication for deep exploration targeting / J. Zhong, Y.-J. Chen, J. Chen, J.-P. Qi, M.-C. Dai // Journal of Geochemical Exploration. – 2018. – V. 184. – P. 49–65.
38. Некрасов И.Я. Генезис Асачинского вулканогенного золотого месторождения на Камчатке // Доклады РАН. – 1996. – Т. 348. – № 1. – С. 94–96.
39. Warmada I.W., Lehmann B. Polymetallic sulfides and sulfosalts of the Pongkor epithermal gold–silver deposit, West Java, Indonesia // The Canadian Mineralogist. – 2003. – V. 41. – P. 185–200.
40. Изохронное Rb-Sr датирование процессов позднепалеозойского эпitherмального рудогенеза на примере месторождения золота Кайрагач (Кураминский рудный район, Срединный Тянь-Шань) / И.В. Чернышев, В.А. Коваленкер, Ю.В. Гольцман,

- О.Ю. Плотинская, Э.Д. Байрова, Т.И. Олейникова // Геохимия. – 2011. – Т. 2. – С. 115–128.
41. Ore mineralogy, fluid inclusions, age and isotopic characteristics of the Late Paleozoic high-sulphidation epithermal gold-telluride deposits in the Kurama Mountains, Middle Tien Shan / V.A. Kovalenker, I.V. Chernyshev, O.Yu. Plotinskaya, V.Yu. Prokofev // Gold-Silver-Telluride Deposits of the Quadrilateral, South Apuseni Mts., Romania. Guidebook of the International Field Workshop of IGCP project 486. – Alba Iulia, Romania: IAGOD Guidebook Series 12, 2004. – P. 239–241.
42. Минералогия, геохимия и генезис золото-сульфидно-селенидно-теллуридных руд месторождения Кайрагач (Республика Узбекистан) / В.А. Коваленкер, О.Ю. Плотинская, В.Ю. Прокофьев, Ю.Л. Гертман, Р.И. Конеев, В.В. Поморцев // Геология рудных месторождений. – 2003. – Т. 45. – № 3. – С. 195–227.
43. The Chah-Mesi epithermal Cu-Pb-Zn-(Ag-Au) deposit and its link to the Meiduk porphyry copper deposit, SE Iran: evidence from sulfosalt chemistry and fluid inclusions / F. Altenberger, J.G. Raith, R.J. Bakker, A. Zarasvandi // Ore Geology Reviews. – 2022. – V. 142. – 104732.
44. Rabayrol F., Hart C.J.R. Petrogenetic and tectonic controls on magma fertility and the formation of post-subduction porphyry and epithermal mineralization along the late Cenozoic Anatolian Metallogenic Trend, Turkey // Mineralium Deposita. – 2020. – V. 56. – P. 279–306.

Поступила 26.09.2022 г.

Прошла рецензирование 25.10.2022 г.

Информация об авторах

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

Буханова Д.С., кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник Института вулканологии и сейсмологии ДВО РАН.

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

Сарсекеева Э.М., геолог рудника Нурказган, филиал ТОО «Корпорация Казахмыс» – ПО «Карагандацветмет».

Левочская Д.В., аспирант отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета; начальник отдела поисковых работ Хабаровского филиала АО «Полиметалл УК».

Николаева А.Н., инженер, аспирант отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Максимов П.Н., учебный мастер, аспирант отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Кутырев А.В., кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник Института вулканологии и сейсмологии ДВО РАН.

Жегунов П.С., младший научный сотрудник Института вулканологии и сейсмологии ДВО РАН.

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

UDC 552.113

MINERAL FEATURES OF THE COPPER ASSOCIATION OF THE BARANEVSKOE EPITHERMAL DEPOSIT (CENTRAL KAMCHATKA)

Tamara Yu. Yakich¹,
cherkasovatu@tpu.ru

Daria S. Bukhanova²,
dasha-snejinka@yandex.ru

Ekaterina A. Sinkina¹,
vea@tpu.ru

Elmira M. Sarsekeeva³,
elmiras0710@gmail.com

Darya V. Levochskaya^{1,4},
levochskayaDV@polymetal.ru

Anastasiya N. Nikolaeva¹,
nikolaevaanastas759@gmail.com

Prokopy N. Maximov¹,
pnm1@tpu.ru

Anton V. Kutyrev²,
anton.v.kutyrev@gmail.com

Pavel S. Zhegunov²,
pavel.zhegunov@bk.ru

Maxim A. Rudmin¹,
rudminma@tpu.ru

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

² Institute of Volcanology and Seismology,
9, Piip boulevard, Petropavlovsk-Kamchatsky, 683006, Russia.

³ Nurkazgan mine, Kazakhmys Corporation LLP – PA Karagandatsvetmet,
12, Abay street, Karaganda, 100000, Republic of Kazakhstan.

⁴ JSC Polymetal Management, Khabarovsk branch,
18, Muravev-Amursky street, Khabarovsk, 680000, Russia.

The relevance of this study is determined by lack of information of the behavior and accumulation of non-conventional metals (-oids), such as tellurium, bismuth, selenium (TBS-microelements), involved in modern industries, as well as the limited information about deposits, in which they are able to accumulate significant concentrations, including in association with native gold. Such objects are represented by some epithermal deposits. Russia's share in the total balance of these deposits accounts for a negligible number, although in some regions, such as the Arctic, Siberian and Far East, they have a significant role. **The key task** of this research is to investigate the material composition and conditions of gold and TBS-microelements formation in an exotic for the low sulfidation type «copper mineral association» of the Baranyevskoe Au-Ag epithermal deposit (Central Kamchatka). The objects of the research are ores and their host altered rocks in the form of core-, hand-and-chip-samples.

Research methods. Minerals, ores, and host altered rocks were studied by electron and optical microscopy, as well as by X-ray diffraction analysis, microthermometry, Raman and infrared spectroscopy. To determine the temperatures of phase transitions, salinity and composition of gas-liquid inclusions, microthermometry and Raman spectrometry of bipolished plates were carried out.

It was established that the main volume of the «copper mineral association» with gold enriched in tellurium, selenium, bismuth is associated with illite-muscovite quartz formed in modern altered rocks of late Miocene–Holocene age. The composition of copper mineralization is represented by copper sulfides (geerite (Cu₈S₅), sometimes with impurities of Pd (up to 0,8 wt. %) and Te (up to 1,9 wt. %), chalcopyrite, bornite, tetrahedrite fahlore with Bi impurities (up to 11,16 wt. %), wittichenite (Cu₃BiS₃), emplectite (CuBiS₂), miharaitite (PbCu₄FeBiS₆), aikinite (CuPbBiS₃), finegrade gold (Au_{920–980}), gold and silver tellurides, telluro-selenides Bi and Pb, including non-stoichiometric (unknown), to a lesser extent, pyrite sporadically enriched in Cu (up to 0,9 wt. %), galena enriched in Se (up to 8,5 wt. %). As a result of the data obtained, it was established that the gas-liquid inclusions in quartz and calcite, the hydrothermal-ore process proceeded at temperatures of 250...305 °C at a salinity of 0,5...1,2 wt. % NaCl equiv. As a result of studying the material composition of ore and vein mineralization, it is assumed that aqueous H₃TeO₃ and H₂TeO₃, chloride BiCl₃(aq) (III) solutions, and carbon dioxide participated in ore formation.

Key words:

tellurium, selenium, bismuth, epithermal gold deposits, Central Kamchatka, Balkhach ore cluster, Baranyevskoe deposit.

REFERENCES

- Lindgren W. *Mineral deposits*. New York, London, McGraw-Hill Book Company, 1933. 930 p.
- White D.E. Thermal springs and epithermal ore deposits. *Economic Geology*, 1955, vol. 55, pp. 99–154.
- Henley R.W. Epithermal deposits in volcanic terranes. *Gold Metallogeny and Exploration*. Glasgow, Blackie, 1991. pp. 133–164.
- Sillitoe R.H. Epithermal models, genetic types, geometrical controls and shallow features. *Special Paper*. Saint John's, Geological Association of Canada, 1993. pp. 403–417.
- White N.C., Hedenquist J.W. Epithermal gold deposits: styles, characteristics and exploration. *SEG Newsletter*, 1995, vol. 1, pp. 9–13.
- Hedenquist J.W., Izawa E., Arribas A., White, N.C. Epithermal gold deposits: styles, characteristics and exploration. *Resource Geology*, 1996, vol. 1, pp. 9–13.
- Hedenquist J.W., Arribas R.A. Exploration for epithermal gold deposits. *Reviews in Economic Geology*, 2000, vol. 13, pp. 245–277.
- Sillitoe R., Hedenquist J. Linkages between volcanotectonic settings, ore-fluid compositions, and epithermal precious metal deposits. *Society of Economic Geologists Special Public*, 2003, vol. 10, pp. 315–343.

9. Taylor B.E. Epithermal gold deposits. Mineral Deposits of Canada: a synthesis of major deposit-types, district metallogeny, the evolution of geological provinces, and exploration methods. Ed. by W.D. Goodfellow. Mineral Deposits Division, Special Publication. Saint John, NL, Canada, Geological Association of Canada, 2007. Vol. 5, pp. 113–139.
10. Helmy H.M., Ballhaus C., Berndt J., Bockrath C., Wohlgemuth-Ueberwasser C. Formation of Pt, Pd and Ni tellurides: experiments in sulfide-telluride systems. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2007, vol. 153, pp. 577–591.
11. Chayka I.F., Kamenetsky V.S., Zhitova L.M., Izokh A.E., Tolstykh N.D., Abersteiner A., Lobastov B.M., Yakich T.Y. Hybrid nature of the platinum group element chromite-rich rocks of the Norilsk 1 intrusion: genetic constraints from Cr spinel and spinel-hosted multiphase inclusions. *Economic Geology*, 2020, vol. 115, pp. 1321–1342.
12. Marfin A.E., Ivanov A.V., Kamenetsky V.S., Abersteiner A., Yakich T.Y. Contact metamorphic and metasomatic processes at the Kharaelakh intrusion, Oktyabr'skoe deposit, Noril'sk-Talnakh ore district: application of LA-ICPMS dating of perovskite, apatite, garnet and titanite. *Economic Geology*, 2020, vol. 115, pp. 1213–1226.
13. Grundler P.V., Brugger J., Etschmann B.E., Helm L., Liu W., Spry P.G., Tian Y., Testemale D., Pring A. Speciation of aqueous tellurium(IV) in hydrothermal solutions and vapors, and the role of oxidized tellurium species in Te transport and gold deposition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, vol. 120, pp. 298–325.
14. Sejkora J., Litochleb J., Plášil J., Bureš B. Tsumoite and associated tellurides from the Au deposit Liběc near Nový Knín, Czech Republic: mineralogy and genetic significance. *Journal of Geosciences*, 2009, vol. 54, pp. 73–82.
15. Ciobanu C.L., Cook N.J., Spry P.G. Telluride and selenide minerals in gold deposits – How and why? *Mineralogy and Petrology*, 2006, vol. 87, pp. 163–169.
16. Tolstykh N., Vymazalová A., Tuhý M., Shapovalova M. Conditions of formation of Au–Se–Te mineralization in the Gaching ore occurrence (Maletoyvayam ore field), Kamchatka, Russia. *Mineralogical Magazine*, 2018, vol. 82, pp. 649–674.
17. Etschmann B.E., Liu W., Pring A., Grundler P.V., Tooth B., Borg S., Testemale D., Brewe D., Brugger J. The role of Te(IV) and Bi(III) chloride complexes in hydrothermal mass transfer: An X-ray absorption spectroscopic study. *Chemical Geology*, 2016, vol. 425, pp. 37–51.
18. Tolstykh N., Bukhanova D., Shapovalova M., Borovikov A., Podlipsky M. The gold mineralization of the Baranyevskoe Au-Ag epithermal deposit in Central Kamchatka. *Minerals*, 2021, vol. 11, pp. 1–23.
19. Bolshakov N.M., Gazizov R.B., Vartanyan S.S. Geological-structural setting and mineralogical-geochemical peculiarities of gold-silver mineralization within the Tylmanskoy ore node, Kamchatka. *Ores and Metals*, 2000, vol. 4, pp. 37–42. In Rus.
20. Okrugin V.M., Okrugina A.M., Andreeva E.D., Takahashi R., Matsueda H., Ono S. Epithermal mineralization of the Zolotoye ore field in Central Kamchatka, Russia. *Resource geology. 57th Annual Meeting of Soc. Resour. Geol.* Tokyo, Japan, 2007, pp. 80–82.
21. Chang Z., Hedenquist J.W., White N.C., Cooke D.R., Roach M., Deyell C.L., Garcia J. Jr., Gemmill J.B., McKnight S., Cuisson A.L. Exploration tools for linked porphyry and epithermal deposits: Example from the Mankayan intrusion-centered Cu-Au district, Luzon, Philippines. *Economic Geology*, 2011, vol. 106, pp. 1365–1398.
22. Takahashi R., Matsueda H., Okrugin V.M., Shikazono N., Ono S., Imai A., Andreeva E.D., Watanabe K. Ore-forming ages and sulfur isotope study of hydrothermal deposits in Kamchatka, Russia. *Resource Geology*, 2012, vol. 63, pp. 210–223.
23. Sheimovich V.S., Patoka M.G. *Geologicheskoe stroenie zon aktivnogo kaynozoyzskogo vulkanizma* [Geological structure of active Cenozoic volcanic zones]. Moscow, GEOS Publ., 2000. 208 p.
24. Cherkasova (Yakich) T., Kucherenko I., Abramova R. Rear polymetal zone of near-veined metasomatic aureole in mesothermal Zun-Holba gold deposit (Eastern Sayan). *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2015, vol. 27. *Problems of Geology and Subsurface Development*.
25. Timkin T., Voroshilov V., Askanakova O., Cherkasova (Yakich) T., Chernyshov A., Korotchenko T. Estimating gold-ore mineralization potential within Topolninsk ore field (Gorny Altai). *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2015, vol. 27. *Problems of Geology and Subsurface Development*.
26. Levochskaya D.V., Yakich T.Y., Lesniak D.V., Ananyev Y.S. Hydrothermal-altered zoning, fluid conditions, and types of gold mineralization within the Elena and Emy deposits of the epithermal Svetloe ore district (Khabarovsk territory). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2021, vol. 332, no. 10, pp. 17–32. In Rus.
27. Heald P., Foley N.K., Hayba D.O. Comparative anatomy of volcanic-hosted epithermal deposits: acid-sulfate and adularia-sericite types. *Economic Geology*, 1987, vol. 82, pp. 1–26.
28. Wang L., Qin K.Z., Song G.X., Li G. M. A review of intermediate sulfidation epithermal deposits and subclassification. *Ore Geology Reviews*, 2019, vol. 107, pp. 434–456.
29. Yakich T.Y., Ananyev Y.S., Ruban A.S., Gavrilov R.Y., Lesnyak D.V., Levochskaia D.V., Savinova O.V., Rudmin M.A. Mineralogy of the Svetloye epithermal district, Okhotsk-Chukotka volcanic belt, and its insights for exploration Ore Geol. Rev., 2021, vol. 136, 104257.
30. Corbett G.J., Leach T.M. *Southwest Pacific rim gold-copper systems: structure, alteration and mineralization*. Littleton, Society of Economic Geologists Special Publ., 1998. 236 p.
31. Roedder E. Interpretation and utilization of inclusion measurements – compositional data on liquid and gas inclusions. *Reviews in Mineralogy*, 1984, vol. 12, pp. 221–250.
32. Bukhanova D.S. *Mineralogo-geokhimicheskie osobennosti Malmyzhskogo zoloto-medno-porfirovogo mestorozhdeniya, Khabarovskiy Kray*. Dis. Fand. nauk [Mineralogical and geochemical features of the Malmyzh gold-copper-porphyry deposit, Khabarovsk Territory. Cand. Diss.]. Petropavlovsk-Kamchatsky, 2020. 200 p.
33. Takács Á., Molnár F., Turi J., Mogessie A., Menzies J.C. Ore mineralogy and fluid inclusion constraints on the temporal and spatial evolution of a high-sulfidation epithermal Cu-Au-Ag deposit in the Reck ore complex, Hungary. *Economic Geology*, 2017, vol. 112, pp. 1461–1481.
34. Steven T.A., Ratte J.C. *Geology and ore deposits of the Summitville District, San Juan Mountains*. Colorado, United States Geological Survey Professional Paper. 343, 1960. 70 p.
35. Stoffregen R. Genesis of acid-sulfate alteration and Au-Cu-Ag mineralization at Summitville, Colorado. *Economic Geology*, 1987, vol. 82, pp. 1575–1591.
36. Voudouris P.C., Melfos V., Spry P.G., Moritz R., Papavassiliou C., Falalakis G. Mineralogy and geochemical environment of formation of the Perama Hill high-sulfidation epithermal Au-Ag-Te-Se deposit, Petrola Graben, NE Greece. *Mineralogy and Petrology*, 2011, vol. 103, pp. 79–100.
37. Zhong J., Chen Y.-J., Chen J., Qi J.-P., Dai M.-C. Geology and fluid inclusion geochemistry of the Zijinshan high-sulfidation epithermal Cu-Au deposit, Fujian Province, SE China: implication for deep exploration targeting. *Journal of Geochemical Exploration*, 2018, vol. 184, pp. 49–65.
38. Nekrasov I.Y. Genesis of the Asachinskoe volcanogenic gold deposit in Kamchatka. *Doklady Earth Sciences*, 1996, vol. 348, pp. 94–96. In Rus.
39. Warmada I.W., Lehmann B. Polymetallic sulfides and sulfosalts of the Pongkor epithermal gold-silver deposit, West Java, Indonesia. *The Canadian Mineralogist*, 2003, vol. 41, pp. 185–200.
40. Chernyshev I.V., Kovalenker V.A., Goltsman Yu.V., Plotinskaya O.Yu., Bairova E.D., Oleinikova T.I. Isochronous Rb-Sr dating of Late Paleozoic epithermal ore genesis processes on the example of the Kairagach gold deposit. *Geochemistry*, 2011, vol. 2, pp. 115–128. In Rus.
41. Kovalenker V.A., Chernyshev I.V., Plotinskaya O.Yu., Prokofiev V.Yu. Ore mineralogy, fluid inclusions, age and isotopic characteristics of the Late Paleozoic high-sulfidation epithermal gold-telluride deposits in the Kurama Mountains, Middle Tien Shan. *Gold-Silver-Telluride Deposits of the Quadrilateral, South Apuseni Mts., Romania. Guidebook of the International Field Workshop of IGCP project 486*. Alba Iulia, Romania, IAGOD Guidebook Series 12, 2004. pp. 239–241.
42. Kovalenker V.A., Plotinskaya O.Yu., Prokofiev V.Yu., Gertman Yu.L., Koneev R.I., Pomortsev V.V. Mineralogy, geochemistry and genesis of gold-sulfide-selenide-telluride ores of the Kairagach deposit (Republic of Uzbekistan). *Geology Ore Deposits*, 2003, vol. 45, no. 3, pp. 195–227. In Rus.

43. Altenberger F., Raith J.G., Bakker R.J., Zarasvandi A. The Chah-Mesi epithermal Cu-Pb-Zn-(Ag-Au) deposit and its link to the Meiduk porphyry copper deposit, SE Iran: evidence from sulfosalt chemistry and fluid inclusions. *Ore Geology Reviews*, 2022. vol. 142, 104732.
44. Rabayrol F., Hart C.J.R. Petrogenetic and tectonic controls on magma fertility and the formation of post-subduction porphyry and epithermal mineralization along the late Cenozoic Anatolian Metallogenic Trend, Turkey. *Mineralium Deposita*, 2020. vol. 56, pp. 279–306.

Received: 26 September 2022.

Reviewed: 25 October 2022.

Information about the authors

Tamara Yu. Yakich, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Daria S. Bukhanova, Cand. Sc., senior researcher, Institute of Volcanology and Seismology.

Ekaterina A. Sinkina, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Elmira M. Sarsekeeva, geologist at Nurkazgan mine, Kazakhmys Corporation LLP – PA Karagandatsvetmet.

Darya V. Levochskaya, postgraduate student, National Research Tomsk Polytechnic University; head of the department, JSC Polymetal Management, Khabarovsk branch.

Anastasiya N. Nikolaeva, engineer, postgraduate student, National Research Tomsk Polytechnic University.

Prokopy N. Maximov, training master, postgraduate student, National Research Tomsk Polytechnic University.

Anton V. Kutyrev, Cand. Sc., senior researcher, Laboratory of Mineralogy, Institute of Volcanology and Seismology.

Pavel S. Zhegunov, junior researcher, Institute of volcanology and Seismology.

Maxim A. Rudmin, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

УДК 550.42; 550.47

ВЛИЯНИЕ МЕТАНОВЫХ СИПОВ НА МОРФОЛОГИЮ АУТИГЕННОГО ПИРИТА В ДОННЫХ ОСАДКАХ КОНТИНЕНТАЛЬНОГО СКЛОНА МОРЯ ЛАПТЕВЫХ

Рубан Алексей Сергеевич¹,
ruban@tpu.ru

Милевский Яков Вадимович¹,
yvm16@tpu.ru

Черных Денис Вячеславович²,
denis.chernykh.vl@gmail.com

Гершелис Елена Владимировна¹,
elenapanova@tpu.ru

Дударев Олег Викторович²,
dudarev@poi.dvo.ru

Доманюк Анна Витальевна²,
domaniuk.av@poi.dvo.ru

Семилетов Игорь Петрович^{2,1},
ipsemiletov@gmail.com

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

² Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН,
Россия, 690041, г. Владивосток, ул. Балтийская, 43.

Актуальность. В работе представлены результаты изучения морфологии и размеров аутигенного пирита, присутствующего в донных осадках как в рассеянном виде, так и в ассоциации с карбонатными стяжениями. С позиции изучения условий раннего диагенеза аутигенный пирит считается наиболее важным сульфидным минералом железа по причине его наибольшей диагенетической стабильности относительно других сульфидов железа. Ранее проведенные многочисленные исследования морфологии и размеров аутигенного пирита показывают возможность использования этой информации для оценки окислительно-восстановительных условий осадконакопления и раннего диагенеза как в современных, так и в древних осадочных бассейнах.

Целью работы являлось изучение морфологических и размерных характеристик аутигенного пирита для оценки влияния сульфат-управляемого анаэробного окисления метана на условия раннего диагенеза.

Методы: гидроакустические исследования (Kongsberg EA600), рентгенодифракционный анализ (Bruker D2 Phaser), сканирующая электронная микроскопия с локальным энергодисперсионным анализом (TESCAN VEGA 3 SBU).

Основные результаты. В морфологическом отношении пирит представлен идиоморфными и гелидоморфными кристаллами, фрамбоидами и их скоплениями, радиальными наростами, а также стержневидными агрегатами. Средний диаметр фрамбоидов, а также высокое значение стандартного отклонения в обеих рассматриваемых выборках свидетельствует о диагенетическом происхождении пирита. Сульфат-управляемое анаэробное окисление метана является доминирующим процессом, контролирующим формирование сульфидов железа, что подтверждается наличием достаточно крупных фрамбоидов диаметром до 49 мкм. Наблюдаемое разнообразие морфологических форм пирита может отражать изменение диагенетической среды с течением времени, вызванное вариативностью потока метан-содержащих флюидов.

Ключевые слова:

аутигенный пирит, диагенез, метановые силы, анаэробное окисление метана, сульфатредукция, море Лаптевых.

Введение

Метан, являясь наряду с двуокисью углерода сильнейшим парниковым газом, играет важнейшую роль в глобальном изменении климата в масштабах геологического времени [1–3]. В общем бюджете метана в океане большая часть приходится на метан, поступающий через холодные сипы [4]. Холодные сипы представляют собой участки в Мировом океане, в пределах которых с поверхности дна осуществляется разгрузка флюидов, содержащих различные углеводородные газы, главным образом метан. Однако значительная доля (около 80–90 %) просачивающегося метана окисляется в верхней части осадочного разреза в результате сульфат-управляемого анаэробного окисления метана (СУ-АОМ), не попадая в океан [5]. Помимо этого, эмиссия метана в атмосферу происходит только в случае его высоких концентраций в поверхностном горизонте водной толщи. В противном случае метан растворяется в воде, не достигая грани-

цы «морская вода – атмосфера». Таким образом, СУ-АОМ является естественным механизмом, лимитирующим выбросы метана в атмосферу [6].

СУ-АОМ протекает в сульфат-метановой транзитной зоне (СМТЗ), образующейся в результате столкновения восходящего метан-содержащего флюида и сульфата, содержащегося в поровой воде [7–9]. Вследствие СУ-АОМ возникает избыток продуцируемого растворенного неорганического углерода, а также увеличивается щёлочность поровой воды. Это способствует осаждению карбонатных минералов, характеризующихся относительно легким изотопным составом карбонатного углерода [10–12]. Помимо СУ-АОМ другим ключевым процессом, протекающим в СМТЗ, является бактериальная сульфат редукция, способствующая продуцированию сероводорода. При достаточных концентрациях растворенных сероводорода и железа происходит осаждение метастабильных моносulfидов или полисульфидов железа

(например, макинавит и грейгит соответственно), которые впоследствии переходят в пирит [13–17]. Ввиду того, что аутигенные карбонаты наследуют изотопный сигнал «родительского» углерода, а также накапливают в себе некоторые редокс-чувствительные элементы, их изучение является наиболее распространенным инструментом для оценки источников метана, интенсивности флюидного потока, вертикального положения СМТЗ и т. д. [18–20]. Однако аутигенное карбонатообразование характерно не для всех сипов, поскольку активность этого процесса зависит от интенсивности просачивания метана [21, 22]. В этом случае для оценки условий раннего диагенеза необходимо использовать другие индикаторы просачивания метан-содержащих флюидов, одним из которых могут служить сульфидные минералы.

Пирит – один из наиболее распространенных аутигенных минералов, встречающихся в морских отложениях. Его образование происходит благодаря микробному восстановлению сульфата в бескислородных условиях [23]. С позиции изучения условий раннего диагенеза аутигенный пирит считается наиболее важным сульфидным минералом железа по причине его наибольшей диагенетической стабильности относительно других сульфидов железа [23]. Доминирующими морфологическими формами пирита, как в современных осадках, так и в древних породах, являются фрамбоиды и идиоморфные кристаллы [24]. Пиритовые фрамбоиды представляют собой плотно упакованные, как правило, сферические агрегаты микрокристаллов одинакового размера, которые имеют кубическую, октаэдрическую или сферическую форму [13, 25]. Ранее проведенные многочисленные исследования морфологии и размеров аутигенного пирита показывают возможность использования этой информации для оценки окислительно-восстановительных условий осадконакопления и раннего диагенеза как в современных [26, 27], так и в древних осадочных бассейнах [28, 29].

В данной работе представлены результаты исследования влияния просачивания метана на морфологию и размер аутигенного пирита, находящегося в ассоциации с карбонатными стяжениями, а также рассеянного во вмещающих донных осадках. Изученные карбонаты и осадки были отобраны на недавно открытом и крайне малоизученном участке разгрузки метан-содержащих флюидов, расположенном в пределах континентального склона моря Лаптевых.

Геологические условия

Море Лаптевых – эпиконтинентальное море, границами которого являются архипелаг Северная Земля и полуостров Таймыр на западе и Новосибирские острова на востоке. Площадь моря оценивается в 673000 км², а более 70 % площади акватории представлено шельфом с глубинами менее 100 м. Границей внешнего шельфа является изобата с отметкой 100 м, ниже которой простирается континентальный склон.

В тектоническом отношении море Лаптевых располагается на сочленении трёх крупных разнородных

и разновозрастных структур – древней Сибирской платформы, мезозойской Верхояно-Колымской складчатой системы и молодого Евразийского океанического бассейна со срединным хр. Гаккеля [30]. Осадочный чехол, мощность которого оценивается в 13–16 км [31, 32], осложнен многочисленными разрывными нарушениями, образующими рифтовую систему моря Лаптевых. В пределах континентального склона рифтовая система моря Лаптевых пересекается с Хатангско-Ломоносовской зоной разломов, интерпретируемой как трансформный разлом, сформированный в палеоцене [33].

Район исследований, где был собран фактический материал, расположен в верхней части континентального склона моря Лаптевых. Результаты интерпретации данных сейсморазведки, проведенной в этом районе ОАО «МАГЭ», демонстрируют наличие в верхней части осадочного чехла субпараллельного дну отражающего горизонта (горизонт BSR), вероятно, соответствующего подошве зоны стабильности газовых гидратов, ниже которого прогнозируется газонасыщенный слой [34].

На настоящий момент отсутствуют опубликованные данные о содержаниях метана в воде и донных осадках в пределах участков разгрузки CH₄ на континентальном склоне моря Лаптевых. Концентрации растворенного CH₄ в придонном горизонте водной толщи на сипах, расположенных на внешнем шельфе моря Лаптевых, достигают 1,5 мМ [35], а в донных осадках – 539 мМ [6].

Материал и методы

Фактический материал для данного исследования, представленный донными осадками с аутигенными карбонатными стяжениями, был отобран на станции АМК-6939 (координаты станции 77°17'4" с.ш. и 122°5'45" в.д., глубина воды 294 м; рис. 1) в ходе 82-го рейса НИС «Академик Мстислав Келдыш». Пробоотбор производился и использованием дночерпателя, позволяющего получать донные осадки с глубины до 40 см ниже морского дна. Следовательно, в осадочном разрезе рассматриваемые карбонаты залегают в горизонте 0–40 см. Непосредственно после пробоотбора донные осадки упаковывались в пластиковые пакеты и замораживались. Карбонатные образования, размер которых достигал 10 см, были обнаружены при промывке донных осадков и также хранились при отрицательных температурах.

Регистрация глубоководных газовых факелов выполнялась с помощью гидрографического научного эхолота Kongsberg EA600, работающего на частоте 12 кГц и излучающего акустический сигнал с периодом в 0,5 Гц, и шириной импульса, равной 0,512 мс. Скорость научно-исследовательского судна в момент регистрации ГФ составляла 9,2 узлов, курс 272°.

Минералогические исследования выполнялись методами рентгенодифракционного анализа и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Общий минералогический состав карбонатных стяжений определялся с помощью рентгеновского дифрактометра Bruker D2 Phaser с Cu-анодом при напряжении рентгеновской трубки

30 кВ и силе тока 10 мА. Углы съемки 2-тета составляли от 5° до 70°, вращение – 20 об./мин, выдержка – 2 секунды в точке, шаг – 0,02°. Сканирующая электронная микроскопия выполнялась с использованием микроскопа TESCAN VEGA 3 SBU, оборудованного детектором OXFORD X-Max 50 для рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализа (ЭДС). Для этого из карбонатных стяжений были изготовлены полированные шлифы. Из донных осадков было изготовлено два вида препаратов. Для изучения внешней морфологии пирита высушенные донные осадки без предварительной меха-

нической обработки тонким слоем насыпались на двухсторонний электропроводящий углеродный скотч. С целью изучения внутренней структуры пиритовых агрегатов изготавливались полированные шашки-брикеты. Подготовленные образцы карбонатов и донных осадков напылялись углеродом и исследовались при ускоряющем напряжении 20 кВ и интенсивности тока зонда в пределах 6...12 нА. В общей сложности было проанализировано 9 препаратов, изготовленных из карбонатных стяжений, и 6 препаратов, изготовленных из донных осадков.

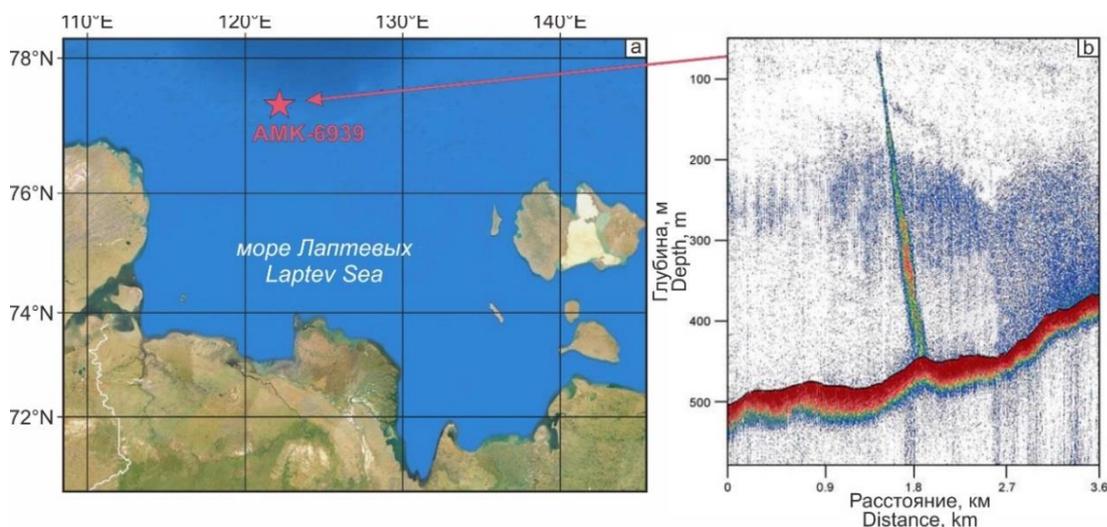


Рис. 1. Расположение станции пробоотбора АМК-6939 (а) и гидроакустический разрез газового факела, полученный в исследуемом районе (б)

Fig. 1. Location of sampling station AMK-6939 (a) and hydro-acoustical images of a detected gas flare obtained in the study area (b)

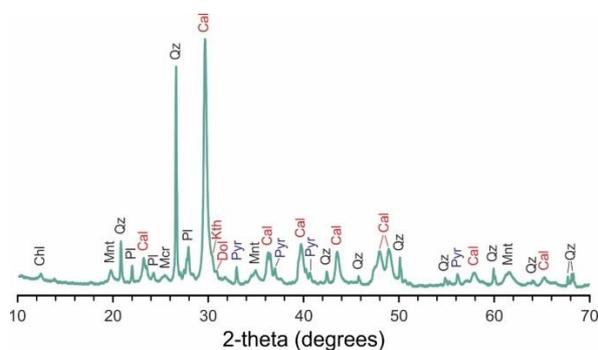


Рис. 2. Рентгенограмма карбонатных стяжений с континентального склона моря Лаптевых (образец АМК-6939/6). Qz – кварц, Cal – Mg-кальцит, Dol – доломит, Kth – кутногорит, Pl – плагиоклаз, Mcr – микроклин, Chr – хлорит, Mnt – монтмориллонит, Pyr – пирит

Fig. 2. XRD pattern of the carbonate nodules from Laptev Sea continental slope (sample AMK-6939/6). Qz – quartz, Cal – Mg-calcite, Dol – dolomite, Kth – kutnohorite, Pl – plagioclase, Mcr – microcline, Chr – chlorite, Mnt – montmorillonite, Pyr – pyrite

Результаты

Минеральный состав карбонатных стяжений

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, среди карбонатных минералов в стяжениях выявлены

Mg-кальцит, доломит и кутногорит, суммарное содержание которых варьирует от 32,8 до 52,1 % (рис. 2). Обломочная фракция представлена кварцем (22,1–27,9 %), полевыми шпатами (11,7–24,8 %) и глинистыми минералами (11,2–20,3 %). Кварц и полевые шпаты представлены округлыми зернами алевритовой размерности, беспорядочно распределенными в карбонатной матрице. Микрокристаллическая карбонатная матрица в основном состоит из агрегата Mg-кальцита и глинистых минералов. Содержание пирита варьирует от 1,0 до 2,5 %. Значения d_{104} валовых проб карбонатных стяжений находятся в пределах от 2,993 до 3,008 Å, а расчетные значения содержания $MgCO_3$ изменяются в диапазоне от 9,1 до 14,0 мольных %, что соответствует высокомагнезальному кальциту.

Морфология и размер пирита

Согласно наблюдениям СЭМ, идиоморфные кристаллы и фрамбоиды являются двумя доминирующими формами пирита, присутствующими в исследованных образцах карбонатных стяжений (рис. 3). Идиоморфный пирит встречается в виде отдельных октаэдрических кристаллов, а также их скоплений (рис. 3, b). Размер октаэдрических кристаллов варьирует в диапазоне от 3 до 6 мкм, но чаще встречаются кристаллы с размером ~5 мкм. Фрамбоидальный пирит представлен несколькими морфологиче-

скими типами: «нормальные» фрамбонды (рис. 3, e, i), фрамбонды с правильными гипидиоморфными или идиоморфными очертаниями (рис. 3, c, f), агрегаты типа «sunflower» (рис. 3, b, d). Последние представляют собой фрамбондальное внутреннее ядро, состоящее из микрокристаллов различной формы, окруженное вторичной коркой (радиальными наростами) удлиненных кристаллов. Слагающие фрамбонды микрокристаллы пирита имеют октаэдрическую, сферическую и неправильную форму. В среднем их размер варьирует от 0,5 до 1 мкм. В зависимости от внутренней ориентировки микрокристал-

лов фрамбонды можно разделить на два типа: (1) с нерегулярной структурой упаковки (рис. 3, i), состоящей из сферических и неправильных микрокристаллов, и (2) с регулярной структурой упаковки (рис. 3, c), состоящей из идиоморфных октаэдрических микрокристаллов. Также встречаются линейные (рис. 3, g) скопления фрамбондов и стержневидные агрегаты пирита (рис. 3, f). Последние имеют длину до 500 мкм и состоят из идиоморфных фрамбондов сложной морфологической формы с размером около 15 мкм в поперечнике, на срезе которых видна фрамбондальная структура (рис. 3, f).

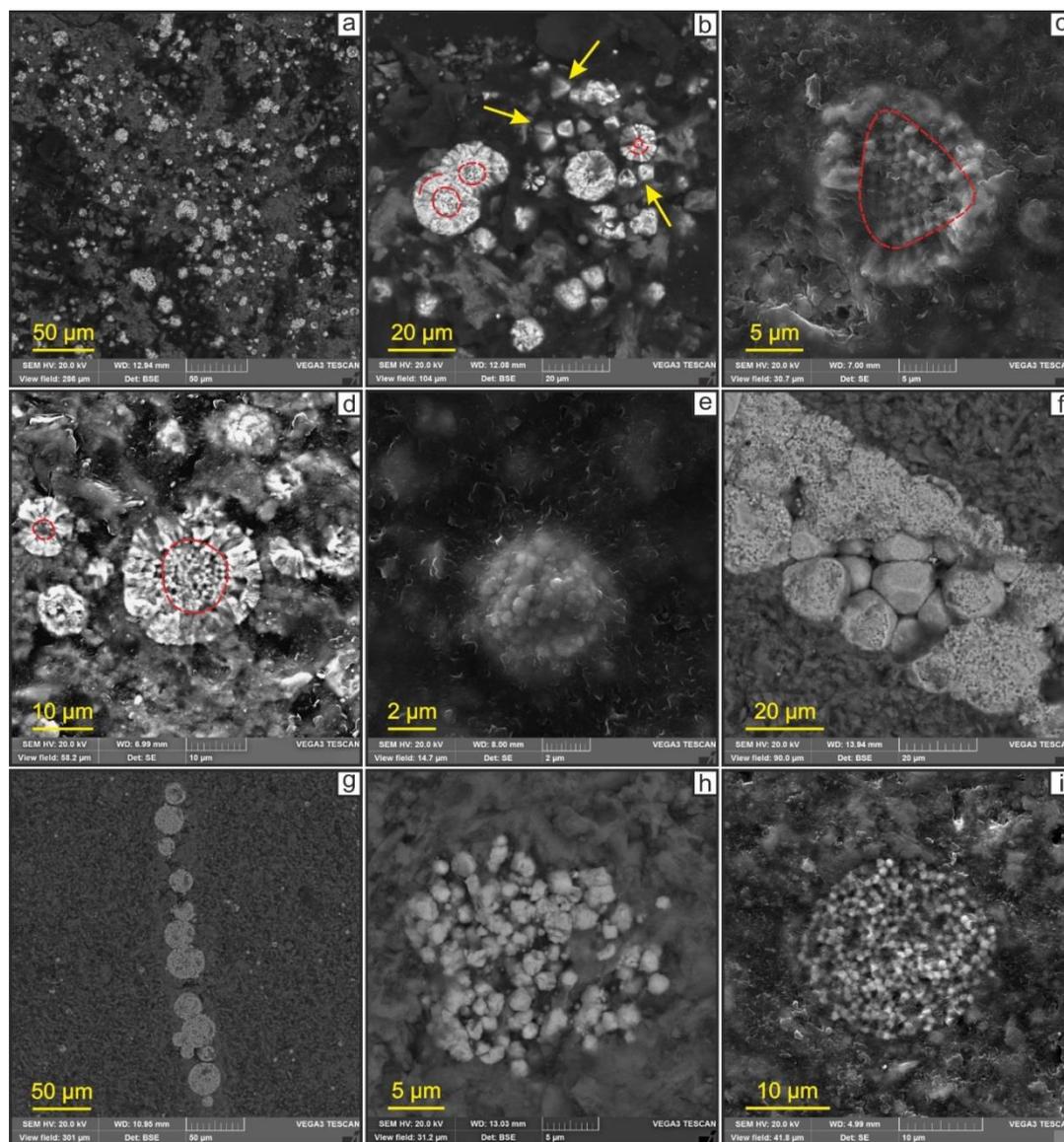


Рис. 3. СЭМ-снимки, демонстрирующие морфологию пирита, находящегося в минеральной ассоциации с Mg-кальцитом: а) распределение пирита в микритовом карбонатном цементе; б) октаэдрические кристаллы пирита среди фрамбондов по типу «sunflower»; в, д) фрамбонды с регулярной (в) и нерегулярной (д) упаковкой микрокристаллов; е) нормальный сферический фрамбонд пирита; ф) идиоморфные фрамбонды сложной морфологической формы; г) линейное скопление фрамбондов; h) скопление зерен пирита неправильной формы; и) сферический фрамбонд, упакованный микрокристаллами пирита кубической формы. Желтые стрелки показывают октаэдрические кристаллы, красные штриховые линии – фрамбондальное ядро и слои вторичных радиальных наростов

Fig. 3. SEM-images showing the morphology of pyrite in Mg-calcite: a) distribution of pyrite in micritic carbonate cement; b) octahedral pyrite crystals among «sunflower» framboids; c, d) framboids with regular (c) and irregular (d) packing of microcrystals; e) normal pyrite framboid; f) euhedral framboid with complex crystal shape; g) band-like cluster of framboids; h) cluster of irregular pyrite grains; i) spherical framboid packed with cubic pyrite microcrystals. Yellow arrows point at octahedral crystals. Red dashed lines show framboidal core and layers of secondary radial outgrowths

Распределение обнаруженных в карбонатах фрамбOIDов пирита по размерам показано на рис. 5. Размеры фрамбOIDов варьируют в пределах от 1,9 до 33 мкм. Значение медианы равно 6,45 мкм, а средний диаметр всех измеренных фрамбOIDов – 7,9 мкм. При этом более половины измеренных фрамбOIDов имеют размеры от 4 до 8 мкм. Наиболее крупные фрамбOIDы (>20 мкм) представлены агрегатами типа «sunflower»,

их суммарное содержание составляет около 4 % от всей выборки измеренных фрамбOIDов (n=311).

Пирит, присутствующий в донных осадках вне карбонатных стяжений, представлен тремя основными формами – отдельные кристаллы разной степени идиоморфизма, фрамбOIDами и изометричными и стержневидными агрегатами. Из перечисленных форм последняя встречается значительно реже.

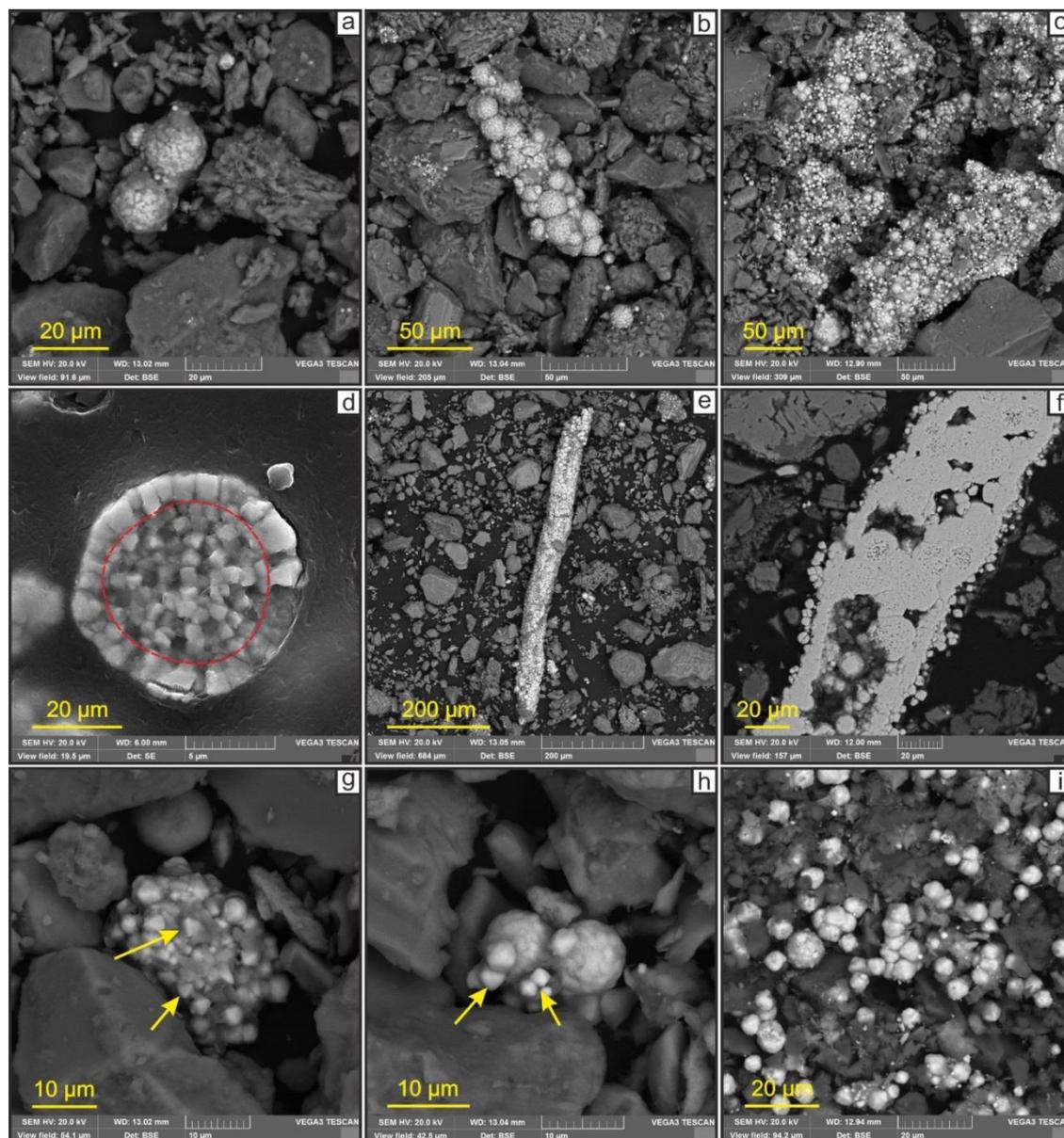


Рис. 4. СЭМ-снимки, демонстрирующие морфологию пирита, рассеянного в донных осадках: а, б) кластеры фрамбOIDов пирита; в) массивные скопления пирита разной морфологии, развивающегося по карбонатному материалу; д) радиальные наросты, развивающиеся по сложному идиоморфным микрокристаллами фрамбOIDальному ядру; е) стержневидный агрегат пирита; ф) срез стержневидного агрегата пирита; г) идиоморфные кристаллы пирита; h) гипидиоморфные кристаллы пирита; и) фрамбOIDы пирита. Желтые стрелки указывают на идиоморфные и гипидиоморфные кристаллы пирита. Красная штриховая линия показывает границу между радиальными наростами и фрамбOIDальным ядром

Fig. 4. SEM-images showing the morphology of pyrite distributed in the sediments: a, b) clusters of pyrite framboids; c) massive pyrite clusters with different morphology, which formed on carbonate; d) radial outgrowths, which surrounding a framboidal core composed of euhedral microcrystals; e) rod-like pyrite aggregate; f) cross-sections through rod-like pyrite aggregate; g) euhedral pyrite crystals; h) subhedral pyrite crystals; i) pyrite framboids. Yellow arrows indicate euhedral and subhedral pyrite crystals. The red dashed line shows the interface between the radial outgrowths and the framboidal core

Отдельные кристаллы в основном приурочены к скоплениям агрегатов пирита различной формы и практически не встречаются обособленно. Они имеют как правильную (октаэдрическую, сферическую), так и неправильную формы. Средний размер таких кристаллов равен примерно 3–4 мкм. Фрамбониды встречаются как обособленно, так и в виде скоплений (кластеров), в строении которых участвуют от трёх фрамбонидов (рис. 4, а) до нескольких десятков. Фрамбонидные кластеры в основном имеют неправильную изометричную форму, однако встречаются единичные кластеры цилиндрической формы. Как правило, фрамбониды имеют рельефную поверхность, по видимому, из-за выступающих граней микрокристаллов. Значительная доля наблюдаемых фрамбонидов покрыта радиальными наростами гипидиоморфных микрокристаллов пирита. Фрамбонидальное ядро упаковано субмикронными микрокристаллами кубической или сферической форм. Стержневидные агрегаты пирита представляют собой скопления как его фрамбонидов, так и отдельных зерен неправильной и гипидиоморфной формы, в некоторых случаях нарастающих на карбонатную матрицу. Эти агрегаты достигают 700 мкм в длину и 200 мкм в диаметре. На срезе (рис. 4, б) видны полости в их центральной части, однако отсутствие сплошного полого канала не позволяет идентифицировать эти агрегаты как трубки.

На рис. 6, демонстрирующем распределение рассеянных в осадках фрамбонидов по размеру, видно, что более половины измеренных фрамбонидов имеют размеры в пределах от 6 до 12 мкм. Средний диаметр составляет 11,8 мкм, что несколько больше, чем у фрамбонидов карбонатных стяжений ($MD=7,09$). Помимо среднего диаметра рассеянные в донных осадках фрамбониды характеризуются более высоким значением стандартного отклонения, что отражает более изменчивый диаметр. В целом диаметр всех измеренных в осадках фрамбонидов изменяется в пределах от 2,9 до 49 мкм.

Обсуждение результатов

Образование фрамбонидов пирита может происходить двумя путями – сингенетическим и диагенетическим [36]. В первом случае фрамбониды формируются непосредственно в водной толще и впоследствии захораниваются в донных осадках, где их дальнейший рост прекращается [37]. Этот сценарий образования фрамбонидального пирита характерен только для бассейнов с бескислородными сульфидными (эвксиновыми) глубинными водами. Примером таких бассейнов является современное Черное море. При кислородной или субкислородной обстановке в придонном горизонте водной толщи формирование фрамбонидов происходит в донных осадках на границе окислительных и восстановительных условий, т. е. диагенетическим путем. Различия в механизмах формирования сказываются на диаметре образующихся фрамбонидов. Так, сингенетические фрамбониды обычно характеризуются небольшими размерами, не превышающими 6 мкм, и низким значением стандартного отклонения (<3). В свою очередь диагенетические фрамбониды более крупные и для

них характерен широкий диапазон размеров (от 4 мкм и крупнее) [13, 24, 38].

В обычных морских условиях формирование диагенетических сульфидных минералов происходит главным образом в результате процесса органокластической сульфатредукции, благодаря микробной активности [37]. В условиях холодных просачиваний сульфат-управляемое анаэробное окисление метана способствует продуцированию значительного количества дополнительного сероводорода. Это не только активизирует осаждение сульфидных минералов, но также сказывается и на их морфологии [39]. Кроме того, образующийся при СУ-АОМ пирит может кристаллизоваться в виде радиальных наростов на поверхности фрамбонидов, образованных ранее в результате органокластической сульфатредукции [37].

Как показано на рис. 3, 4, в морфологическом отношении пирит в карбонатных стяжениях в целом аналогичен пириту, рассеянному во вмещающих донных осадках, и, как упоминалось выше, представлен идиоморфными и гипидиоморфными кристаллами, фрамбонидами и их скоплениями, радиальными наростами, а также стержневидными агрегатами. Подобное разнообразие в морфологии пирита может указывать на последовательность его роста, начинающуюся с формирования фрамбонидов, далее сменяющегося образованием радиальных наростов, за которым следует развитие идиоморфных кристаллов [37, 40]. Существует также гипотеза о формировании идиоморфных кристаллов пирита из многоугольных фрамбонидов, не имеющих радиальных наростов [40]. В любом случае наблюдаемое разнообразие форм пирита отражает изменение среды диагенеза с течением времени и, как следствие, разные стадии пиритизации.

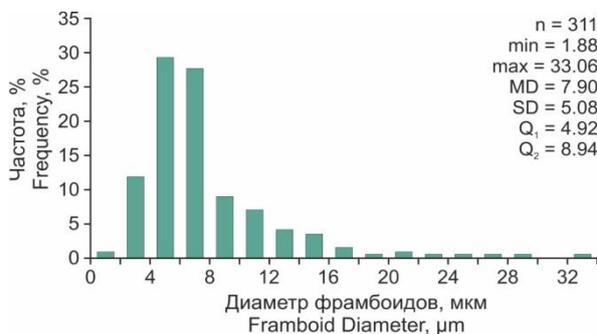


Рис. 5. Распределение фрамбонидов пирита по размеру в карбонатных стяжениях. n – количество измеренных фрамбонидов; min – минимальный диаметр; max – максимальный диаметр; MD – средний диаметр; SD – стандартное отклонение; Q_1 – первый квартиль (25 %); Q_3 – третий квартиль (75 %)

Fig. 5. Size frequency distributions of pyrite framboids in carbonate nodules. n – number of framboids measured; min – minimum diameter; max – maximum diameter; MD – mean diameter; SD – standard deviation; Q_1 – first quartile (25 %); Q_3 – third quartile (75 %)

Большинство проанализированных фрамбонидов, как в карбонатных стяжениях, так и рассеянных в донных осадках, покрыто коркой радиальных наростов

стов. Толщина этой корки достигает 5–6 мкм, а диаметр фрамбоидальных ядер варьирует от 2,6 до 44 мкм. В отличие от формирования «зародыша» кристалла пирита, дальнейший его рост может происходить при меньшем насыщении поровых вод прекурсорами. Другими словами, снижение концентраций сероводорода и/или ионов железа блокирует зарождение новых фрамбоидов, но не препятствует дальнейшему их росту. Уже сформированные фрамбоиды пирита могут обрастать вторичной коркой радиальных наростов и при относительно низком насыщении поровой воды [15, 17, 41]. Вероятно, в определенный интервал времени высокая интенсивность метанового потока способствовала обильному насыщению поровых вод сероводородом, что благоприятствовало формированию и росту фрамбоидов пирита. Последующее снижение флюидного потока привело к уменьшению концентраций H_2S , в результате чего зарождение новых фрамбоидов прекратилось, а уже существующие стали обрастать вторичной коркой. Этим может объясняться тот факт, что агрегаты с минимальным и максимальным диаметром фрамбоидального ядра покрыты коркой радиальных наростов одинаковой толщины (около 4–5 мкм). Наличие нескольких слоев радиальных наростов у некоторых фрамбоидов (рис. 3, b), по-видимому, указывает на неоднократные изменения интенсивности потоков метан-содержащего флюида.

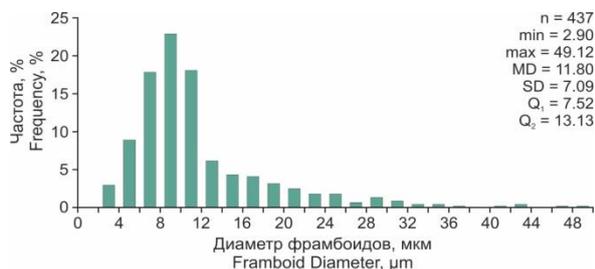


Рис. 6. Распределение фрамбоидов пирита по размеру в донных осадках. *n* – количество измеренных фрамбоидов; *min* – минимальный диаметр; *max* – максимальный диаметр; *MD* – средний диаметр; *SD* – стандартное отклонение; *Q₁* – первый квартиль (25 %); *Q₃* – третий квартиль (75 %)

Fig. 6. Size frequency distributions of pyrite framboids in sediments. *n* – number of framboids measured; *min* – minimum diameter; *max* – maximum diameter; *MD* – mean diameter; *SD* – standard deviation; *Q₁* – first quartile (25 %); *Q₃* – third quartile (75 %)

При схожести морфологии пирита в карбонатах и в осадке распределение фрамбоидов по размеру различно. Средний диаметр и стандартное отклонение рассеянного в осадках пирита выше. Диаметр самого крупного фрамбоида, обнаруженного в карбонатах, составляет 33 мкм, в то время как у рассеянного в осадке пирита 49 мкм. На участках холодных просачиваний осаждение карбонатных минералов происходит при определенной интенсивности метан-содержащих флюидов. Слабые и наоборот слишком сильные потоки метана не являются благоприятным фактором для карбонатообразования [21, 22]. Из это-

го следует, что в условиях сульфат-управляемого анаэробного окисления метана формирование и рост сульфидных минералов может происходить самостоятельно и не сопровождаться осаждением карбонатов. Соответственно пирит, находящийся в ассоциации с карбонатными стяжениями, может (i) образовываться до осаждения карбонатного материала и цементоваться им впоследствии, (ii) формироваться одновременно с осаждением карбонатов, (iii) развиваться по уже существующим карбонатам.

В изученных карбонатных стяжениях наиболее крупные фрамбоиды приурочены к линейным скоплениям, которые заполняют пустотное пространство (рис. 3, g). При прекращении роста карбонатных стяжений, вызванном изменением интенсивности метанового потока, циркуляция флюида в сформированных карбонатах может происходить через поровое пространство. Стержневидные агрегаты пирита могут служить доказательством миграции метана по микроканалам [24, 39]. Однако в нашем случае характер взаимоотношения между карбонатной и сульфидной фазами указывает на обрастание стержневидных агрегатов карбонатным цементом. Во время роста карбонатных стяжений сформировавшийся карбонатный материал, цементируя пирит, мог ограничивать поступление Fe^{2+} и H_2S , тем самым препятствуя дальнейшему росту фрамбоидов или снижая его скорость. В то же время пирит, несцементированный карбонатным цементом, находился в среде непрерывного поступления прекурсоров, что способствовало формированию более крупных фрамбоидов, рассеянных в донных осадках. Таким образом, ассоциированный с карбонатными стяжениями пирит образовывался как до осаждения карбонатов, на что указывает наличие стержневидных агрегатов, аналогичных рассеянному в осадках, так и после, что подтверждается линейными скоплениями крупных фрамбоидов, заполняющими пустоты.

Широкая изменчивость размера фрамбоидов пирита как в донных осадках, так и в карбонатных стяжениях свидетельствует о его диагенетическом происхождении. Обилие пирита, а также наличие крупных фрамбоидов с диаметров более 20 мкм говорят о первостепенной роли анаэробного окисления метана в формировании сульфидной минерализации в донных осадках континентального склона моря Лаптевых. Как упоминалось выше, изученный фактический материал отобран с глубины менее 40 см ниже морского дна, что может косвенно указывать на положение СМТЗ непосредственно на границе «донные осадки – морская вода». В то же время не стоит исключать, что образование карбонатных и сульфидных минералов происходило на большей глубине. В.И. Богоявленский с соавторами [34] сообщали о наличии признаков деятельности оползневых процессов в сейсмических разрезах, полученных в исследуемом районе. Из этого следует, что присутствие карбонатно-сульфидной минерализации в донных осадках может объясняться как залеганием СМТЗ в самой верхней части осадочного разреза, так и «сползанием» вышележащих горизонтов донных осадков в результате оползней.

Заключение

В рамках данной работы были изучены морфологические и размерные характеристики аутигенного пирита на участке разгрузки метан-содержащих флюидов в западной части континентального склона моря Лаптевых. Полученные результаты позволили сделать следующие выводы.

В морфологическом отношении пирит представлен идиоморфными и гипидиоморфными кристаллами, фрамбоидами и их скоплениями, радиальными наростами, а также стержневидными агрегатами. Подобная морфология характерна как для пирита, присутствующего в карбонатных стяжениях, так и для рассеянного во вмещающих донных осадках пирита. Средний диаметр фрамбоидов, а также высокое значение стандартного отклонения в обеих рассматриваемых выборках свидетельствуют о диагенетическом происхождении пирита. Сульфат-управляемое анаэробное окисление метана является доминирующим процессом, контролирующим формирование сульфидов железа, что подтверждается наличием достаточно крупных фрамбоидов диаметром до 49 мкм. Наблюдаемое разнообразие морфологических форм пирита

может отражать изменение диагенетической среды с течением времени, обусловленное вариативностью потока метан-содержащих флюидов. По отношению к карбонатным стяжениям образование пирита, по-видимому, происходило как до осаждения карбонатов, так и после, что подтверждается характером взаимоотношения между карбонатной и сульфидной фазами.

Изучение аутигенной сульфидной минерализации дает хорошие возможности для понимания условий раннего диагенеза при холодном просачивании метана. Дальнейшие исследования аутигенного пирита в донных осадках арктических морей должны быть направлены на детальное изучение изотопного состава сульфидной серы. В целях предварительного определения газоматеринского источника необходимы исследования, нацеленные на изучение изотопного состава углерода и водорода метана.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда. Аналитические исследования проводились за счет средств гранта № 21-77-00033 (АР). Полевые гидроакустические работы выполнялись в рамках гранта № 21-77-30001 (ИС, ДЧ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Paull C.K., Ussler W. III, Dillon W.P. Is the extent of glaciation limited by marine gas hydrates? // *Geo-Marine Letters*. – 1991. – V. 18. – P. 432–434.
2. Increased continental-margin slumping frequency during sea-level lowstands above gas hydrate-bearing sediments / C.K. Paull, W.J. Buelow, W. Ussler III, W.S. Borowski // *Geology*. – 1996. – V. 24. – P. 143–146.
3. Judd A.G. The global importance and context of methane escape from the seabed // *Geo-Marine Letters*. – 2003. – V. 23. – P. 147–154.
4. Boetius A., Wenzhöfer F. Seafloor oxygen consumption fuelled by methane from cold seeps // *Nature Geoscience*. – 2013. – V. 6. – P. 725–734.
5. Knittel K., Boetius A. Anaerobic oxidation of methane: progress with an unknown process // *Annual Review of Microbiology*. – 2009. – V. 63. – P. 311–334.
6. Methane-derived authigenic carbonates on the seafloor of the Laptev Sea Shelf / M.D. Kravchishina, A.Y. Lein, M.V. Flint, B.V. Baranov, A.Y. Miroshnikov, E.O. Dubinina, O.M. Dara, A.G. Boev, A.S. Savvichev // *Frontiers in Marine Science*. – 2021. – V. 8. – 690304.
7. Borowski W.S., Paull C.K., Ussler W. III Marine pore-water sulfate profiles indicate in situ methane flux from underlying gas hydrate // *Geology*. – 1996. – V. 24. – P. 655–658.
8. Borowski W.S., Paul C.K., Ussler W. III Global and local variations of interstitial sulfate gradients in deep-water, continental margin sediments: Sensitivity to underlying methane and gas hydrates // *Marine Geology*. – 1999. – V. 159. – P. 131–154.
9. Deep sulfate reduction completely mediated by anaerobic methane oxidation in sediments of the upwelling area off Namibia / C. Niewöhner, C. Hensen, S. Kasten, M. Zabel, H.D. Schulz // *Geochimica and Cosmochimica Acta*. – 1998. – V. 62. – P. 455–464.
10. Methane-derived carbonates and authigenic pyrite from the northwestern Black Sea / J. Peckmann, A. Reimer, U. Luth, C. Luth, B.T. Hansen, C. Heinicke, J. Hoefs, J. Reitner // *Marine Geology*. – 2001. – V. 177. – P. 129–150.
11. Numerical modeling of carbonate crust formation at cold vent sites: significance for fluid and methane budgets and chemosynthetic biological communities / R. Luff, K. Wallmann, G. Aloisi // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2004. – V. 221. – P. 337–353.
12. The formation of authigenic carbonates at a methane seep site in the northern part of the Laptev Sea / A. Ruban, M. Rudmin, O. Dudarev, A. Mazurov // *Minerals*. – 2020. – V. 10. – 948.
13. Wilkin R.T., Barnes H.L., Brantley S.L. The size distribution of framboidal pyrite in modern sediments: an indicator of redox conditions // *Geochimica and Cosmochimica Acta*. – 1996. – V. 60. – P. 3897–3912. URL: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(96\)00209-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(96)00209-8) (дата обращения: 15.09.2022).
14. Neretin L.V., Böttcher M.E., Jørgensen B.B. Pyritization processes and greigite formation in the advancing sulfidation front in the Upper Pleistocene sediments of the Black Sea // *Geochimica and Cosmochimica Acta*. – 2004. – V. 68. – P. 2081–2093.
15. Ohfuji H., Rickard D. Experimental syntheses of framboids – a review // *Earth-Science Reviews*. – 2005. – V. 71. – P. 147–170.
16. Rickard D., Luther G.W. III Chemistry of iron sulfides // *Chemical Reviews*. – 2007. – V. 107. – P. 514–562.
17. Taylor K.G., Macquaker J.H.S. Iron minerals in marine sediments record chemical environments // *Elements*. – 2011. – V. 7. – P. 113–118.
18. A 160,000-year-old history of tectonically controlled methane seepage in the Arctic / T. Himmler, D. Sahy, T. Martna, G. Bohrmann, A. Plaza-Faverola, S. Bünz, D.J. Condon, J. Knies, A. Lepland // *Science Advances*. – 2019. – V. 5. – eaaw1450.
19. Oil seepage and carbonate formation: a case study from the southern Gulf of Mexico / D. Smrzka, J. Zwicker, D. Misch, C. Walkner, S. Gier, P. Monien, G. Bohrmann, J. Peckmann // *Sedimentology*. – 2019. – V. 66. – P. 2318–2353. URL: <https://doi.org/10.1111/sed.12593> (дата обращения: 15.09.2022).
20. Biomarker and isotopic composition of seep carbonates record environmental conditions in two Arctic methane seeps / H. Yao, G. Panieri, M.F. Lehmann, T. Himmler, H. Niemann // *Frontiers in Earth Science*. – 2021. – V. 8. – 570742. URL: <https://doi.org/10.3389/FEART.2020.570742/FULL> (дата обращения: 15.09.2022).
21. A carbonate-based proxy for sulfate-driven anaerobic oxidation of methane / D. Feng, Y. Peng, H. Bao, J. Peckmann, H.H. Roberts, D. Chen // *Geology*. – 2016. – V. 44 (12). – P. 999–1002.
22. Cold seep systems in the South China Sea: an overview / D. Feng, J.-W. Qiu, Y. Hu, J. Peckmann, H. Guan, H. Tong, C. Chen, J. Chen, S. Gong, N. Li, D. Chen // *Journal of Asian Earth Sciences*. – 2018. – V. 168 (1). – P. 3–16.
23. Berner R.A. Sedimentary pyrite formation: an update // *Geochimica and Cosmochimica Acta*. – 1984. – V. 48. – P. 605–615.
24. Formation mechanism of authigenic gypsum in marine methane hydrate settings: Evidence from the northern South China Sea / Q. Lin, J. Wang, T. J. Algeo, P. Su, G. Hug // *Deep-Sea Research I*. – 2016. – V. 115. – P. 210–220.

25. Pyritemorphology in the first member of the Late Cretaceous Qingshankou Formation, Songliao Basin, North-east China / P.K. Wang, Y.J. Huang, C.S. Wang, Z.H. Feng, Q.H. Huang // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. – 2013. – V. 385. – P. 125–136.
26. Pierre C. Origin of the authigenic gypsum and pyrite from active methane seeps of the southwest African Margin // *Chemical Geology*. – 2017. – V. 449. – P. 158–164.
27. Early diagenesis of iron and sulfur in Bornholm Basin sediments: The role of near-surface pyrite formation / J. Liu, A. Pellerin, G. Antler, S. Kasten, A.J. Findlay, I. Dohrmann, H. Røy, A.V. Turchyn, B.B. Jørgensen // *Geochimica and Cosmochimica Acta*. – 2020. – V. 284. – P. 43–60.
28. Episodic euxinia in the Changhsingian (late Permian) of South China: evidence from framboidal pyrite and geochemical data / H. Wei, T.J. Algeo, H. Yu, J. Wang, C. Guo, G. Shi // *Sedimentary Geology*. – 2015. – V. 319. – P. 78–97.
29. Ooidal ironstones in the Meso-Cenozoic sequences in western Siberia: assessment of formation processes and relationship with regional and global earth processes / M. Rudmin, S. Banerjee, E. Abdullayev, A. Ruban, E. Filimonenko, E. Lyapina, R. Kashapov, A. Mazurov // *Journal of Palaeogeography*. – 2020. – V. 9 (1). – 1.
30. Новый взгляд на геологическое строение осадочного чехла моря Лаптевых / Л.А. Дараган-Сушова, О.В. Петров, Ю.И. Дараган-Сушов, Д.Д. Рукавишников // *Региональная геология и металлогения*. – 2010. – V. 351. – P. 5–16.
31. Distribution of permafrost and gas hydrates in relation to intensive gas emission in the central part of the Laptev Sea (Russian Arctic) / V. Bogoyavlensky, A. Kishankov, A. Kazanin, G. Kazanin // *Marine and Petroleum Geology*. – 2022. – V. 138. – 105527.
32. Arctic sedimentary cover structure and Eastern Arctic structure maps / L.A. Daragan-Sushchova, E.O. Petrov, O.V. Petrov, N.N. Sobolev // *Tectonics of the Arctic*. Springer Geology // Eds. O.V. Petrov, M. Smelror. – 2021. – P. 63–95.
33. Shipilov E.V., Lobkovskiy L.I., Shkarubo S.I. Structure of the Khatanga-Lomonosov Fault zone based on seismic data // *Doklady Earth Sciences*. – 2019. – V. 487 (3). – P. 304–309.
34. Боговяленский В.И., Кишанков А.В. Опасные газонасыщенные объекты на акваториях Мирового океана: море Лаптевых // *Бурение и нефть*. – 2018. – № 9. – С. 4–12.
35. Source apportionment of methane escaping the subsea permafrost system in the outer Eurasian Arctic Shelf / J. Steinbach, H. Holmstrand, K. Shcherbakova, D. Kosmach, V. Brüchert, N. Shakhova, A. Salyuk, C.J. Sapart, D. Chernykh, R. Noormets, I. Semiletov, Ö. Gustafsson // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2021. – V. 118. – Iss. 10. – e2019672118.
36. Raiswell R., Berner R.A. Pyrite formation in euxinic and semi-euxinic sediments // *American Journal of Science*. – 1985. – V. 285. – P. 710–724.
37. Pyrite sulfur isotopes constrained by sedimentation rates: Evidence from sediments on the East China Sea inner shelf since the late Pleistocene / X. Liu, D. Fike, A. Li, J. Dong, F. Xu, G. Zhuang, R. Rendle-Bühning, S. Wan // *Chemical Geology*. – 2019. – V. 505. – P. 66–75.
38. An 80 million year oceanic redox history from Permian to Jurassic pelagic sediments of the Mino-Tamba terrane, SW Japan, and the origin of four mass extinctions / P.B. Wignall, D.P.G. Bond, K. Kuwahara, Y. Kakuwa, R.J. Newton, S.W. Poulton // *Global and Planetary Change*. – 2012. – V. 71. – P. 109–123.
39. Effects of methane seepage activity on the morphology and geochemistry of authigenic pyrite / X. Miao, X. Feng, X. Liu, J. Li, J. Wei // *Marine and Petroleum Geology*. – 2021. – V. 133. – 105231.
40. Sawlowicz Z. Pyrite framboids and their development: a new conceptual mechanism // *Geologische Rundschau*. – 1993. – V. 82. – P. 148–156.
41. Wang B., Lei H., Huang F. Impacts of sulfate-driven anaerobic oxidation of methane on the morphology, sulfur isotope, and trace element content of authigenic pyrite in marine sediments of the northern South China Sea // *Marine and Petroleum Geology*. – 2022. – V. 139. – 105578.

Поступила 19.09.2022 г.

Прошла рецензирование 18.10.2022 г.

Информация об авторах

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

Милевский Я.В., аспирант отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Черных Д.В., кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории акустической океанографии Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичева ДВО РАН.

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

Дударев О.В., доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник лаборатории арктических исследований Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичева ДВО РАН.

Доманюк А.В., старший инженер лаборатории акустической океанографии Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичева ДВО РАН.

Семилетов И.П., член-корреспондент РАН доктор географических наук, заведующий лабораторией арктических исследований Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичева ДВО РАН; профессор отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

UDC 549.324; 552.144

METHANE SEEPAGE IMPACT ON AUTHIGENIC PYRITE MORPHOLOGY IN SEDIMENTS OF THE LAPTEV SEA CONTINENTAL SLOPE

Alexey S. Ruban¹,
ruban@tpu.ru

Yakov V. Milevsky¹,
yvm16@tpu.ru

Denis V. Chernykh²,
denis.chernykh.vl@gmail.com

Elena V. Gershelis¹,
elenapanova@tpu.ru

Oleg V. Dudarev²,
dudarev@poi.dvo.ru

Anna V. Domanyuk²,
domaniuk.av@poi.dvo.ru

Igor P. Semiletov^{2,1},
ipsemiletov@gmail.com

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

² Russian Academy of Sciences, Pacific Oceanological Institute,
43, Baltiiskaya street, Vladivostok, 690041, Russia.

Relevance. The paper presents the results of studying the morphology and size distribution of authigenic pyrite, both present in sediments and in carbonate nodules. From the point of view of studying the conditions of early diagenesis, authigenic pyrite is considered the most important iron sulfide mineral due to its greatest diagenetic stability relative to other iron sulfides. Numerous previous studies of the morphology and size of authigenic pyrite show the possibility of using this information to assess the redox conditions of sedimentation and early diagenesis in both modern and ancient sedimentary basins.

The aim of the research was to study the morphology and size distribution of authigenic pyrite to assess the effect of sulfate-controlled anaerobic oxidation of methane on the conditions of early diagenesis.

Methods: field hydroacoustic researches (Kongsberg EA600), X-ray diffraction (Bruker D2 Phaser), scanning electron microscopy with local energy dispersive analysis (TESCAN VEGA 3 SBU).

Results. Morphologically, pyrite is represented by idiomorphic and hypidiomorphic crystals, framboids and their clusters, radial outgrowths, and also rod like aggregates. The mean diameter of framboids, as well as the high value of standard deviation, indicate the diagenetic origin of pyrite. Sulfate-driven anaerobic oxidation of methane is the dominant process that controls the formation of iron sulfides, which is confirmed by the presence of fairly large framboids up to 49 µm in diameter. The observed diversity of pyrite morphology may reflect the change in the diagenetic environment over time, due to the variability of the flow of methane-bearing fluids.

Key words:

Authigenic pyrite, diagenesis, cold methane seeps, anaerobic oxidation of methane, sulfate reduction, Laptev Sea.

The research was supported by the Russian Science Foundation grants no. 21-77-00033 (all laboratory investigations, AR) and no. 21-77-30001 (field hydroacoustic researches, IS, DCh).

REFERENCES

- Paull C.K., Ussler III W., Dillon W.P. Is the extent of glaciation limited by marine gas-hydrates? *Geo-Marine Letters*, 1991, vol. 18, pp. 432–434.
- Paull C.K., Buelow W.J., Ussler W. III, Borowski W.S. Increased continental-margin slumping frequency during sea-level lowstands above gas hydrate-bearing sediments. *Geology*, 1996, vol. 24, pp. 143–146.
- Judd A.G. The global importance and context of methane escape from the seabed. *Geo-Marine Letters*, 2003, vol. 23, pp. 147–154.
- Boetius A., Wenzhöfer F. Seafloor oxygen consumption fuelled by methane from cold seeps. *Nature Geoscience*, 2013, vol. 6, pp. 725–734.
- Knittel K., Boetius A. Anaerobic oxidation of methane: progress with an unknown process. *Annual Review of Microbiology*, 2009, vol. 63, pp. 311–334.
- Kravchishina M.D., Lein A.Y., Flint M. V., Baranov B. V., Miroshnikov A.Y., Dubinina E.O., Dara O.M., Boev A.G., Savvichev A.S. Methane-Derived Authigenic Carbonates on the Seafloor of the Laptev Sea Shelf. *Frontiers in Marine Science*, 2021, vol. 8, 690304.
- Borowski W.S., Paull C.K., Ussler III W. Marine pore-water sulfate profiles indicate in situ methane flux from underlying gas hydrate. *Geology*, 1996, vol. 24, pp. 655–658.
- Borowski W.S., Paul C.K., Ussler III W. Global and local variations of interstitial sulfate gradients in deep-water, continental margin sediments: sensitivity to underlying methane and gas hydrates. *Marine Geology*, 1999, vol. 159, pp. 131–154.
- Niewöhner C., Hensen C., Kasten S., Zabel M., Schulz H.D. Deep sulfate reduction completely mediated by anaerobic methane oxidation in sediments of the upwelling area off Namibia. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 1998, vol. 62, pp. 455–464.
- Peckmann J., Reimer A., Luth U., Luth C., Hansen B.T., Heinicke C., Hoefs J. and Reitner J. Methane-derived carbonates and authigenic pyrite from the northwestern Black Sea. *Marine Geology*, 2001, vol. 177, pp. 129–150.
- Luff R., Wallmann K., Aloisi G. Numerical modeling of carbonate crust formation at cold vent sites: significance for fluid and methane budgets and chemosynthetic biological communities. *Earth and Planetary Science Letters*, 2004, vol. 221, pp. 337–353.
- Ruban A., Rudmin M., Dudarev O., Mazurov A. The formation of authigenic carbonates at a methane seep site in the northern part of the Laptev Sea. *Minerals*, 2020, vol. 10, 948.
- Wilkin R.T., Barnes H.L., Brantley S.L. The size distribution of framboidal pyrite in modern sediments: an indicator of redox conditions. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 1996, vol. 60, pp. 3897–3912.

14. Neretin L.V., Böttcher M.E., Jørgensen B.B. Pyritization processes and greigite formation in the advancing sulfidization front in the Upper Pleistocene sediments of the Black Sea. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 2004, vol. 68, pp. 2081–2093.
15. Ohfuji H., Rickard D. Experimental syntheses of framboids – a review. *Earth-Science Reviews*, 2005, vol. 71, pp. 147–170.
16. Rickard D., Luther III G.W. Chemistry of iron sulfides. *Chemical Reviews*, 2007, vol. 107, pp. 514–562.
17. Taylor K.G., Macquaker J.H.S. Iron minerals in marine sediments record chemical environments. *Elements*, 2011, vol. 7, pp. 113–118.
18. Himmler T., Sahy D., Martma T., Bohrmann G., Plaza-Faverola A., Bünz S., Condon D.J., Knies J., Lepland A. A 160,000-year-old history of tectonically controlled methane seepage in the Arctic. *Science Advances*, 2019, vol. 5, eaaw1450.
19. Smrzka D., Zwicker J., Misch D., Walkner C., Gier S., Monien P., Bohrmann G., Peckmann J. Oil seepage and carbonate formation: a case study from the southern Gulf of Mexico. *Sedimentology*, 2019, vol. 66, pp. 2318–2353.
20. Yao H., Panieri G., Lehmann M.F., Himmler T., Niemann H. Biomarker and isotopic composition of seep carbonates record environmental conditions in two Arctic methane seeps. *Frontiers in Earth Science*, 2021, vol. 8, 570742.
21. Feng D., Peng Y., Bao H., Peckmann J., Roberts H.H., Chen D. A carbonate-based proxy for sulfate-driven anaerobic oxidation of methane. *Geology*, 2016, vol. 44 (12), pp. 999–1002.
22. Feng D., Qiu J.-W., Hu Y., Peckmann J., Guan H., Tong H., Chen C., Chen J., Gong S., Li N., Chen D. Cold seep systems in the South China Sea: an overview. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2018, vol. 168 (1), pp. 3–16.
23. Berner R.A. Sedimentary pyrite formation: an update. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 1984, vol. 48, pp. 605–615.
24. Lin Q., Wang J., Algeo T.J., Su P., Hug G. Formation mechanism of authigenic gypsum in marine methane hydrate settings: Evidence from the northern South China Sea. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2016, vol. 115, pp. 210–220.
25. Wang P.K., Huang Y.J., Wang C.S., Feng Z.H., Huang Q.H. Pyritemorphology in the first member of the Late Cretaceous Qingshankou Formation, Songliao Basin, North-east China. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2013, vol. 385, pp. 125–136.
26. Pierre C. Origin of the authigenic gypsum and pyrite from active methane seeps of the southwest African Margin. *Chemical Geology*, 2017, vol. 449, pp. 158–164.
27. Liu J., Pellerin A., Antler G., Kasten S., Findlay A.J., Dohrmann I., Røy H., Turchyn A. V., Jørgensen B.B. Early diagenesis of iron and sulfur in Bornholm Basin sediments: the role of near-surface pyrite formation. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 2020, vol. 284, pp. 43–60.
28. Wei H., Algeo T.J., Yu H., Wang J., Guo C., Shi G. Episodic euxinia in the Changhsingian (late Permian) of South China: evidence from framboidal pyrite and geochemical data. *Sedimentary Geology*, 2015, vol. 319, pp. 78–97.
29. Rudmin M., Banerjee S., Abdullayev E., Ruban A., Filimonenko E., Lyapina E., Kashapov R., Mazurov A. Ooidal ironstones in the Meso-Cenozoic sequences in western Siberia: assessment of formation processes and relationship with regional and global earth processes. *Journal of Palaeogeography*, 2020, vol. 9 (1), 1.
30. Daragan-Sushchova L.A., Petrov O.V., Daragan-Sushchov, Yu.I., Rukavishnikova D.D. Noviy vzglyad na geologicheskoe stroenie osadochnogo chekhla morya Laptevyykh. *Regionalnaya geologiya i metallogeniya*, 2010, vol. 351, pp. 5–16.
31. Bogoyavlensky V., Kishankov A., Kazanin A., Kazanin G. Distribution of permafrost and gas hydrates in relation to intensive gas emission in the central part of the Laptev Sea (Russian Arctic). *Marine and Petroleum Geology*, 2022, vol. 138, 105527.
32. Daragan-Sushchova L.A., Petrov E.O., Petrov O. V., Sobolev N.N. Arctic sedimentary cover structure and Eastern Arctic structure maps. Eds. O.V. Petrov, M. Smelror. *Tectonics of the Arctic. Springer Geology*, 2021. pp. 63–95.
33. Shipilov E.V., Lobkovskiy L.I., Shkarubo S.I. Structure of the Khatanga-Lomonosov Fault zone based on seismic data. *Doklady Earth Sciences*, 2019, vol. 487 (3), pp. 304–309.
34. Bogoyavlensky V.I., Kishankov A.V. Dangerous gas-saturated objects in the waters of World Ocean: Laptev sea. *Burenie i nefi*, 2018, no. 9, pp. 4–12. In Rus.
35. Steinbach J., Holmstrand H., Shcherbakova K., Kosmach D., Brüchert V., Shakhova N., Salyuk A., Sapart C.J., Chernykh D., Noormets R., Semiletov I., Gustafsson Ö. Source apportionment of methane escaping the subsea permafrost system in the outer Eurasian Arctic Shelf. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2021, vol. 118, Iss. 10, e2019672118.
36. Raiswell R., Berner R.A. Pyrite formation in euxinic and semi-euxinic sediments. *American Journal of Science*, 1985, vol. 285, pp. 710–724.
37. Liu X., Fike D., Li A., Dong J., Xu F., Zhuang G., Rendle-Bühning R., Wan S. Pyrite sulfur isotopes constrained by sedimentation rates: Evidence from sediments on the East China Sea inner shelf since the late Pleistocene. *Chemical Geology*, 2019, vol. 505, pp. 66–75.
38. Wignall P.B., Bond D.P.G., Kuwahara K., Kakuwa Y., Newton R.J., Poulton S.W. An 80 million year oceanic redox history from Permian to Jurassic pelagic sediments of the Mino-Tamba terrane, SW Japan, and the origin of four mass extinctions. *Global and Planetary Change*, 2012, vol. 71, pp. 109–123.
39. Miao X., Feng X., Liu X., Li J., Wei J. Effects of methane seepage activity on the morphology and geochemistry of authigenic pyrite. *Marine and Petroleum Geology*, 2021, vol. 133, 105231.
40. Sawlowicz Z. Pyrite framboids and their development: a new conceptual mechanism. *Geologische Rundschau*, 1993, vol. 82, pp. 148–156.
41. Wang B., Lei H., Huang F. Impacts of sulfate-driven anaerobic oxidation of methane on the morphology, sulfur isotope, and trace element content of authigenic pyrite in marine sediments of the northern South China Sea. *Marine and Petroleum Geology*, 2022, vol. 139, 105578.

Received: 19 September 2022.

Reviewed: 18 October 2022.

Information about the authors

Alexey S. Ruban, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Yakov V. Milevsky, postgraduate, National Research Tomsk Polytechnic University.

Denis V. Chernykh, Cand. Sc., researcher, Russian Academy of Sciences, Pacific Oceanological Institute.

Elena V. Gershelis, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Oleg V. Dudarev, Dr. Sc., principal researcher, Russian Academy of Sciences, Pacific Oceanological Institute.

Anna V. Domanyuk, senior engineer, Russian Academy of Sciences, Pacific Oceanological Institute.

Igor P. Semiletov, Dr. Sc., corresponding member of the Russian Academy of Sciences, head of the Laboratory, Russian Academy of Sciences, Pacific Oceanological Institute; professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

УДК 622.831:537.531

ОБОСНОВАНИЕ КРИТЕРИЕВ ЛОКАЛЬНОГО ПРОГНОЗА УДАРООПАСНОСТИ МЕТОДОМ РЕГИСТРАЦИИ ЕСТЕСТВЕННОГО ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ШАХТАХ КУЗБАССА

Простов Сергей Михайлович¹,
psm.kem@mail.ru

Разумов Егор Евгеньевич²,
razumov@vnimi.ru

Мулев Сергей Николаевич²,
mulev@vnimi.ru

Шабанов Евгений Анатольевич¹,
evgenshab@mail.ru

¹ Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева,
Россия, 650002, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28.

² Акционерное Общество «Научно-исследовательский институт горной геомеханики маркшейдерского дела – межотраслевой научный центр ВНИМИ»,
Россия, 199026, г. Санкт-Петербург, 22-я линия, 3.

Актуальность исследования обусловлена необходимостью совершенствования геофизических методов контроля напряженного состояния и прогноза геодинамических явлений на шахтах Кузбасса, включая системы геодинамического контроля и георадиолокацию.

Цель: обоснование рациональных методик измерения параметров электромагнитного излучения в условиях интенсивной механизированной отработки угольных пластов и установление критериальных значений этих параметров для локального прогноза удароопасности на основе сопоставления с основными геомеханическими параметрами (коэффициентом концентрации напряжений и расстоянием от контура выработки до точки их максимума), полученными прямым базовым методом выхода буровой мелочи.

Объекты: горные выработки очистной лавы на шахте «Им. С.М. Кирова», проходка подготовительных выработок на шахте «Есаульская».

Методы: анализ научно-практических результатов, полученных методом электромагнитного излучения, экспериментально-теоретические основы которого разработаны в ряде организаций.

Результаты. Установлена взаимосвязь амплитуды, формы, частоты следования импульсов, интервалов между ними с уровнем напряжений, раскрытием трещин, скоростью их развития. Разработана и постоянно совершенствуется аппаратура «Ангел», комплексные испытания которой проведены на ряде рудных и угольных месторождений. Доказана на основании результатов промышленных экспериментальных исследований возможность применения метода и аппаратуры регистрации ЭМИ для решения широкого круга инженерно-геологических задач, связанных с геологической подземной доразведкой, диагностированием зон тектонических нарушений, смещений и деформаций. Экспериментально доказана взаимосвязь параметров ЭМИ с концентрацией напряжений в массиве и расстоянием до их максимума, установлены особенности динамики изменения этих параметров во времени. Установлены критериальные значения, и предложена номограмма для локального прогноза удароопасности в очистных и подготовительных выработках шахт Кузбасса.

Ключевые слова:

Геофизический прогноз, естественное электромагнитное излучение, напряженно-деформированное состояние, удароопасность, аппаратурный комплекс «Ангел», помехозащищенность, амплитуда импульсов, распределение амплитуд по энергетическим уровням, критериальные значения, локальный прогноз.

Введение

Прямые производственно-экспериментальные методы контроля свойств среды и мониторинга протекающих в них процессов дают априорную информацию для построения и реализации геомеханических моделей. Они включают: визуальный осмотр обнажений, эндоскопическое исследование стенок скважин (шпуров); метод выхода буровой мелочи (геологическое описание керна, метод дискования керна); метод измерения деформаций массива, конвергенции кровли, почвы и боков выработки; метод частичной разгрузки участка массива; геодинамическое районирование; измерение давления в гидросистеме механизиро-

ванных комплексов, давления породного контура на крепь различного типа. Сопоставление этих данных с расчетными дает возможность настраивать, тарировать программные продукты, оценивать точность прогноза.

Как правило, прямые методы недостаточно оперативны, трудоемки, не обеспечивают требуемой разрешающей способности и непрерывности мониторинга. Весьма интенсивно в последнее время развиваются геофизические методы, систематизация которых рассмотрена в работе [1]. Совершенствование геофизических методов идет в двух направлениях: расширение возможностей измерительной аппаратуры; раз-

вление программно-методического обеспечения при обработке и интерпретации экспериментальных баз данных.

На шахтах Кузбасса и Сибири в настоящее время весьма активно применяются методы геоакустики, электромагнитного зондирования и георадиолокации. Примеры реализации этих методов при решении геомеханических проблем подземной геотехнологии следующие:

- внедрение системы акустического контроля состояния массива горных пород и прогноза динамических явлений САКСМ в шахтах АО «СУЭК-Кузбасс» (шахта «Им. С.М. Кирова» и др.) [2–4];
- применение георадара с антенным блоком «Трифон» при изучении мерзлого массива горных пород [5, 6], георадара ОКО-2 с антенным блоком на центральной частоте 400 МГц в условиях шахты «Талдинская-Западная» при диагностировании расслоений в кровле подготовительной выработки;
- использование электрического зондирования аппаратурой «Ангел-М» с высокочастотным генератором в комплексе с видеоэндоскопическим обследованием при наблюдении зон расслоений, дробления и контроля фактических параметров анкерной крепи (шахта Березовская и ШУ «Карагайлинское», шахта «Чертинская-Коксовая» [7]).

Наибольший научно-практический интерес связан с изучением возможности применения для контроля НДС массива и прогноза геодинамических явлений метода регистрации электромагнитной эмиссии (ЭМИ).

Экспериментально-теоретические основы этого метода разработаны в работах [8–31], основная часть исследований выполнена в лабораторных условиях. Установлена взаимосвязь амплитуды, формы, частоты следования импульсов, интервалов между ними с уровнем напряжений, раскрытием трещин, скоростью их развития, однако большинство этих закономерностей не доведено до практического использования для решения проблем подземной геотехнологии.

ИГД СО РАН разработаны приборы РЭМИ 1 и РЭМИ 2, выполнены работы по их опробованию в природных условиях. Сравнительный анализ параметров импульсного ЭМИ в условиях шахт и рудников на глубинах от 300 до 700 м (шахты «Таштагольская», «Зиминка», № 12) и регистрируемого при нагружении образцов в лабораторных условиях коррелируют между собой. Критические параметры ЭМИ, характеризующие опасное состояние массива, не исследовались [12–18].

В МГГУ проведен цикл исследований с аппаратурой «Ангел», отличительной особенностью которых является практическая направленность на решение задачи контроля НДС горных пород [32].

В лабораторных условиях реализована оригинальная методика с использованием измерительного приемника SMV-11 с рамочной антенной FMA-11, позволяющая с помощью корректирующего коэффициента K пересчитывать амплитуду выходного сигнала A в универсальную характеристику – спектральную плотность напряженности поля S . По данным эксперимента для прибора «Ангел» $K=0,231$ м·Гц. При из-

мерениях в выработках с использованием трех основных положений рамочной антенны во взаимно перпендикулярных плоскостях предложено, решая систему уравнений, определять основные компоненты напряженности поля ЭМИ.

Выполнены натурные исследования аппаратурой «Ангел» в условиях Новомосковского гипсового месторождения в выработках, ограничивающих три целика с различным сроком службы (45, 25 лет и 1 год). Измерения проводили вдоль выработок при двух положениях рамочной антенны: перпендикулярно и параллельно борту целика (источники электромагнитных помех отсутствовали). Установлено, что амплитуда сигналов ЭМИ из целиков большего возраста выше, чем из нового целика. Обработка полученных экспериментальных данных позволила установить 6 категорий геомеханического состояния целиков по величине максимальных амплитуд ЭМИ в диапазоне $A=6,5–10$ мкВ ($S=28,1–43,3$ мкВ/(м·Гц)). При отсутствии разрушений уровень внешнего сигнала ЭМИ составил $A=0,5$ мкВ ($S=2,17$ мкВ/(м·Гц)) при уровне собственных шумов $A<6,0$ мкВ ($S<25,9$ мкВ/(м·Гц)).

Весьма перспективной представляется идея комплексирования методов ЭМИ и акустической эмиссии (АЭ). На лабораторной установке определено, что на начальной стадии нагружения образцов гипса коэффициент корреляции между параметрами ЭМИ и АЭ $R>0$, а при достижении стадии запредельного деформирования $R<0$, что связано с переходом от хаотического локального разрушения по всему объему образца к кластеризации этих процессов в зонах концентрации напряжений. Результаты компьютерного моделирования НДС массива вокруг одиночной выработки позволили авторам обосновать метод оценки пространственного расположения зон активного трещинообразования и опорного давления по результатам каротажных измерений в скважинах пиковых значений амплитуд ЭМИ. Натурные исследования в гипсовых целиках различного возраста (от нескольких до 50 лет) позволили зафиксировать перемещение максимума опорного давления от приконтурной зоны вглубь целика и переход его от устойчивого состояния к разделению на несколько блоков, а затем к полному разрушению. При этом зона опорного давления расположена перед точкой, в которой график коэффициента корреляции между пиковыми амплитудными значениями параметров ЭМИ и АЭ переходит в отрицательную область ($R<0$).

Исследования, проводимые АО «ВНИМИ» для решения данной проблемы, характеризуются практической направленностью. Разработан и постоянно совершенствуется аппаратный комплекс «Ангел», комплексные испытания которого проведены на ряде рудных и угольных месторождений. Результаты промышленных экспериментальных исследований показали, что метод и аппаратура регистрации ЭМИ могут применяться для решения широкого круга инженерно-геологических задач, связанных с геологической подземной доразведкой, диагностированием зон тектонических нарушений, смещений и деформаций [33–35]. Высокая оперативность и широкие возможности дан-

ного метода способствовали его включению в состав нормативной инструкции по прогнозу динамических явлений и мониторингу массива горных пород при отработке угольных месторождений [36].

Целью исследования, результаты которого представлены в настоящей статье, является обоснование рациональных методик измерений параметров ЭМИ в условиях интенсивной механизированной отработки угольных пластов и установление критериальных значений этих параметров для локального прогноза удароопасности на основе сопоставления с основными геомеханическими параметрами (коэффициентом концентрации напряжений и расстоянием от контура выработки до точки их максимума), полученными прямым базовым методом выхода буровой мелочи.

Методика исследования

Комплексные исследования проведены на шахтах «Им. С.М. Кирова» и «Есаульская».

На ш. «Им. С.М. Кирова» исследования проведены в выработках лавы 25-101 пласта Поленовский. Пласт

характеризуется относительно выдержанной средней мощностью 3,5 м. Строение пласта от простого до сложного, состоит из одно-двух, реже трех угольных пачек. Пласт Поленовский является угрожаемым по горным ударам с глубины 150 м и по внезапным выбросам с глубины 535 м. Максимальная глубина ведения горных работ составляет 445 м.

Измерения параметров ЭМИ и прогноз удароопасности по выходу буровой мелочи проводились на участках выработок, характерных по напряженно-деформированному состоянию: в середине зоны повышенного горного давления (ПГД); на краю и вне этой зоны; в средней части очистного забоя (ОЗ); на сопряжениях с ОЗ. Параметры опытного участка определялись в соответствии с Инструкцией [37]: ширина зоны ПГД 58 м; глубина прогнозных шпуров по методу выхода буровой мелочи 6,2 м, диаметр 43 мм.

План опытного участка представлен на рис. 1, а схема расположения контрольных шпуров – на рис. 2.

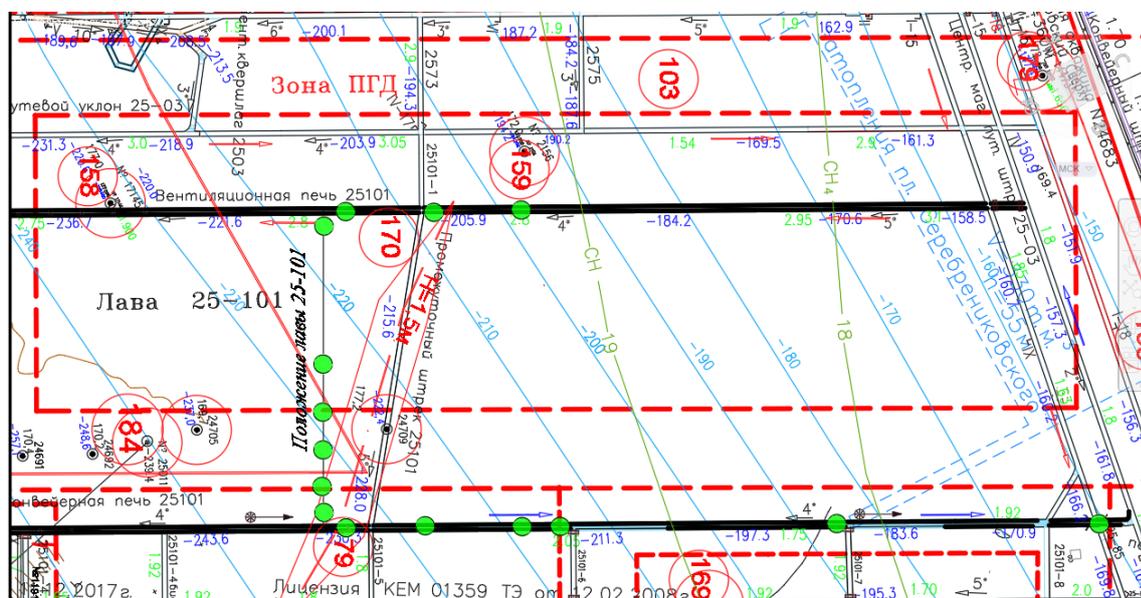


Рис. 1. План опытного участка на ш. «Им. С.М. Кирова»: ● – место проведения измерений

Fig. 1. Plan of the experimental site at the mine named after S.M. Kirov: ● – location of measurements

На ш. «Им. С.М. Кирова» комплексные исследования проведены на 15 пунктах (более 3000 замеров).

На ш. «Есаульская» исследования проводились в подготовительных выработках по пласту 29а. Пласт залегает ниже отработанного пласта 30 в 55–65 м, относительно выдержанный, имеет строение от простого до сложного. Общая мощность пласта изменяется от 1,02 до 7,50 м, средняя мощность равна 3,55 м. Единичные крайние значения мощности пласта наблюдаются в зонах нарушений и у выхода его под наносы. Пласт 29а является угрожаемым по горным ударам с глубины 200 м и по внезапным выбросам с глубины 420 м. Максимальная глубина проходческих работ 450 м.

Объем измерений представлен в табл. 1, а схема расположения контрольных участков при проходке конвейерного штрека 29-39 – на рис. 3.

Таблица 1. Объем измерений по ш. Есаульская в 2019 г.

Table 1. Volume of measurements for the Esaulskaya mine in 2019

Пласт, глубина ведения горных работ (м) Formation, depth of mining operations (m)	Участок измерений Measurement area	Количество циклов измерений Number of measurement cycles	Количество замеров Number of measurements
29а, 400–420	Конвейерный штрек 29-39 Conveyor drift 29-39	7 (7 пунктов) 7 (7 points)	1428
29а, 230	Вентиляционный штрек 29-39 Ventilation drift 29-39	2 (4 пункта) 2 (4 points)	400
29а, 390	Конвейерный штрек 29-37 Conveyor drift 29-37	3 (4 пункта) 3 (4 points)	624
29а, 350	Вентиляционный штрек 29-37 Ventilation drift 29-37	3 (6 пунктов) 3 (6 points)	286

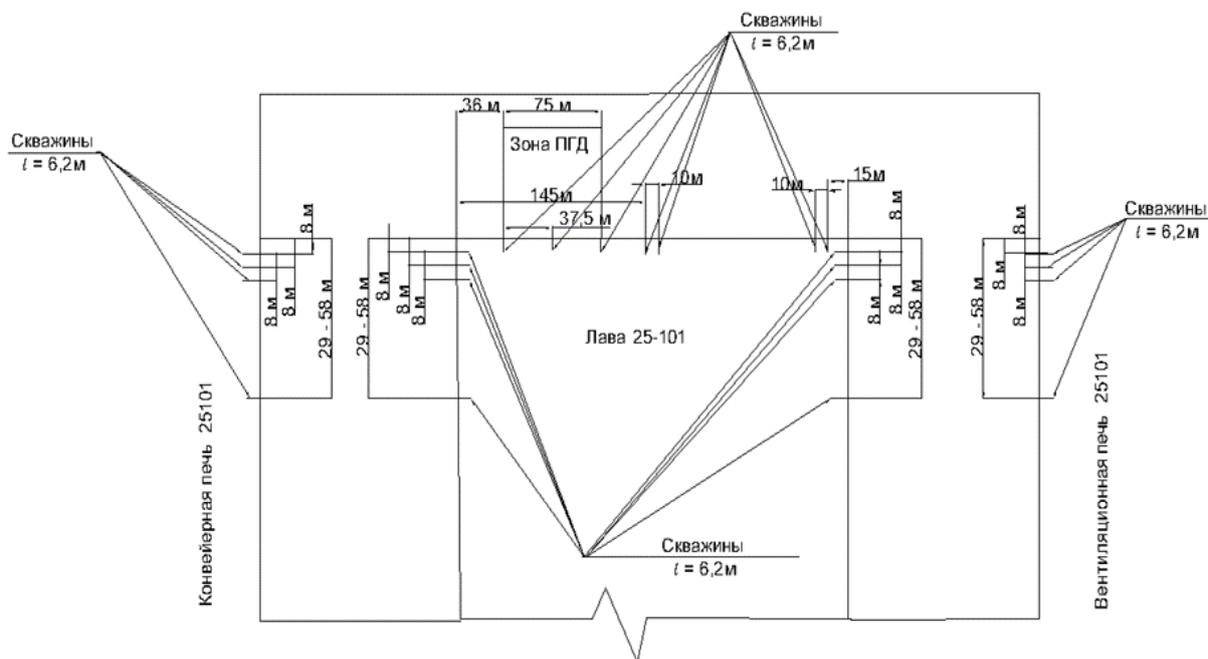


Рис. 2. Схема расположения контрольных штуров в очистной и подготовительных выработках

Fig. 2. Layout of the control boreholes in the treatment and preparatory coal mining

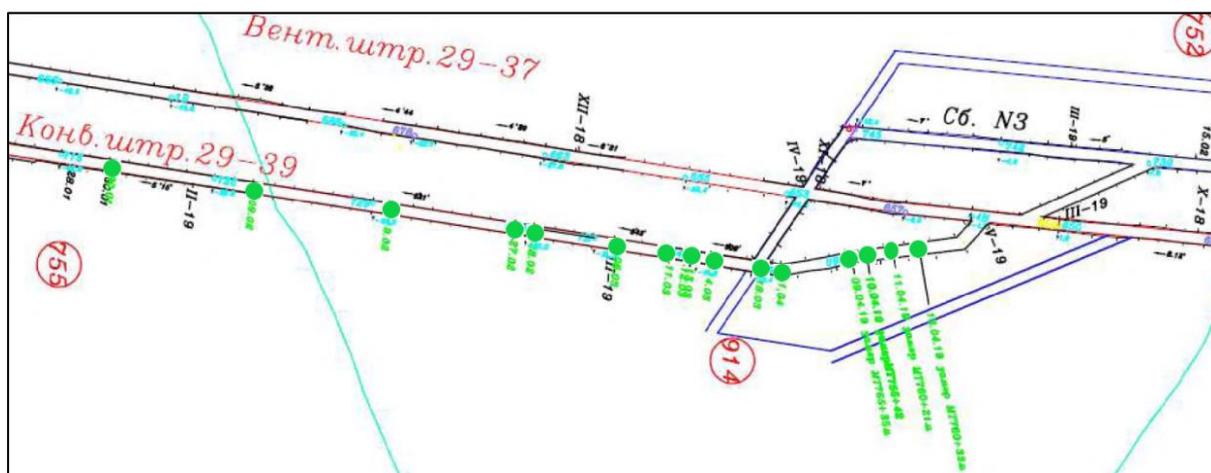


Рис. 3. Выкопировка из плана горных работ по конвейерному штреку 29-39 с нанесением места и даты производимых замеров: ● – место проведения измерений

Fig. 3. Copy of the mining plan for the conveyor drift 29-39 with the application of the place and date of measurements: ● – location of measurements

В соответствии с Инструкцией [37] локальный прогноз удароопасности по выходу буровой мелочи при проходке выработок проводился в 7 шпурах, 3 из которых бурили в забой и по 2 в бока выработки. Выход буровой мелочи определялся мерным сосудом, шкала которого позволяла измерять объем буровой мелочи с точностью не менее $\pm 0,1$ л. Категории «опасно» или «неопасно» участков каменноугольных пластов определяются по номограмме с разграничительной линией параболической формы:

$$V = f\left(\frac{r}{m}\right),$$

где V – выход буровой мелочи, л/м; r – глубина шпура, м; m – мощность пласта, м.

Прогноз удароопасности методом ЭМИ выполнялся в соответствии с номограммой (рис. 4). Измерения методом ЭМИ проводились геофизической аппаратурой «Ангел-М».

Результаты и их обсуждение

На ш. «Им. С.М. Кирова» исследовались критерии прогноза удароопасности при ведении очистных работ высокопроизводительным очистным комплексом.

Основное содержание исследований включало: отработку рациональной методики измерений при различных положениях приемной антенны; оценку влияния источников электромагнитных помех и обоснование способа снижения этого влияния; определение критериальных значений параметров A и B .

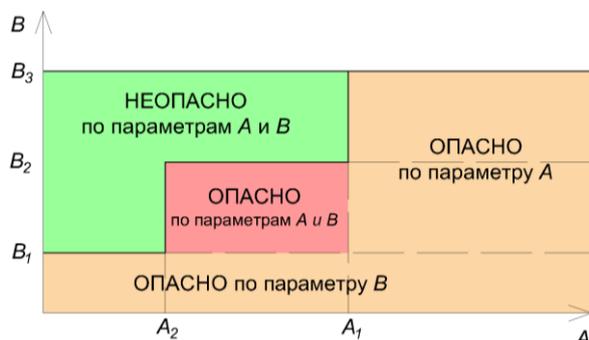


Рис. 4. Номограмма для определения удароопасности методом ЭМИ. Основные параметры номограммы следующие: A – средняя амплитуда импульсов ЭМИ за заданный интервал времени, мкВ; B – показатель распределения количества амплитуд A по уровням; A_1 – критерий по максимальному значению параметра A , мкВ; B_1 – критерий по минимальному значению параметра B ; A_2 – критерий по минимальному значению параметра A ; B_2 – критерий по максимальному значению параметра B ; B_3 – величина B , при которой сигнал признается помехой

Fig. 4. Nomogram for determining the impact hazard by the EMR method. The main parameters of the nomogram are as follows: A – the average amplitude of the EMR pulses for a given time interval, μV ; B – the indicator of the distribution of the number of amplitudes A by levels; A_1 – the criterion for the maximum value of parameter A , μV ; B_1 – the criterion for the minimum value of parameter B ; A_2 – the criterion for the minimum value of parameter A ; B_2 – the criterion for the maximum value of parameter B ; B_3 – the value B at which the signal is recognized as a hindrance

В рамках решения первой задачи в лаве 25-101 были проведены измерения параметров A и B при трех положениях приемной антенны: параллельно оси выработки ($A_{||}, B_{||}$); на забой (борт) (A_3, B_3); на кровлю (A_k, B_k).

Из результатов измерений (рис. 5) следует, что наиболее информативным участком профиля является интервал между 6 и 24 точками замера протяженностью 180 м. На этом интервале $A_3, A_k > A_{||}, B_3, B_k < B_{||}$. За пределами этого диапазона закономерного изменения параметров A и B не зафиксировано.

На рис. 6 приведены графики изменения разностей $\Delta A_3 = A_3 - A_{||}, \Delta A_k = A_k - A_{||}, \Delta B_3 = B_{||} - B_3, \Delta B_k = B_{||} - B_k$.

Поскольку в эксперименте не были известны источники фонового локального ЭМИ и фиксировался суммарный полезный сигнал из кровли и угольного пласта, специально исследовалось влияние цепей электроосвещения: в выработке чередовались участки с включенным и отключенным освещением (показаны темным и светлым тоном на рис. 7).

Из графиков на рис. 7 следует, что на неосвещенных участках при всех схемах измерений амплитуда ЭМИ находится в диапазоне $A=5-40$ мкВ, а на освещенных $A=10-140$ мкВ.

Разности ΔA и ΔB можно использовать в качестве корректировок для снижения влияния фонового излучения, однако более эффективным является отношение $F=A/A_0$, где A_0 – величина параметра A , определенная при расположении антенны в шпуре глубиной 0,8–1,0 м (рис. 8).

Таким образом, на участках, где нет возможности полностью исключить влияние источников фоновых помех, целесообразно вести прогноз по относительному параметру F .

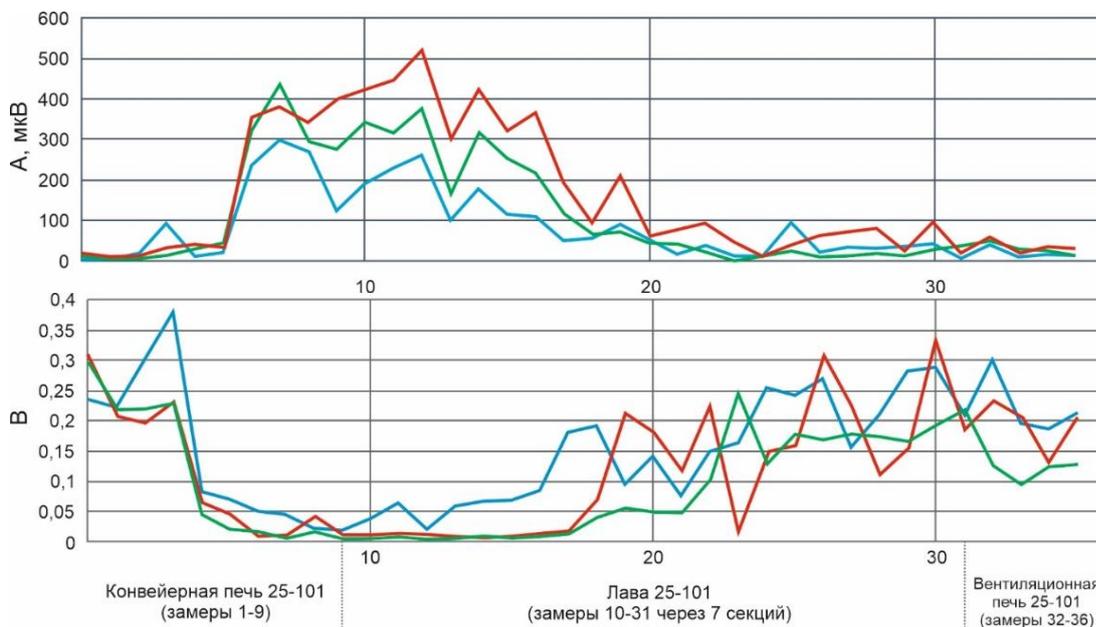


Рис. 5. Распределение параметров ЭМИ A и B при различных положениях приемной антенны (шаг измерения 10 м): — вдоль выработки, — в грудь забоя, — в кровлю

Fig. 5. Distribution of EMR parameters A and B at different positions of the receiving antenna (measurement step of 10 m): — along the coal mining, — into the slaughter chest, — into the roof

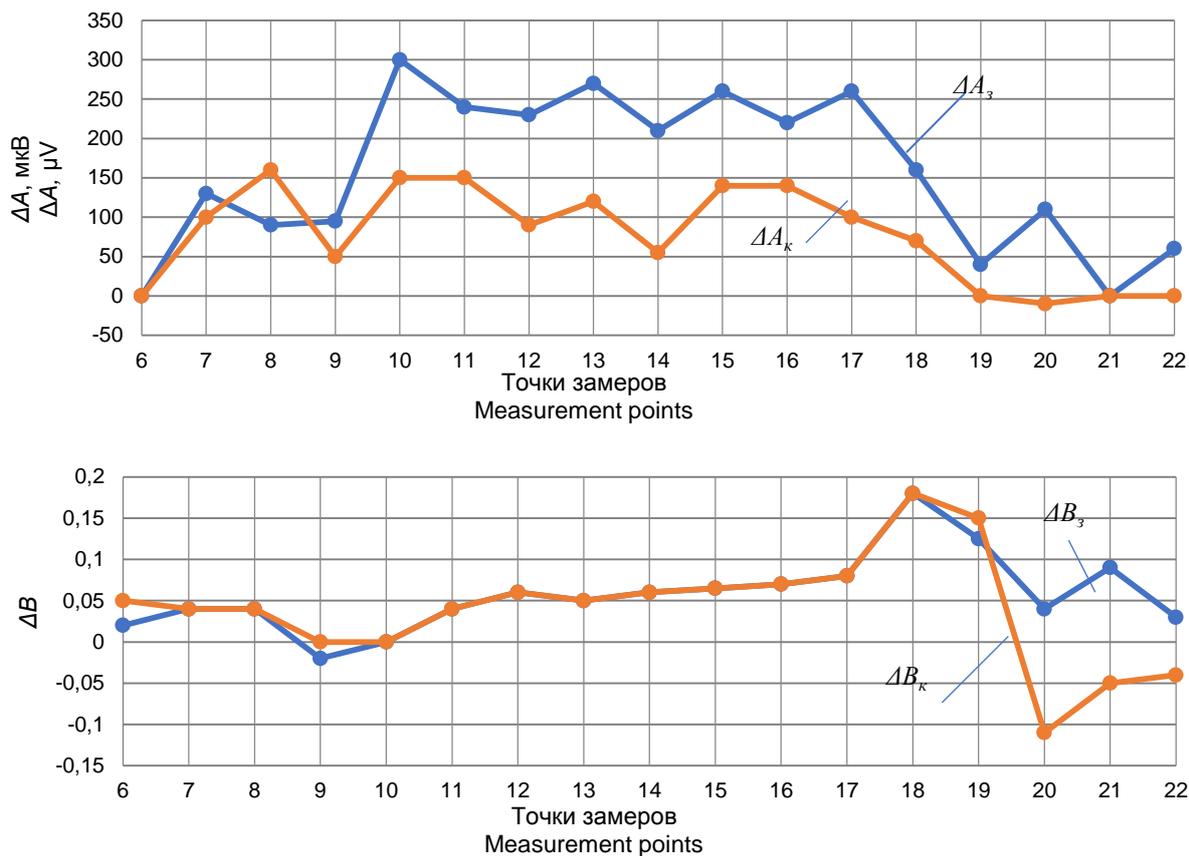


Рис. 6. Графики изменения разностных параметров по длине лавы 25-101
Fig. 6. Graphs of changes in the difference parameters along the length of the lava 25-101

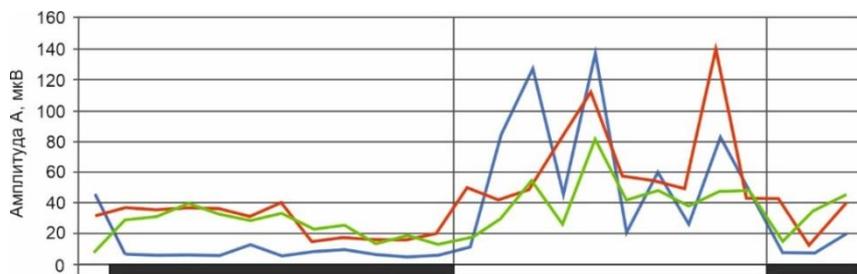


Рис. 7. Изменение амплитуды сигнала А на участках с включенным и отключенным освещением. Направление антенны: — вдоль выработки, — в грудь забоя, — в кровлю
Fig. 7. Change in the amplitude of the A signal in areas with on and off lighting. Antenna direction: — along the coal mining, — into the slaughter chest, — into the roof

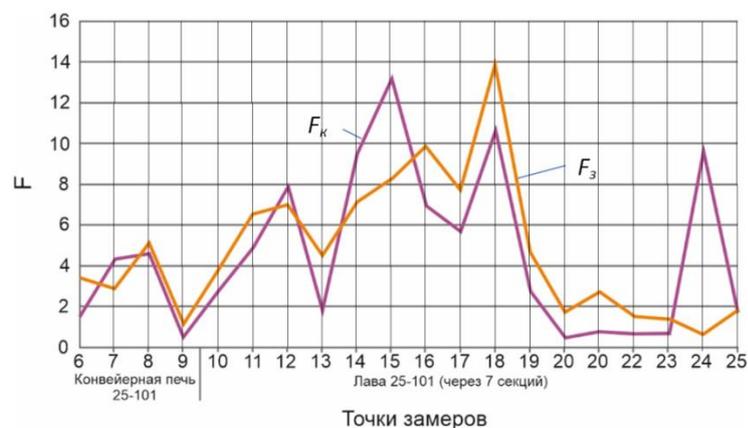


Рис. 8. Изменение относительного параметра F по длине лавы 25-101
Fig. 8. Change of the relative parameter F along the length of the lava 25-101

На заключительном этапе экспериментальных исследований в лаве 25-101 ш. «Им. С.М. Кирова» были определены критические значения комплексных параметров A и B . В качестве базового был использован метод выхода штыба. На рис. 9 приведены графики выхода штыба V по шпурам, пробуренным в пределах зоны ПГО и вне ее, из которых следует, что величина V в зоне ПГД в 1,5–3 раза выше. На всех участках зафиксирована категория «неопасно». Результаты электромагнитного мониторинга приведены в табл. 2.

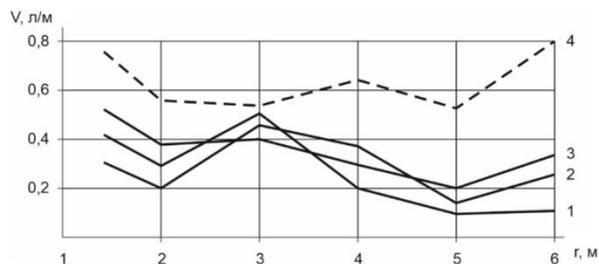


Рис. 9. Результаты измерений методом выхода штыба: 1–3 – вне зоны ПГД; 4 – в зоне ПГД; 1 – забой лавы в 30 м от конвейерной печи; 2, 3 – вентиляционная печь в борт лавы; 4 – забой лавы в 7 м от конвейерной печи

Fig. 9. Results of measurements by the dust coal exit method: 1–3 – outside the IMP zone; 4 – in the IMP zone; 1 – lava face 30 m from the conveyor furnace; 2, 3 – ventilation furnace into the side of the lava; 4 – lava face 7 m from the conveyor furnace

В результате статистической обработки баз данных получены критериальные значения параметров A и B для пласта Поленовский (рис. 3): $A_2=10,6$ мкВ; $A_1=19,9$ мкВ; $B_1=0,159$; $B_2=0,189$.

Таблица 2. Диапазоны параметров ЭМИ по пл. 25-101

Table 2. Ranges of EMR parameters for the reservoir 25-101

Участки прогноза Forecast sections	A , мкВ μV	L_1 , мкВ μV	L_2 , мкВ μV	B
Вне зоны ПГД Outside IMP zone	3,9–5,8	10,5–15,0	20,3–92,8	0,130–0,226
В зоне ПГД In the IMP zone	9,5–13,6	18,5–20,2	72,2–102,9	0,170–0,189

На ш. «Есаульская» основная часть исследований проводилась при проходке подготовительных выработок, их основное содержание состояло в следующем: анализ взаимосвязи параметров ЭМИ с результатами, полученными методом выхода штыба, и их временной динамики; установление критериальных значений параметров A и B .

На рис. 10 приведены схема опытного участка в забое подготовительной выработки, включающая бурение семи прогнозных шпуров, и характерные графики выхода штыба $V(r)$ при измерениях в забое и боку выработки (вент. штрек 29-37).

Для оценки взаимосвязи параметров ЭМИ с НДС (табл. 3) исследуемого участка массива построены графики зависимости между средними значениями следующих параметров (рис. 11): \bar{A} – средняя амплитуда сигнала ЭМИ по всем сериям измерений, мкВ; \bar{B} – средняя величина показателя B ; \bar{V} – средний выход штыба по всем прогнозным скважинам опытного участка, л/м; \bar{x} – среднее расстояние от контура выработки до точки с максимальным выходом штыба, м.

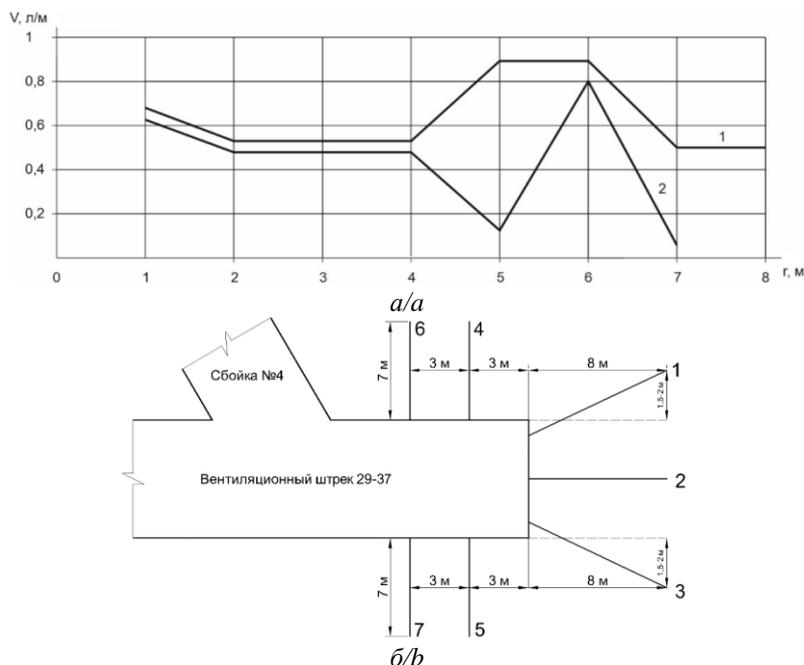


Рис. 10. Схема опытного участка (а) и результаты измерений методом выхода штыба (б): 1 – забой выработки; 2 – бок выработки

Fig. 10. Scheme of the experimental site (a) and the results of measurements by the dust coal exit method (b): 1 – coal mining face; 2 – sideways from coal mining

Таблица 3. Значения параметров оценки удароопасности по выходу штыба и ЭМИ

Table 3. Values of parameters for assessing the impact hazard at the output of the dust coal and EMR

Наименование опытного участка Name of the test area	\bar{V} , л/м/л/м	\bar{A} , мкВ/μV	\bar{x} , м/м	\bar{B}
Конвейерный штрек 29-39 Conveyor drift 29-39	0,752	32	5,0	0,11
Вентиляционный штрек 29-37 Ventilation drift 29-37	0,737	25	7,0	0,19
	0,596	6,5	6,2	0,19
		8,5	6,2	0,18
Конвейерный штрек 29-37 Conveyor drift 29-37	0,769	80	5,7	0,18
Вентиляционный штрек 29а Ventilation drift 29а	0,721	25	7,2	0,20
	0,769	80	5,2	0,12

Таблица 4. Корреляционные зависимости

Table 4. Correlation dependencies

Корреляционные зависимости Correlation dependencies		Коэффициент детерминации Determination coefficient	Среднеквадратическое отклонение Standard deviation
Экспоненциальная Exponential	$\bar{A} = 0,0046 \cdot e^{12,196\bar{V}}$	$R^2=0,8075$	14,27095 мкВ/μV
	$\bar{B} = 0,0356 \cdot e^{0,251\bar{x}}$	$R^2=0,7436$	0,017497
Логарифмическая Logarithmic	$\bar{A} = 203,25 \ln \bar{V} + 109$	$R^2=0,6380$	17,23922 мкВ/μV
	$\bar{B} = 0,2347 \ln \bar{x} - 0,2547$	$R^2=0,8049$	0,013924
Линейная Linear	$\bar{A} = 305,73\bar{V} - 178,66$	$R^2=0,6543$	16,84768 мкВ/μV
	$\bar{B} = 0,038\bar{x} - 0,0639$	$R^2=0,7686$	0,015163

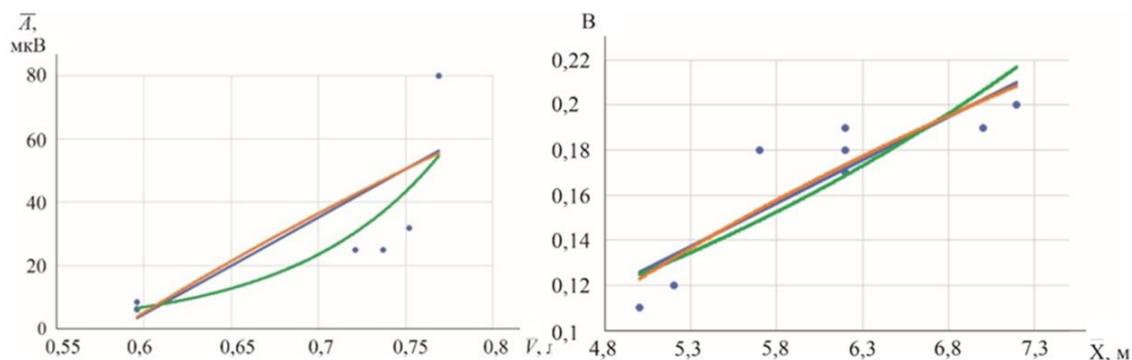


Рис. 11. Взаимосвязь между усредненными параметрами \bar{A} и \bar{B} ЭМИ, выхода бурового штыба \bar{V} и расстояния до максимальных напряжений X по всем опытным участкам. Зависимости: — линейная; — экспоненциальная; — логарифмическая

Fig. 11. Relationship between the averaged parameters \bar{A} and \bar{B} EMR, the output of the drill pin \bar{V} and the distance to the maximum stresses X for all experimental sites. Dependencies: — linear; — exponential; — logarithmic

Обработка данных показала наличие следующих корреляционных зависимостей, представленных в табл. 4.

Данные зависимости подтверждают, что амплитуда A ЭМИ возрастает с увеличением концентрации напряжений в массиве, а показатель распределения амплитуд B уменьшается при приближении максимальных напряжений к контуру выработки.

Из графиков изменения во времени средних значений параметров \bar{A} и \bar{B} следует, что характер развития геомеханических процессов на опытных участ-

ках весьма различается: в конвейерном штреке 29-39 ситуация относительно стабильна, в вентиляционном штреке 29-37 вероятность динамического проявления заметно снижается, а в конвейерном штреке 29-37 резко увеличивается (рис. 12).

Проведено обобщение экспериментальных данных по всем опытным участкам. На рис. 13 приведена база данных параметров A и B для всех опытных участков по всем сериям наблюдений в вентиляционном штреке 29-37.

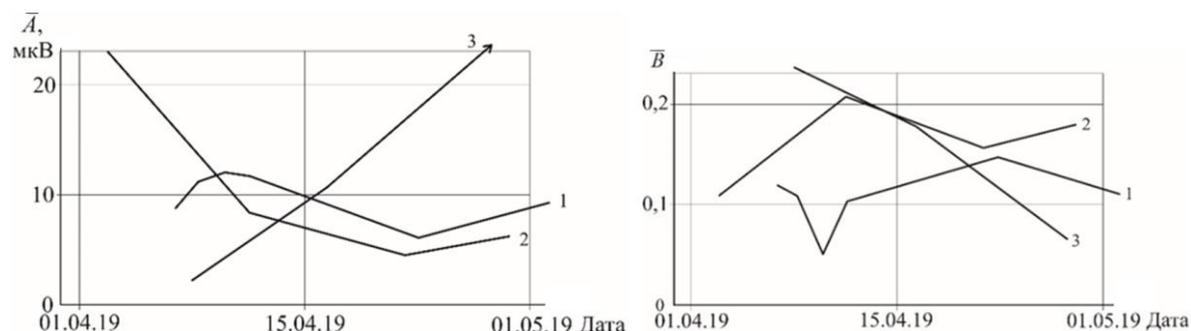


Рис. 12. Изменение средних значений параметров \bar{A} и \bar{B} во времени: 1 – конвейерный штрек 29-39; 2 – вентиляционный штрек 29-37; 3 – конвейерный штрек 29-37

Fig. 12. Change of average values of parameters \bar{A} and \bar{B} in time: 1 – conveyor drift 29-39; 2 – ventilation drift 29-37; 3 – conveyor drift 29-37

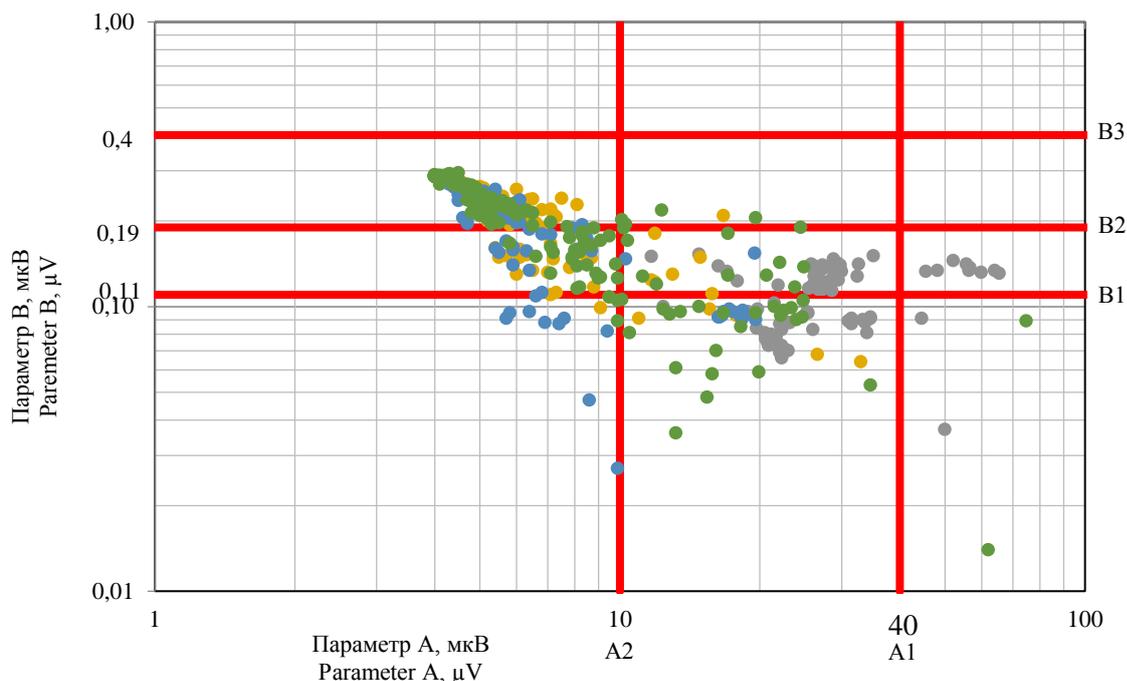


Рис. 13. Обобщенные данные ЭМИ-мониторинга по вентиляционному штреку 29-37: ● – 05.04.2019; ● – 05.04.2019; ● – 05.04.2019; ● – 05.04.2019 – даты замеров

Fig. 13. Generalized EMR monitoring data on the ventilation drift 29-37: ● – 05.04.2019; ● – 05.04.2019; ● – 05.04.2019; ● – 05.04.2019 – date of measurements

Окончательная статическая обработка полученных баз данных по всем выработкам ш. «Есаульская» позволила получить следующие критериальные значения прогностических параметров ЭМИ (в скобках указаны ранее полученные значения для пласта 26а): $A_2=13,6$ (14,9) мкВ; $A_1=68,4$ (83,5) мкВ; $B_1=0,149$ (0,15); $B_2=0,262$ (0,4).

Выводы

1. Наиболее информативным методом измерения параметров ЭМИ в действующих выработках угольных шахт является ориентирование осью антенны на забой, при этом необходимо полное отключение источников электропотребления, включая осветительные приборы. Для дополнительного

снижения влияния фонового излучения на контрольно-измерительные приборы следует относить измеренные амплитуды ЭМИ к начальному значению, измеренному при помещении антенны в шпур на глубину до 1 м.

2. Экспериментально доказана взаимосвязь комплексных параметров A и B с концентрацией напряжений в массиве и расстоянием от контура выработки до их минимума.
3. Установлены критериальные значения комплексных параметров ЭМИ A и B для выработок очистной лавы (ш. «Им. С.М. Кирова») и для строящихся подготовительных выработок (ш. Есаульская).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Егоров А.П., Рыжов В.А. К вопросу систематизации геофизических исследований геомеханического состояния массива горных пород и земной поверхности для оперативного контроля безопасности ведения горных работ на угольных шахтах // Уголь. – 2019 – № 10. – С. 22–28.
2. Копылов К.Н., Смирнов О.В., Кулик А.И. Акустический контроль состояния массива и прогноз динамических явлений // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2015. – № 7. – С. 82–88.
3. Испытания автоматизированной системы акустического контроля состояния массива горных пород / К.Н. Копылов, О.В. Смирнов, А.И. Кулик, П.В. Потопов // Уголь. – 2015. – № 7. – С. 44–47.
4. Смирнов О.В., Кулик А.И., Лапин Е.А. Прогноз геологических нарушений по параметрам акустического сигнала // Уголь. – 2015. – № 11. – С. 76–79.
5. Соколов К.О. Частотно-временное представление георадиолокационных разрезов на основе непрерывного вейвлет-преобразования // ФТПРПИ. – 2014. – № 1. – С. 77–81.
6. Прудеский Н.Д., Соколов К.О., Федорова Л.Л. Физическое моделирование распространения электромагнитной высокочастотной волны в массиве горных пород с трещиной, запол-

ненной льдом // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2018. – № 11. – С. 107–113.

7. Повышение эффективности оценки состояния пород кровли выработок с применением различных методов в условиях шахты «Чертинская-Коксовая» / П.В. Гречишкин, В.Ф. Харченко, Е.Ю. Розанов, В.С. Горностаев, С.Ф. Панин // Уголь. – 2019. – № 10. – С. 42–45.
8. Kovin O.N. Assessment of the prospective water inflow hazards using georadar: case study of upper Kama potash deposit // Mine Water: Technological and Environmental Challenges. Proceedings of International Mine Water Association Conference. – Perm: Perm State University, Perm Federal Research Center of the Ural Branch of RAS, 2019. – P. 23–27.
9. Pawelus D. The azimuths difference method as an effective method of determining the value of horizontal stress acting on mining excavations in underground mines // 18th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2018. Conference proceedings. – Albena, Bulgaria, 2018. – P. 913–924.
10. Simulation of a fire occurred upon the ventilation network of praid salt mine / D. Cioclea, I. Gherghe, C. Lupu, M.C. Suvar, C. Boanta, F. Radoi, C. Tomescu, V.M. Pasculescu // 14th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2014. Conference Proceedings. – Albena, Bulgaria, 2014. – P. 537–544.

11. Hydrogeological investigations in predicting ucg process influence on groundwater environment in Poland / P. Bukowski, B. Tomaszewska, M. Bukowska, L. Pajak, K. Niedbalska // 15th International Multidisciplinary Scientific Geoconference SGEM 2015. – Sofia, 2015. – P. 375–382.
12. Аппаратура регистрации сигналов ЭМИ в условиях подземных горных выработок / А.Г. Вострецов, А.В. Кривецкий, А.А. Бизяев, Г.Е. Яковицкая // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2008. – № 2. – С. 115–122.
13. Модернизированная система АСИ-2 для контроля электромагнитной эмиссии образцов горных пород при их одноосном нагружении / В.Н. Опарин, Г.Е. Яковицкая, А.В. Кривецкий, А.Г. Вострецов, А.А. Бизяев // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2010. – № 4. – С. 104–115.
14. Измерительная система совместной регистрации давления, перемещений и спутствующего электромагнитного излучения при одноосном испытании образцов горных пород / В.Н. Опарин, Г.Е. Яковицкая, А.Г. Вострецов, А.В. Кривецкий, А.А. Бизяев // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2011. – № 5. – С. 6–16.
15. Бизяев А.А., Яковицкая Г.Е. О контроле динамических проявлений горного давления с использованием усовершенствованной аппаратуры регистрации сигналов ЭМИ // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2015. – № 5. – С. 115–123.
16. Вострецов А.Г., Бизяев А.А., Яковицкая Г.Е. Алгоритм оценки стадийности процесса разрушения горных пород на основе регистрации сигналов ЭМИ // Фундаментальные и прикладные вопросы горных наук. – 2016. – Т. 1. – № 3. – С. 23–28.
17. Прогнозирование трещинообразования в деформируемых конструкционных материалах и горных породах по их ЭМИ / Г.И. Кулаков, Г.Е. Яковицкая, М.Д. Шарапова, В.И. Щелканова // Интерэкспо ГЕО-Сибирь. – 2016. – Т. 2. – № 3. – С. 163–168.
18. Измерительная система синхронной регистрации сигналов ЭМИ и механических параметров деформирования образцов горных пород в лабораторных экспериментах / А.Г. Вострецов, Г.И. Кулаков, А.А. Бизяев, Г.Е. Яковицкая // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2017. – № 6. – С. 204–210.
19. Study on the characteristics of coal rock electromagnetic radiation (EMR) and the main influencing factors / X. Song, X. Li, Z. Li, Z. Zhang, F. Cheng, P. Chen, Y. Liu // Journal of Applied Geophysics. – 2018. – V. 148. – P. 216–225.
20. Rabinovitch A., Frid V., Bahat D. Surface oscillations – a possible source of fracture induced electromagnetic radiation // Tectonophysics. – 2007. – V. 431. – P. 15–21.
21. Characteristics and precursor information of electromagnetic signals of mining-induced coal and gas outburst / L. Qiu, Z. Li, E. Wang, Z. Liu, J. Ou, X. Li, M. Ali, Y. Zhang, S. Xia // Journal of Loss Prevention in the Process Industries. – 2018. – V. 54. – P. 206–215.
22. Measurement of the stress field of a tunnel through its rock EMR / L. Qiu, E. Wang, D. Song, Z. Liu, R. Shen, G. Lv, Z. Xu // Journal Geophys. Eng. – 2017. – V. 14. – P. 949–959.
23. Changes in frequency of electromagnetic radiation from loaded coal rock / D. Song, E. Wang, X. Song, P. Jin, L. Qiu // Rock Mech Rock Eng. – 2016. – V. 49. – P. 291–302.
24. Use of electromagnetic radiation from fractures for mining-induced stress field assessment / D. Song, E. Wang, X. He, H. Jia, L. Qiu, P. Chen, S. Wang // Journal Geophys. Eng. – 2018. – V. 15. – P. 1093–1103.
25. Liu X., Wang E. Study on characteristics of EMR signals induced from fracture of rock samples and their application in rockburst prediction in copper mine // Journal Geophys. Eng. – 2018. – V. 15. – P. 909–920.
26. The counting and triggers signals formation system for gamma-telescope gamma-400 / I.V. Arkhangel'skaja, A.I. Arkhangel'skiy, E.N. Chasovikov, A.M. Galper, M.D. Kheymits, A.E. Murchenko, Y.T. Yurkin // Physics Procedia. Fundamental Research in Particle Physics and Cosmophysics. – 2015. – № 74. – P. 212–219.
27. Design of conception on lightning monitoring system for strikes to structures / V. Shostak, R. Prylepa, O. Kozlov, V. Brzhezitsky // Technology audit and production reserves. – 2017. – V. 6. – № 1 (38). – P. 47–59.
28. Integration of robotics design into the learning process at school / A. Kozhagul, Y. Bidaibekov, B. Bostanov, N. Pak, Z. Kozhagulova // Periodico Tche Quimica. – 2020. – V. 17. – № 35. – P. 404–424.
29. A bolt loosening detection method based on patch antenna with overlapping sub-patch / S. Xue, X. Li, L. Xie, Z. Yi, G. Wan // Structural Health Monitoring. – 2022. – V. 21 (5). – P. 2231–2243.
30. A novel method for suppressing phase retrieval error caused by scanning based on amplitude correlative in-situ matching / X. Liu, Y. Liu, H. Jiang, (...)W. Zheng, Q. Tan // Optics and Lasers in Engineering. – 2022. – V. 152. – 106978
31. Multi-sensor approach combined with pedological investigations to understand site-specific variability of soil properties and Potentially Toxic Elements (PTEs) content of an industrial contaminated area / S. Vingiani, A. Agrillo, R. de Mascellis, (...), F.A. Mileti, F. Terribile // Applied Sciences (Switzerland). – 2022. – V. 12 (8). – 3993.
32. Оценка устойчивости приконтурного массива пород по результатам совместных скважинных измерений параметров акустической и электромагнитной эмиссии / А.С. Вознесенский, В.Л. Шкуратник, В.В. Набатов, Я.О. Куткин // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2013. – № 8. – С. 64–70.
33. Яковлев Д.В., Мулев С.Н. Опыт применения многофункциональной геофизической аппаратуры АНГЕЛ-М в угольной и рудной промышленности // Уголь. – 2014. – № 10 (1063). – С. 14–19.
34. Панин С.Ф., Мулев С.Н., Штирц В.А. Совершенствование технологии прогноза удароопасного состояния массива с использованием аппаратного комплекса «ANGEL-М» в условиях Таштагольского и Шерегешевского рудников // Научно-технические проблемы разработки и использования минеральных ресурсов. – 2014. – № 1. – С. 368–375.
35. Мулев С.Н., Старников В.Н., Романевич О.А. Современный этап развития геофизического метода регистрации естественного электромагнитного излучения (ЕЭМИ) // Уголь. – 2019. – № 10. – С. 6–15.
36. Методика бесконтактного определения опасно нагруженных зон в массиве горной выработки / А.А. Бизяев, Н.М. Воронкина, А.В. Савченко, М.Н. Цупов // Уголь. – 2019. – № 11. – С. 127–131.
37. Федеральные нормы и правила в области промышленной безопасности «Инструкция по прогнозу динамических явлений и мониторингу массива горных пород при отработке угольных месторождений». Сер. 05. Вып. 49. – М.: ЗАО «Научно-технический центр исследований проблем промышленной безопасности», 2017. – 150 с.

Поступила 14.09.2022 г.

Прошла рецензирование 26.10.2022 г.

Информация об авторах

Простов С.М., доктор технических наук, профессор кафедры строительного производства и экспертизы недвижимости, Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева.

Разумов Е.Е., ассистент, научный сотрудник лаборатории геофизических исследований Акционерного Общества «Научно-исследовательский институт горной геомеханики маркшейдерского дела – межотраслевой научный центр ВНИМИ».

Мулев С.Н., директор по науке Акционерного Общества «Научно-исследовательский институт горной геомеханики маркшейдерского дела – межотраслевой научный центр ВНИМИ».

Шабанов Е.А., кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой строительного производства и экспертизы, Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева.

UDC 622.831:537.531

JUSTIFICATION OF CRITERIA FOR LOCAL PREDICTION OF IMPACT SAFETY BY REGISTERING NATURAL ELECTROMAGNETIC RADIATION AT THE MINES OF AO «SUEK-KUZBASS»

Sergey M. Prostov¹,
psm.kem@mail.ru

Egor E. Razumov²,
razumov@vnimi.ru

Sergey N. Mulev²,
mulev@vnimi.ru

Evgeny A. Shabanov¹,
evgenshab@mail.ru

¹ T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University,
28, Vesennaya street, Kemerovo, 650002, Russia.

² Joint-Stock Company «Scientific Research Institute of Mining Geomechanics of Surveying – Intersectoral Research Center VNIMI»,
3, 22 line, St. Peterburg, 199026, Russia.

The relevance of the study is caused by the need to improve geophysical methods for monitoring the stress state and forecasting geodynamic phenomena in the mines of Kuzbass, including geodynamic control systems and geo-location.

The main aim is to substantiate rational methods for measuring electromagnetic radiation parameters in conditions of intensive mechanized mining of coal seams and to establish criteria values of these parameters for local prediction of impact hazard based on comparison with the main geomechanical parameters (stress concentration coefficient and distance from the coal mining contour to their maximum point) obtained using the direct basic method of drilling fines extraction.

Objects: mine workings of purifying lava purification on the Kirov coalmine and when sinking preparatory workings on the coalmine Esaulskaya.

Methods: analysis of scientific and practical results obtained by the electromagnetic radiation methods, which experimental and theoretical bases have been developed in different organizations.

Results. The interrelation of the amplitude, shape, pulse repetition frequency, intervals between them with the stress level, crack opening, and the rate of their development is established. «The Angel» hardware complex was developed and is constantly being improved. Its complex tests were carried out at a number of ore and coal deposits. Based on the results of industrial experimental studies the authors proved the possibility of using the method and equipment for recording electromagnetic radiation for solving a wide range of engineering and geological tasks related to geological underground exploration, diagnosing zones of tectonic disturbances, displacements and deformations. The relationship of the electromagnetic radiation parameters with the stress concentration in the array and the distance to their maximum was experimentally proved, and the features of the dynamics of changes in these parameters over time were established. Criteria values are established and a nomogram is proposed for the local prediction of impact hazard in the treatment and preparatory workings of Kuzbass mines.

Key words:

Geophysical forecast, natural electromagnetic radiation, stress-strain state, impact hazard, Angel hardware complex, noise immunity, pulse amplitude, amplitude distribution by energy levels, criteria values, local forecast.

REFERENCES

- Egorov A.P., Ryzhov V.A. On the issue of systematization of geophysical studies of the geomechanical state of the rock mass and the Earth's Surface for operational control of the safety of mining operations at coal mines. *Coal – Russian Coal Journal*, 2019, no. 10, pp. 29–33.
- Kopylov K.N., Smirnov O.V., Kulik A.I. Acoustic monitoring of the array state and prediction of dynamic phenomena. *Mining information and analytical bulletin*, 2015, no. 7, pp. 82–88. In Rus.
- Kopylov K.N., Smirnov O.V., Kulik A.I., Potapov P.V. Tests of an automated acoustic monitoring system for the condition of a rock mass. *Coal – Russian Coal Journal*, 2015, no. 7, pp. 44–47. In Rus.
- Smirnov O.V., Kulik A.I., Lapin E.A. Forecast of geological disturbances by acoustic signal parameters. *Coal – Russian Coal Journal*, 2015, no. 11, pp. 76–79. In Rus.
- Sokolov K.O. Time-frequency representation of geo-radar sections based on continuous wavelet transform. *Journal of Mining Science*, 2014, vol. 1 pp. 77–81. In Rus.
- Prudetskiy N.D., Sokolov K.O., Fedorova L.L. Physical simulation of the propagation of an electromagnetic high-frequency wave in an array of rocks with a crack filled with ice. *Mining information and analytical bulletin*, 2018, no. 11, pp. 107–113. In Rus.
- Grechishkin P.V., Kharchenko V.F., Rozonov E.Yu., Gornostayev V.S., Panin S.F. Improving the efficiency of assessing the condition of the roof rocks of workings using various methods in the conditions of the Chertinskaya-Koksovaya mine. *Coal – Russian Coal Journal*, 2019, no. 10, pp. 42–45. In Rus.
- Kovin O.N. Assessment of the prospective water inflow hazards using georadar: case study of upper Kama potash deposit. *Mine Water: Technological and Environmental Challenges. Proceedings of International Mine Water Association Conference*. Perm, Perm State University, Perm Federal Research Center of the Ural Branch of RAS, 2019. pp. 23–27.
- Pawelus D. The azimuths difference method as an effective method of determining the value of horizontal stress acting on mining excavations in underground mines. *18th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2018. Conference proceedings*, Albena, Bulgaria, 2018. pp. 913–924.
- Ciolelea D., Gherghe I., Lupu C., Suvar M.C., Boanta C., Radoi F., Tomescu C., Pasculescu V.M. Simulation of a fire occurred upon the ventilation network of praid salt mine. *14th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2014. Conference Proceedings*, Albena, Bulgaria, 2014. pp. 537–544.
- Bukowski P., Tomaszewska B., Bukowska M., Pajak L., Niedbalska K. Hydrogeological investigations in predicting ucg process

- influence on groundwater environment in Poland. *15th International Multidisciplinary Scientific Geoconference SGEM 2015*. Sofia, 2015. pp. 375–382.
12. Vostretsov A.G., Krivetskii A.V., Bizyaev A.A., Yakovitskaya G.E. EMR recording equipment for underground mines. *Journal of Mining Science*, 2008, vol. 44, pp. 218–224.
 13. Oparin V.N., Krivetskii A.V., Yakovitskaya G.E., Vostretsov A.G., Bizyaev A.A. Modernized electromagnetic emission control system for uniaxial testing of rocks. *Journal of Mining Science*, 2010, vol. 46, pp. 458–467.
 14. Oparin V.N., Vostretsov A.G., Krivetskii A.V., Bizyaev A.A., Yakovitskaya G.E. Integrated measurement and recording of loads, displacements and electromagnetic emission in rocks under uniaxial compression. *Journal of Mining Science*, 2011, vol. 47-5, pp. 547–557.
 15. Bizyaev A.A., Yakovitskaya G.E. Monitoring dynamic rock pressure events on the control of dynamic manifestations of mountain pressure using advanced equipment for recording EMR signals. *Journal of Mining Science*, 2015, no. 5, pp. 115–123. In Rus.
 16. Vostretsov A.G., Bizyaev A.A., Yakovitskaya G.E. An algorithm for estimating the stages of the process of rock destruction based on the registration of EMR signals. *Journal of Mining Science*, 2016, vol. 1, no. 3, pp. 23–28. In Rus.
 17. Kulakov G.I., Yakovitskaya G.E., Sharapova M.D., Shchelkanova V.I. Prediction of crack formation in deformable structural materials and rocks by their EMI. *Interexpo GEO-siberia*, 2016, vol. 2, no. 3, pp. 163–168. In Rus.
 18. Vostretsov A.G., Kulakov G. I., Bizyaev A.A., Yakovitskaya G.E. Measuring system for synchronous recording of EMR signals and mechanical parameters of deformation of rock samples in laboratory experiments. *Physical and technical problems of mineral development*, 2017, no. 6, pp. 204–210. In Rus.
 19. Song X., Li X., Li Z., Zhang Z., Cheng F., Chen P., Liu Y. Study on the characteristics of coal rock electromagnetic radiation (EMR) and the main influencing factors. *Journal of Applied Geophysics*, 2018, vol. 148, pp. 216–225.
 20. Rabinovitch A., Frid V., Bahat D. Surface oscillations – a possible source of fracture induced electromagnetic radiation. *Tectonophysics*, 2007, vol. 431, pp. 15–21.
 21. Qiu L., Li Z., Wang E., Liu Z., Ou J., Li X., Ali M., Zhang Y., Xia S. Characteristics and precursor information of electromagnetic signals of mining-induced coal and gas outburst. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2018, vol. 54, pp. 206–215.
 22. Qiu L., Wang E., Song D., Liu Z., Shen R., Lv G., Xu Z. Measurement of the stress field of a tunnel through its rock EMR. *Journal Geophys*, 2017, vol. 14, pp. 949–959.
 23. Song D., Wang E., Song X., Jin P., Qiu L. Changes in frequency of electromagnetic radiation from loaded coal rock. *Rock Mech Rock*, 2016, vol. 49, pp. 291–302.
 24. Song D., Wang E., He X., Jia H., Qiu L., Chen P., Wang S. Use of electromagnetic radiation from fractures for mining-induced stress field assessment. *Journal Geophys*, 2018, vol. 15, pp. 1093–1103.
 25. Liu X., Wang E. Study on characteristics of EMR signals induced from fracture of rock samples and their application in rockburst prediction in copper mine. *Journal Geophys*, 2018, vol. 15, pp. 909–920.
 26. Arkhangelskaja I.V., Arkhangelskiy A.I., Chasovikov E.N., Galper A.M., Kheymits M.D., Murchenko A.E., Yurkin Y.T. The counting and triggers signals formation system for gamma-telescope gamma-400. *Physics Procedia. Fundamental Research in Particle Physics and Cosmophysics*, 2015, vol. 74, pp. 212–219.
 27. Shostak V., Prylepa R., Kozlov O., Brzhezitsky V. Design of conception on lightning monitoring system for strikes to structures. *Technology audit and production reserves*, 2017, vol. 6, no. 1 (38), pp. 47–59.
 28. Kozhagul A., Bidaibekov Y., Bostanov B., Pak N., Kozhagulova Z. Integration of robotics design into the learning process at school. *Periodico Teche Quimica*, 2020, vol. 17, no. 35, pp. 404–424.
 29. Xue S., Li X., Xie L., Yi Z., Wan G. A bolt loosening detection method based on patch antenna with overlapping sub-patch. *Structural Health Monitoring*, 2022, vol. 21 (5), pp. 2231–2243.
 30. Liu X., Liu Y., Jiang H., Zheng W., Tan Q. A novel method for suppressing phase retrieval error caused by scanning based on amplitude correlative in-situ matching. *Optics and Lasers in Engineering*, 2022, vol. 152, 106978.
 31. Vingiani S., Agrillo A., De Mascellis R., Mileti F.A., Terribile F. Multi-sensor approach combined with pedological investigations to understand site-specific variability of soil properties and Potentially Toxic Elements (PTEs) content of an industrial contaminated area. *Applied Sciences (Switzerland)*, 2022, vol. 12 (8), 3993.
 32. Voznesensky A.S., Shkuratnik V.L., Nabatov V.V., Kutkin Ya.O. Assessment of the stability of a contour array of rocks based on the results of joint borehole measurements of acoustic and electromagnetic emission parameters. *Mining information and Analytical Bulletin*, 2013, no. 8, pp. 64–70. In Rus.
 33. Yakovlev D.V., Mulyov S.N. Experience in the use of multifunctional geophysical equipment ANGEL-M in the coal and ore industry. *Coal – Russian Coal Journal*, 2014, no. 10, pp. 14–19. In Rus.
 34. Panin S.F., Mulyov S.N., Shtirz V.A. Improvement of the technology for predicting the impact-hazardous state of the array using the ANGEL-M hardware complex in the conditions of the Tashtagol and Sheregeshevsky mines. *High-tech technologies for the development and use of mineral resources*, 2014, no. 1, pp. 368–375. In Rus.
 35. Mulev S.N., Starnikov V.N., Romanevich O.A. The current stage of development of the geophysical method of registration of natural electromagnetic radiation (EMR). *Coal – Russian Coal Journal*, 2019, no. 10, pp. 6–15. In Rus.
 36. Bizyaev A.A., Voronkina N.M., Savchenko A.V., Tsupov M.N. The method of non-contact determination of dangerously loaded zones in the mining massif. *Coal – Russian Coal Journal*, 2019, no. 11, pp. 127–131. In Rus.
 37. *Federalnye normy i pravila v oblasti promyshlennoy bezopasnosti «Instruktsiya po prognozu dinamicheskikh yavleniy i monitoringu massiva gornykh porod pri otrabotke ugolnykh mestorozhdeniy»* [Federal norms and rules in the field of industrial safety «Instructions for the prediction of dynamic phenomena and monitoring of rock mass during mining of coal deposits»]. Moscow, ZAO «Scientific and Technical Center for Industrial Safety Research» Publ., 2017. Vol. 05, no. 49, 150 p.

Received: 14 September 2022.

Reviewed: 26 October 2022.

Information about the authors

Sergey M. Prostov, Dr. Sc., professor, T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University.

Egor E. Razumov, assistant, researcher, Joint-Stock Company «Scientific Research Institute of Mining Geomechanics of Surveying – Intersectoral Research Center VNIMI».

Sergey N. Mulev, director of science, Joint-Stock Company «Scientific Research Institute of Mining Geomechanics of Surveying – Intersectoral Research Center VNIMI».

Evgeny A. Shabanov, Cand. Sc., associate professor, head of the Department of Construction Production and Expertise, T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University.

УДК 532.5-1/9

РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ХАРАКТЕРНЫХ ЛИНЕЙНЫХ РАЗМЕРОВ ЗОНЫ ДРЕНИРОВАНИЯ ПЛАСТА И ВОЗДЕЙСТВИЯ ДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ НА ПЛАСТ С ТРЕЩИНОЙ АВТО-ГРП

Шевелёв Александр Павлович¹,
a.p.shevelev@utmn.ru

Гильманов Александр Янович¹,
a.y.gilmanov@utmn.ru

Канонирова Елизавета Петровна¹,
stud0000123797@study.utmn.ru

¹ Тюменский государственный университет,
Россия, 625003, г. Тюмень, ул. Перекопская, 15А.

Актуальность представленного исследования заключена в необходимости предотвращения процесса раннего обводнения продуктивных добывающих скважин при разработке нефтеносных пластов, характеризующихся низкой проницаемостью ввиду роста числа операций по нефтедобыче, связанных с использованием технологии гидравлического разрыва пласта.

Цель: разработать математические модели для прогнозирования характерных линейных размеров зоны дренирования пласта и воздействия дисперсных частиц на пласт с трещиной автогидроразрыва пласта.

Объекты: коллекторы с низкой проницаемостью, трещина автогидроразрыва пласта, суспензия, закачиваемая в нефтеносный пласт, дисперсные частицы, добавляемые в реагент.

Методы: постановка физической задачи, составление системы уравнений механики многофазных систем, метод простых итераций для решения трансцендентного уравнения, оценка и анализ значений, прогнозируемых разработанными моделями.

Результаты. Установлено, что разработанная на основе системы уравнений механики многофазных систем математическая модель позволяет определить характерный линейный размер зоны дренирования пласта. Показано, что для представленных модельных параметров эта характеристика по величине составляет 3,65 м. Определено, что управляющими параметрами для линейного размера зоны дренирования являются концентрация частиц суспензии в смеси в нагнетательной скважине, проницаемость пласта, ширина и длина трещины. Построена математическая модель для прогнозирования воздействия дисперсных частиц закачиваемого агента на пласт. Выявлено, что при добавлении дисперсных частиц в рабочую смесь расход суспензии снижается ввиду осаждения частиц в поровых каналах. Проведена численная оценка изменения расхода суспензии при обработке трещины автогидроразрыва пласта полимер-дисперсной смесью. Для представленных модельных параметров снижение величины расхода составляет примерно 10^5 раз.

Ключевые слова:

Трещина автогидроразрыва пласта, полимер-дисперсная система, расход суспензии, зона дренирования пласта, фильтрация.

Введение

Для проведения результативной разработки нефтяного месторождения важно учитывать слоистую неоднородность пласта. В этом случае пласт представляет собой несистемное распределение различных пород, составляющих пропластки, каждый из которых характеризуется собственным набором геолого-физических свойств. Их различие на различных участках пласта очень важно учитывать при использовании в процессе разработки месторождения одного из наиболее применимых на практике методов стимуляции повышения притока нефтяного флюида и увеличения приемистости нагнетательных скважин – метода гидравлического разрыва пласта (ГРП) [1]. Это способствует более эффективному процессу разработки и осуществлению заводнения [2], причём при наличии трещин ГРП работа скважин в дальнейшем происходит при меньших градиентах давления, чем у скважин без этих трещин. Наличие трещин ГРП может быть диагностировано с помощью комбинации данных геологических моделей и сейсморазведки [3] или при использовании геомеханического моделирования [4]. Последние, при использовании также тео-

рии фильтрации и подходов подземной гидромеханики, позволяют определить проводимость трещины и её характеристики [5], а использование регрессионных моделей – и дебит скважин [6].

При использовании метода ГРП для вытеснения коллекторного флюида закачивают воду, которая способствует поддержанию пластового давления и обеспечивает отток нефти к добывающим скважинам. При этом в слоисто-неоднородных пластах для выравнивания фронта вытеснения применяют закачку суспензий, что относится к физико-химическим методам увеличения нефтеотдачи (МУН), которые в настоящее время занимают второе место по частоте использования среди всех МУН. Суспензия преимущественно проникает в области высокой проницаемости. Ввиду несовпадения проницаемости пропластков, а также наличия региональной трещиноватости интенсивная закачка реагента в исследуемый пласт может сопровождаться ранним обводнением пластового флюида [7, 8]. Это является следствием техногенного роста трещин авто-ГРП, поскольку при увеличении объёмов закачки реагента может быть превышена величина расхода суспензии, которую

может принять пласт. В таком случае давление на забое нагнетательной скважины станет больше характерного давления разрушения нефтесодержащей породы, что и приведет к последующему техногенному росту трещины. Такое незапланированное увеличение размеров области высокой проницаемости вызывает появление трещины авто-ГРП, что провоцирует приток воды к добывающим скважинам, сопровождающийся процессом обводнения пластового флюида, а также к излишнему оттоку суспензии в соседние по глубине залегающие пропластки. Таким образом, активное развитие этих трещин в пласте приводит к росту обводнённости продукции реагирующих добывающих скважин. Исследования показывают, что продуктивность стимуляции притока нефти к добывающим скважинам в таком случае может снизиться до 50 %. [9]. Данный процесс является неконтролируемым и приводит к уменьшению размеров области, охватываемой заводнением. Для контроля динамики роста трещин проводятся дополнительные исследования по установлению давления увеличения зоны высокой проницаемости [10, 11]. Они способствуют определению оптимальной величины объема закачки, при которой не будет происходить дальнейшего техногенного роста и смыкания трещин авто-ГРП. Эффективные размеры и расположение трещин авто-ГРП, отклик добывающих скважин [12] можно определить в результате гидродинамических исследований скважин по кривым восстановления или падения давления или с помощью моделирования в гидродинамических симуляторах [13]. Для оценки размеров трещины применяется также подход на основе неизо-термических моделей, когда рассчитывается изменение температуры жидкости, протекающей по трещине гидроразрыва пласта, из-за эффекта Джоуля–Томсона, причём темп роста температуры меньше для более длинной трещины [14].

Следует отметить, что развитие трещин авто-ГРП может быть более детально изучено при помощи петрофизических исследований кернового материала. Примером может служить сжатие пробы в диаметральной плоскости, то есть бразильский тест [11]. Однако подобные исследования не способны прогнозировать поведение трещины авто-ГРП на достаточно больших расстояниях. Способ моделирования трещин, характеризующихся большими значениями линейных размеров, приводится в работе [15].

Для обеспечения контроля над процессом заводнения используется технология обработки призабойных зон скважин потокоотклоняющими составами [16], заключающаяся в добавлении к закачиваемой жидкости различных композиций реагентов [17], в том числе дисперсных систем [18, 19], причём их объём небольшой, а такая обработка является щадящей. Такие частицы способны блокировать поровые каналы пласта и при этом не отфильтровываться в пласт, а оседать на стенках каналов. Это будет приводить к выравниванию проницаемости скважин [20] и снижению вероятности раннего обводнения пластового флюида, то есть обеспечит равномерность вытеснения нефти из пласта. При рассмотрении

подобных моделей вводят приближение линейного оттока реагента в разрабатываемый пласт.

Для предотвращения высокой обводнённости продукции добывающих скважин целесообразно проводить блокирование трещин авто-ГРП. Трещины ГРП, полученные на предыдущих стадиях использования технологии, перед применением следующей стадии гидроразрыва при наличии нежелательной связи с обводнёнными скважинами также могут целенаправленно блокироваться [21].

Моделирование процесса блокирования трещины может быть произведено и для случая применения различных композиций реагентов. Так, пример разработки модели при закачке гелеобразующих составов в трещину ГРП описал в своей работе Рэндалл Серайт [20]. Такая модель позволяет установить время, после которого происходит полное блокирование трещины.

Классические модели по расчёту фильтрации жидкости в трещине ГРП предполагают использование законов сохранения массы и закона сохранения импульса [22], а в случае учёта неизо-термических эффектов – и закона сохранения энергии [23]. При рассмотрении как трещины ГРП, так и самого пласта эти модели позволяют рассчитать насыщенность фаз в любой его точке.

Существует также подход к моделированию движения флюида в пласте (в том числе при наличии трещин ГРП и авто-ГРП) на основе машинного обучения [24]. Такой подход, хоть и позволяет обобщить результаты моделирования, полученные по одному пласту, на ряд похожих по фильтрационно-емкостным параметрам, не является достаточно точным при существенном изменении характеристик месторождения. Более того, машинное обучение не позволяет в достаточной степени отследить физику протекающих в пласте процессов.

Для проведения оценки эффективности добавления полимер-дисперсных систем в закачиваемый агент, то есть для определения изменения дебита скважины, необходимо произвести анализ механизмов воздействия частиц на разрабатываемый пласт. Также для увеличения эффективности нефтедобычи, то есть предотвращения процесса раннего обводнения, при использовании метода гидравлического разрыва пласта необходимо знать характерный размер зоны дренирования, чтобы знать область в пласте, где ограничивается влияние от одной скважины. Знание такой области позволяет применять обработки нагнетательных скважин без риска реагирования соседних скважин. Однако на данный момент эти задачи остаются нерешёнными.

В данной работе предложена математическая модель, в которой в качестве средства управления фильтрационными потоками и повышения охвата пласта заводнением применяется полимер-дисперсная система. Примерами могут служить древесная мука или мел [25]. Также она позволяет оценить размеры зоны дренирования пласта, содержащего трещину авто-ГРП, а именно глубину проникновения суспензии в пласт, на которой давление становится равным пластовому. Произведен расчет расстояния до контура

питания с помощью аналитического решения. На основании этих результатов построена математическая модель для прогнозирования воздействия дисперсных частиц закачиваемого агента на пласт и численная оценка изменения расхода суспензии при обработке трещины авто-ГРП полимер-дисперсной смесью.

Математическая модель задачи о расстоянии до контура питания

В основе формирования математической модели для прогнозирования размеров зоны дренирования разрабатываемого пласта лежит ряд упрощений, ка-

сающихся геометрии трещины и рассматриваемых физических процессов, позволяющих построить аналитическое решение. Полагается, что рассматриваемая трещина авто-ГРП плоская и распространяется вдоль оси Ox (рис. 1), тогда ее сечение представляет собой прямоугольник, расположенный в плоскости Oxy . При этом мощность трещины является величиной постоянной по всей длине. Таким образом можно свести задачу о протекании суспензии в трещине авто-ГРП к рассмотрению движения реагента в канале прямоугольного сечения.

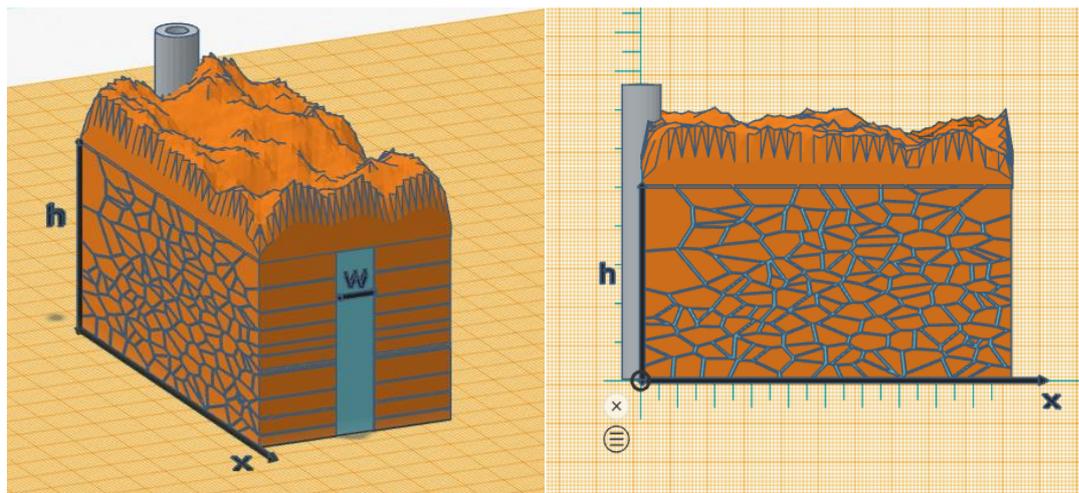


Рис. 1. Модель разрабатываемого пласта с трещиной авто-ГРП

Fig. 1. Model of the developed reservoir with auto-hydraulic fracture

Далее следует сформулировать предположения о характере протекающих физических процессов. Пласт изотропный и состоит из одного пропластка. Вводится допущение о линейности оттока жидкости в пласт, также не будут учитываться различные краевые эффекты в прискважинных зонах. При этом скорость ее фильтрации должна быть достаточно низкой. Выполнение этого условия позволит использовать для описания процесса проникновения суспензии в пласт закон Дарси. Немаловажным является и предположение о поведении частиц полимер-дисперсной смеси. В модели дисперсные частицы в пласт не поступают, а оседают на стенках поровых каналов в трещине. Таким образом, в пласт поступает только жидкость. Построение аналитического решения будет проводиться в приближении односкоростного течения частиц суспензии и жидкости в трещине.

Для дальнейшей математической постановки задачи воспользуемся следующими законами:

Уравнение неразрывности массы в одномерном случае:

- для частиц суспензии:

$$\frac{\partial(hw\alpha)}{\partial t} + \frac{\partial(hw\alpha u)}{\partial x} = 0, \quad (1)$$

- для жидкости:

$$\frac{\partial(hw(1-\alpha))}{\partial t} + \frac{\partial(hw(1-\alpha)u)}{\partial x} = -q. \quad (2)$$

Линейный закон Дарси для оттока жидкости в пласт:

$$q = \frac{kh}{\mu L} (P - P_r). \quad (3)$$

Закон Пуазейля для скорости суспензии, описывающий движение рабочего раствора в канале прямоугольного сечения:

$$u = -\frac{w^2}{12\mu} \frac{\partial P}{\partial x}, \quad (4)$$

где h – мощность пласта; w – ширина трещины; α – концентрация дисперсных частиц; t – время; x – горизонтальная координата; u – скорость фильтрации; q – удельный расход воды из трещины в пласт; k – проницаемость пласта; μ – вязкость флюида; L – характерный линейный размер пласта, на котором устанавливается пластовое давление; P – давление; P_r – пластовое давление.

Если решить систему уравнений (1)–(4) относительно величины P с учётом того, что давление зависит только от горизонтальной координаты x , можно получить обыкновенное неоднородное дифференциальное уравнение второго порядка:

$$\frac{d^2 P}{dx^2} = \frac{12k}{w^3 L} (P - P_r).$$

Его решение можно представить как сумму общего решения однородного дифференциального уравнения и частного решения неоднородного. В результате можно получить выражение, описывающее распределение давления в пласте P . Однако для однозначного

определения постоянных, возникающих в процессе решения уравнения, необходимо установить несколько граничных условий. Давление в начале отсчета, то есть в области нагнетания суспензии в пласт, будет равным забойному, а на удалении выровняется с пластовым:

$$P(0, t) = P_w,$$

$$P(l, t) = P_r,$$

где P_w – давление на забое скважины; l – длина трещины. Таким образом, описать распределение давления в пласте можно при помощи следующего выражения:

$$P = \frac{P_w - P_r}{1 - e^{-2\sqrt{\frac{12k}{w^3L}}l}} A + P_r,$$

где введено обозначение $A = e^{-\sqrt{\frac{12k}{w^3L}}x} - e^{\sqrt{\frac{12k}{w^3L}}(x-2l)}$.

Далее из закона Пуазейля для скорости суспензии по найденному значению давления в пласте можно определить u :

$$u = \sqrt{\frac{wk}{12\mu^2L}} \frac{P_w - P_r}{1 - e^{-2\sqrt{\frac{12k}{w^3L}}l}} B, \quad (5)$$

где введено обозначение $B = \left(e^{-\sqrt{\frac{12k}{w^3L}}x} + e^{\sqrt{\frac{12k}{w^3L}}(x-2l)} \right)$.

Для дальнейшего нахождения характерного размера зоны дренирования пласта L необходимо воспользоваться условием баланса между количествами жидкости, притекающим в трещину и отфильтрованным из нее через стенки в пласт:

$$Q_{in} = Q_{out}. \quad (6)$$

Расход жидкости, которая поступает в трещину посредством нагнетания, можно рассчитать следующим образом:

$$Q_{in} = u(0)wh(1 - \alpha_0), \quad (7)$$

где α_0 – концентрация дисперсных частиц в суспензии в скважине. При этом учитывается, что скорость течения суспензии зависит от горизонтальной координаты x , то есть от величины удаления от места ее нагнетания в пласт, а следовательно, для соответствующего расчета необходимо использовать значение скорости именно вблизи нагнетательной скважины, где и происходит закачка. Тогда для расчета концентрации жидкости в данной области важно учитывать долю дисперсных частиц в закачиваемой смеси, что и приводит к введению величины α_0 :

$$\alpha(0, t) = \alpha_0.$$

Расход жидкости из трещины в пласт можно описать выражением, представленным ниже:

$$Q_{out} = 2hw \int_0^l \frac{q}{hw} dx. \quad (8)$$

В выражении (8) учтено, что отток происходит в обе стороны по всей длине трещины. На основании соотношений (1), (2), (5)–(8) можно прийти к квадратному уравнению вида:

$$(\alpha_0 + 1)e^{-2\sqrt{\frac{12k}{w^3L}}l} - 4e^{-\sqrt{\frac{12k}{w^3L}}l} + \alpha_0 + 1 = 0. \quad (9)$$

Его решение может быть получено путем введения новой переменной:

$$z = e^{-\sqrt{\frac{12k}{w^3L}}l}.$$

При этом важно заметить, что дискриминант соответствующего уравнения всегда будет величиной положительной

$$D = 16 - 4(\alpha_0 + 1)^2 > 0,$$

а следовательно, в качестве решения уравнения всегда будут получаться только действительные числа.

Тогда из решения выражения (9) имеется два корня, которые будут описывать характерный размер зоны дренирования пласта L :

$$L = \frac{12kl^2}{w^3 \ln^2 \left(\frac{\alpha_0 + 1}{2 \pm \sqrt{4 - (\alpha_0 + 1)^2}} \right)}. \quad (10)$$

Следует обратить внимание, что согласно уравнению (10) для характерного размера зоны дренирования пласта L при любых значениях параметров рассматриваемого пропластка будет справедливо:

$$L \geq 0.$$

Необходимо провести анализ полученного выражения (10). Рассматриваются два предельных случая:

1. Предполагается, что концентрация частиц суспензии в смеси в нагнетательной скважине равна нулю:

$$\alpha_0 = 0.$$

В таком случае процесс заводнения происходит без воздействия дисперсных частиц на пласт, то есть в закачиваемую жидкость не добавлены какие-либо полимер-дисперсные системы. При этом w – ширина трещины, α_0 – концентрация дисперсных частиц в суспензии в скважине, k – проницаемость пласта и l – длина трещины являются положительными величинами, постоянными для рассматриваемого образца. Поскольку корни, описываемые выражением (10), отличаются лишь знаком в аргументе логарифма, то рассмотрение возможных значений характерного размера зоны дренирования пласта L может быть сведено к анализу значений, которые может принимать квадрат логарифма:

$$\ln^2 \left(\frac{\alpha_0 + 1}{2 \pm \sqrt{4 - (\alpha_0 + 1)^2}} \right) = \ln^2 \left(\frac{1}{2 \pm \sqrt{3}} \right).$$

Можно заметить, что в данном случае значения квадрата логарифма для обоих корней будут практически совпадающими, а следовательно, и сами корни будут совпадать с высокой точностью.

2. Берётся в рассмотрение случай, когда в трещину будут нагнетаться только дисперсные частицы, то есть значение концентрации частиц суспензии в смеси в нагнетательной скважине будет равным единице:

$$\alpha_0 = 1.$$

Рассуждая аналогично предыдущему случаю, исследуем значения, принимаемые квадратом логарифма:

$$\ln^2 \left(\frac{\alpha_0 + 1}{2 \pm \sqrt{4 - (\alpha_0 + 1)^2}} \right) = \ln^2 1.$$

Как видно из соотношения выше, выражения, стоящие под знаком логарифма, будут одинаковы для обеих корней, а следовательно, и сами корни совпадут. Можно рассмотреть предел:

$$\lim_{\alpha_0 \rightarrow 1} L = \lim_{\alpha_0 \rightarrow 1} \frac{12kl^2}{w^3 \ln^2 \left(\frac{\alpha_0 + 1}{2 \pm \sqrt{4 - (\alpha_0 + 1)^2}} \right)}.$$

Таким образом

$$\lim_{\alpha_0 \rightarrow 1} L = \lim_{\alpha_0 \rightarrow 1} \frac{12kl^2}{0}.$$

Необходимо отметить, что рассматриваемый предельный случай соответствует бесконечному возрастанию характерного размера зоны дренирования.

Определение размеров зоны дренирования

Следует провести численный расчет для величины L . В качестве исходных параметров разрабатываемого пласта берутся следующие значения:

$$\begin{aligned} k &= 10^{-13} \text{ Д}; \\ l &= 200 \text{ м}; \\ w &= 2 \times 10^{-3} \text{ м}; \\ \alpha_0 &= 0,03. \end{aligned} \quad (11)$$

Тогда при подстановке численных значений (11) в выражение (10) можно получить:

$$L \approx 3,65 \text{ м}. \quad (12)$$

Результаты расчетов и проведенный выше анализ значений, которые может принимать величина L , дают понять, что при любых значениях параметров разрабатываемого пласта корни практически совпадают, а следовательно, характер получаемого решения (12) не будет зависеть от выбора знака.

Математическая модель задачи о механизмах воздействия частиц на пласт

При построении математической модели для прогнозирования воздействия дисперсных частиц на пласт с трещиной авто-ГРП, а именно, изменения расхода суспензии при обработке области высокой проницаемости полимер-дисперсной смесью, к рассмотрению будет приниматься случай одного из высокопроницаемых пропластков многослойного пласта, характеризующегося собственными мощностью $-h$, шириной трещины $-w$, горизонтальной координатой $-x$, проницаемостью $-k$ и характерным линейным размером $-L$, на котором устанавливается пластовое давление.

Аналогично математической модели для прогнозирования размеров зоны дренирования разрабатываемого пласта принимается ряд упрощений, касающихся геометрии трещины и пропластка, а также рассматриваемых физических процессов, позволяющих построить необходимое аналитическое решение, используя ранее сформированную модель для определения расстояния до контура питания. Как и ранее вводится допущение о форме рассматриваемой трещины авто-ГРП. Полагается, что она плоская и распространяется вдоль оси Ox (рис. 2), вследствие чего ее сечение представляет собой прямоугольник, расположенный в плоскости Oxy . При этом мощности трещины и пропластка совпадают и являются величинами постоянными по всей длине. Эти аспекты, аналогично математической модели, рассмотренной ранее, позволяют свести задачу о протекании суспензии в трещине авто-ГРП в пропластке к рассмотрению движения рабочего раствора в канале прямоугольного сечения.

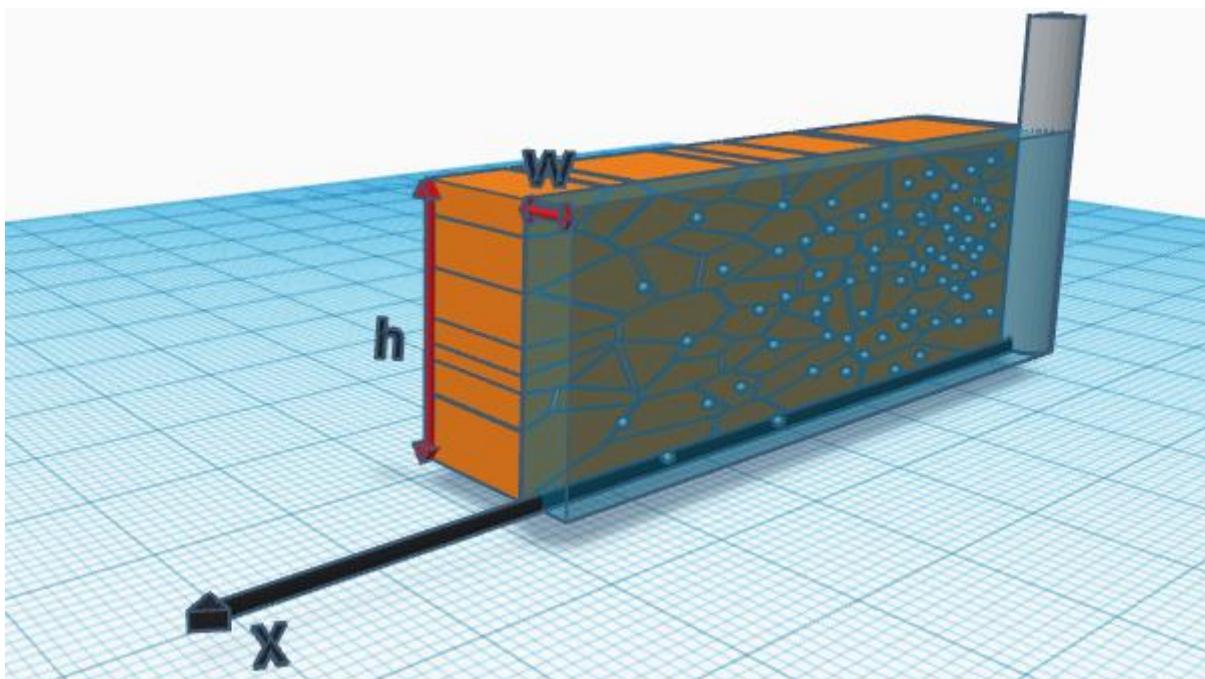


Рис. 2. Модель разрабатываемого пласта

Fig. 2. Model of the developed reservoir

Далее формулируются предположения о характере протекающих физических процессов. Принимается к рассмотрению случай, когда отток жидкости в пласт и течение в призабойной зоне являются линейными, в то же время они перпендикулярны плоскости трещины, также не будут учитываться различные краевые эффекты в прискважинных зонах. Допущения, касающиеся скорости фильтрации и поведения частиц полимер-дисперсной смеси, будут такими же, как и при рассмотрении зоны дренирования разрабатываемого пласта. Однако при исследовании движения суспензии в поровом пространстве также важно принять во внимание процесс осаждения частиц. Он будет приводить к постепенному снижению проницаемости рассматриваемого пропластка. Для учета этого процесса вводят дополнительные параметры: σ – объемное содержание захваченных в пористой среде частиц в единице объема породы и β – коэффициент загрязнения. Таким образом, проницаемость разрабатываемого пласта при обработке трещины авто-ГРП полимер-дисперсной смесью будет определяться как:

$$k^* = \frac{k}{\int_0^L (1 + \sigma \beta) dx}. \quad (13)$$

Дальнейшие рассуждения будут проводиться с использованием следующих уравнений:

- Закон Дарси для скорости фильтрации жидкости в одномерном случае в пропластке при наличии дисперсных частиц:

$$U = \frac{k^*}{\mu l} (P - P_r). \quad (14)$$

- Уравнение неразрывности для частиц, входящих в состав суспензии, с учетом возможного осаждения частиц в поровом пространстве для одномерного случая:

$$\frac{\partial(\rho(m\alpha + \sigma))}{\partial t} + \frac{\partial(\rho U \alpha)}{\partial x} = 0. \quad (15)$$

- Поток дисперсионных частиц:

$$J = \frac{\partial \sigma}{\partial t}, \quad (16)$$

$$J = \lambda \alpha U, \quad (17)$$

где α – объемное содержание частиц в потоке; λ – коэффициент фильтрации, подобранный эмпирически путем; m – пористость; U – скорость фильтрации при учете процесса осаждения частиц; ρ – плотность жидкости, заполняющей поровое пространство.

Важно понимать, что проницаемость пропластка будет снижаться ввиду частичного блокирования поровых каналов, также будет изменяться и забойное давление.

Расход нагнетаемой в пропласток смеси перед введением дисперсных частиц:

$$Q_0 = \frac{2khl}{\mu l} \Delta P. \quad (18)$$

Расход суспензии после обработки скважины полимер-дисперсной смесью:

$$Q_1 = \frac{2k^*hl}{\mu l} \Delta P_1, \quad (19)$$

где ΔP и ΔP_1 – разность между забойным и пластовым давлениями до и после введения полимер-

дисперсной системы, соответственно, вычисляемые как

$$\Delta P = P_w - P_r, \quad (20)$$

$$\Delta P_1 = P_{w1} - P_r.$$

Здесь P_{w1} – некоторое установившееся давление вблизи нагнетательной скважины при закачке суспензии. Из выражений (13) и (19) можем получить:

$$Q_1 = \frac{2khl}{\mu l \int_0^L (1 + \sigma \beta) dx} \Delta P_1. \quad (21)$$

Необходимо найти выражение для объемного содержания захваченных в пористой среде частиц в единице объема породы σ . Для этого следует решить систему из уравнений (16) и (17):

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = \lambda \alpha U. \quad (22)$$

Для однозначного определения константы, появляющейся в процессе решения уравнения (22), следует установить начальное условие. Будет полагаться, что в начальный момент времени дисперсных частиц суспензии в пласте нет:

$$\sigma(t = 0) = 0. \quad (23)$$

Для построения дальнейшего решения можно перейти к безразмерным величинам. Это необходимо для обеспечения удобства сравнения различных случаев фильтрации:

$$\Lambda = \lambda L, \quad (24)$$

$$T = \frac{t}{t_0}, \quad (25)$$

где t_0 – некоторое характерное время. Для удобства построения дальнейшего решения t_0 задаётся как:

$$t_0 = \frac{mL}{U}. \quad (26)$$

Важно отметить, что для начального момента времени будет справедливо:

$$T(t = 0) = 0. \quad (27)$$

В таком случае, учитывая соотношения (24)–(26), выражение (22) может быть преобразовано к виду:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial T} = \Lambda \alpha m. \quad (28)$$

Последующее решение (28) будет построено с учетом начальных условий (23) и (27). Это позволяет получить уравнение, описывающее объемное содержание захваченных в пористой среде частиц в единице объема породы:

$$\sigma = \Lambda \alpha m T. \quad (29)$$

Для проведения дальнейших преобразований необходимо исследовать вид выражения, определяющего объемное содержание частиц в потоке α . Сделаем допущение о несжимаемости закачиваемой жидкости:

$$\rho = \text{const.}$$

В то же время будет полагаться, что скорость фильтрации жидкости и пористость будут постоянны вдоль всей трещины авто-ГРП:

$$U = \text{const.}$$

$$m = \text{const.}$$

Тогда уравнение (15) может быть приведено к виду:

$$\frac{\partial(m\alpha + \sigma)}{\partial t} + U \frac{\partial \alpha}{\partial x} = 0. \quad (30)$$

Путем подстановки выражений (16), (17) в (30) можно получить:

$$m \frac{\partial \alpha}{\partial t} + U \frac{\partial \alpha}{\partial x} = -\lambda \alpha U. \quad (31)$$

Введем еще одну безразмерную величину:

$$X = \frac{x}{L}. \quad (32)$$

С учётом соотношений (24)–(26) и (32) уравнение (31) приводится к виду:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial T} + \frac{\partial \alpha}{\partial X} = -\lambda \alpha.$$

Таким образом, получено дифференциальное уравнение в частных производных первого порядка. Его решение может быть найдено методом характеристик. Для однозначного определения постоянных, возникающих в процессе решения уравнения, необходимо установить граничное условие для объемного содержания частиц вблизи нагнетательной скважины:

$$\alpha(0, t) = \alpha_0. \quad (33)$$

Далее составляются уравнения характеристик и решается обыкновенное дифференциальное уравнение первого порядка вида:

$$\frac{d\alpha}{dS} = -\lambda \alpha, \quad (34)$$

где S – характеристическая координата. Решением уравнения (34) с учетом граничного условия (33) является выражение, описывающее изменение объемного содержания частиц в потоке вдоль трещины авто-ГРП:

$$\alpha = \alpha_0 e^{-\lambda X}.$$

Для дальнейшего исследования изменения расхода суспензии при обработке трещины авто-ГРП полимер-дисперсной смесью необходимо воспользоваться уравнениями для расхода нагнетаемой в пласт рабочей смеси. При использовании выражений (33) и (29) можно определить объемное содержание захваченных в пористой среде частиц в единице объема породы σ :

$$\sigma = \alpha_0 \lambda m T e^{-\lambda X}. \quad (35)$$

Данное выражение позволяет определить расход суспензии после обработки скважины полимер-дисперсной смесью. Если принять во внимание соотношения (21), (24)–(26) и (32), то можно получить:

$$Q_1 = \frac{2khL(P_{w1} - P_r)}{\mu L \int_0^L (1 + \alpha_0 \lambda U t e^{-\lambda x} \beta) dx}.$$

С учетом выражения (35), уравнения для проницаемости разрабатываемого пласта при обработке трещины авто-ГРП полимер-дисперсной смесью (13) и закона Дарси (14) для нахождения расхода суспензии после обработки может быть составлена система уравнений:

$$Q_1 = \frac{2hl^2 U (P_{w1} - P_r)}{L (P - P_r)}, \quad (36)$$

$$U = \frac{k(P - P_r)}{\mu L \int_0^L (1 + \alpha_0 \lambda U t e^{-\lambda x} \beta) dx}. \quad (37)$$

Она определяет величину расхода суспензии после обработки скважины полимер-дисперсной смесью.

Определение изменения расхода суспензии

Следует провести численную оценку изменения расхода суспензии при обработке трещины авто-ГРП полимер-дисперсной смесью. В качестве исходных параметров разрабатываемого пласта берутся значения (11) и рассчитанный ранее характерный линейный размер зоны дренирования пласта (12). Также установим:

$$\begin{aligned} h &= 30 \text{ м}, \\ \beta &= 400, \\ t &= 86400 \text{ с}, \\ \lambda &= 10 \text{ м}^{-1}, \\ \mu &= 8 \text{ мПа} \cdot \text{с}. \end{aligned} \quad (38)$$

Пусть забойные давления, то есть давления в области нагнетания рабочего агента в пласт до и после введения полимер-дисперсной смеси, будут одинаковыми для удобства сравнения:

$$\begin{aligned} P_w &= 3,5 \times 10^7 \text{ Па}, \\ P_{w1} &= 3,5 \times 10^7 \text{ Па}. \end{aligned}$$

Пластовое давление также будет одинаковым для обоих случаев:

$$P_r = 2,5 \times 10^7 \text{ Па}. \quad (39)$$

Тогда из выражения (18), если принять во внимание соотношение (20), может быть рассчитан расход нагнетаемой в пропласток смеси перед введением дисперсных частиц:

$$Q_0 \approx 0,41 \frac{\text{м}^3}{\text{с}}. \quad (40)$$

Для расчета расхода суспензии после обработки скважины полимер-дисперсной смесью необходимо решить систему уравнений (36), (37). При этом применимы численные методы.

Решение трансцендентного уравнения (37) было найдено при использовании метода простой итерации с относительной ошибкой порядка 10^{-2} . Также учитывалось, что коэффициент загрязнения β не является функцией от горизонтальной координаты x . При подстановке численных значений (11), (12) и (38), (39) в выражение (36) был определен расход суспензии после обработки скважины полимер-дисперсной смесью:

$$Q_1 = 4 \times 10^{-6} \frac{\text{м}^3}{\text{с}}. \quad (41)$$

Анализ полученных значений (40) и (41) позволяет сделать вывод о снижении расхода суспензии при обработке области высокой проницаемости полимер-дисперсной смесью.

Заключение

Анализ разработанной математической модели, позволяющей определить характерный размер зоны дренирования пласта, позволяет сделать вывод о прогнозируемом увеличении размеров контура питания при повышении концентрации дисперсных частиц в нагнетаемой суспензии. Это является следствием того,

что при увеличении количества частиц в закачиваемом агенте концентрация жидкости будет снижаться. Из выражения (7) для расхода жидкости при нагнетании в трещину можно заметить, что подобное изменение приведет к снижению количества закачиваемой воды. Тогда при выполнении условия баланса между количеством жидкости, притекающей в трещину и отфильтрованным из нее через стенки в пласт (6), отток воды также снизится. Поскольку изменения давления при этом не происходит, то процесс снижения расходов может быть связан лишь с соответствующим увеличением размеров зоны дренирования пласта L . Также важно обратить внимание на зависимость величины L от характерных размеров трещины авто-ГРП.

Еще одним немаловажным следствием полученного аналитического решения (10) является ожидаемое увеличение расстояния до контура питания при возрастании линейного размера трещины. Таким образом, увеличение области высокой проницаемости

приводит к соответствующему росту зоны дренирования пласта.

Сформулированная математическая модель для оценки воздействия дисперсных частиц на пласт с трещиной авто-ГРП прогнозирует снижение расхода суспензии в пласт ввиду блокирования части поровых каналов дисперсными частицами, входящими в состав ре-агента. Данная модель применима для оценки эффективности добавления полимер-дисперсных систем в закачиваемую суспензию, то есть для определения изменения дебита скважины. Это важно для осуществления контроля процесса заводнения коллектора при использовании метода гидравлического разрыва пласта для стимуляции повышения притока нефтяного флюида и увеличения приемистости нагнетательных скважин.

Также важно обратить внимание на зависимость величины расхода суспензии после обработки скважины полимер-дисперсной смесью от горизонтальной координаты. С ростом координаты x расход будет увеличиваться.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Griffiths J.D., Lepper U. Ultimate recoveries and economics of massive hydraulically fractured wells in the Hauptsand, Soehlingen gas field, Germany // Society of Petroleum Engineers. Conference paper SPE 19792. – 1989. – P. 227–238. URL: <http://doi.org/10.2118/19792-MS> (дата обращения: 02.07.2022).
2. Practical compartmental model for shale-gas production by multiple-fractured horizontal wells considering transport influenced by nano-pore proximity / B. Milad, F. Civan, D. Devegowda, R.F. Sigal // Society of Petroleum Engineers. Conference paper SPE-169011-MS. – 2014. – P. 1–26. URL: <http://doi.org/10.2118/169011-MS> (дата обращения: 02.07.2022).
3. Han Z., Ren G., Younis R.M. Unified reservoir and seismic simulation with explicit representation of fractures and faults // Society of Petroleum Engineers. Conference paper SPE-203979-MS. – 2021. URL: <http://doi.org/10.2118/203979-MS> (дата обращения: 02.07.2022).
4. Использование имитационных геолого-петрофизических моделей для снижения рисков при бурении при освоении шельфовых месторождений / Н.В. Дубиня, А.В. Вершинин, А.С. Пирогова, С.А. Тихоцкий // Society of Petroleum Engineers. Статья с конференции SPE-201978-RU. – 2020. – С. 1–21. URL: <https://doi.org/10.2118/201978-RU> (дата обращения: 02.07.2022).
5. Model for estimating optimum hydraulic fracture geometry in gas condensate reservoir / J.E. Odo, P.M. Ikpeka, N.U. Okereke, B.C. Odo, U.U. Idika, D.C. Ofoegbu // Society of Petroleum Engineers. Conference paper SPE-203653-MS. – 2020. – P. 1–14. URL: <http://doi.org/10.2118/203653-MS> (дата обращения: 02.07.2022).
6. Галкин В.И., Колтырин А.Н. Исследование и анализ методов определения эффективности применения технологии пропантного гидроразрыва пласта // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2019. – Т. 330. – № 11. – С. 50–58.
7. Выбор оптимальной системы разработки для месторождений с низкопроницаемыми коллекторами / В.А. Байков, Р.М. Жданов, Т.И. Муллагалиев, Т.С. Усманов // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». – 2011. – № 1. – С. 84–100. URL: http://ogbus.ru/files/ogbus/authors/Baikov/Baikov_2.pdf (дата обращения: 02.07.2022).
8. Изотов А.А., Афонин Д.Г. О взаимосвязи факторов, влияющих на эффективность разработки низкопроницаемых коллекторов с применением заводнения // Нефтяное хозяйство. – 2020. – № 12. – С. 106–109.
9. Давлетова А.Р., Федоров А.И., Щутский Г.А. Анализ риска самопроизвольного роста трещины гидроразрыва пласта в вертикальном направлении // Нефтяное хозяйство. – 2019. – № 6. – С. 50–53.
10. Singh P., Agarwal R.G. Two-step rate test: new procedure for determining formation parting pressure // Journal of Petroleum Technology. – 1990. – V. 42. – № 1. – P. 84–90. URL: <https://doi.org/10.2118/18141-PA> (дата обращения: 02.07.2022).
11. Cheng C., Milsch H. Hydromechanical investigations on the self-propping potential of fractures in tight sandstones // Rock Mechanics and Rock Engineering. – 2021. – V. 54. – P. 5407–5432. URL: <https://doi.org/10.1007/s00603-021-02500-4> (дата обращения: 02.07.2022).
12. Wijesinghe A.M., Kececioğlu I. Analysis of interference pressure tests in naturally fractured reservoirs with macroscopic fracture and pore system permeabilities and unsteady interporosity flow // Society of Petroleum Engineers. Conference paper SPE 14522. – 1985. – P. 1–14. URL: <https://doi.org/10.2118/14522-MS> (дата обращения: 02.07.2022).
13. Liu C.-H., Nakajima K., King M.J. Application of novel stabilized zone simulation and flow diagnostics for the interpretation of the SRV and assessment of multiwell interference // Society of Petroleum Engineers. Conference paper URTEC-208354-MS. – 2021. URL: <https://doi.org/10.15530/AP-URTEC-2021-208354> (дата обращения: 02.07.2022).
14. Исследование температурных полей в пластах с трещиной гидроразрыва / Р. Валиуллин, А. Рамазанов, Р. Шарафутдинов, А. Шарипов, И. Низаева, К. Бадетз, В. Жафрезик // Society of Petroleum Engineers. Статья с конференции SPE-187748-RU. – 2017. – С. 1–20. URL: <https://doi.org/10.2118/187748-RU> (дата обращения: 02.07.2022).
15. Промысловые исследования по изучению самопроизвольного развития техногенных трещин в нагнетательных скважинах / А.Я. Давлетбаев, В.А. Байков, Г.Р. Бикбулатова, Р.Н. Асмандияров, Э.Р. Назаргалин, А.А. Слабешкий, А.В. Сергейчев, Р.И. Нуриев // Society of Petroleum Engineers. Статья с конференции SPE-171232-RU. – 2014. – С. 1–9. URL: <https://doi.org/10.2118/171232-RU> (дата обращения: 02.07.2022).
16. Ручкин А.А., Ягафаров А.К. Оптимизация применения потокоотклоняющих технологий на Самотлорском месторождении. – Тюмень: Изд-во «Вектор Бук», 2005. – 165 с.
17. Fedorov K.M., Zubkov P.T. Placement of gels in stratified reservoirs using a sequential injection technique // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 1996. – V. 15. – № 1. – P. 69–80. URL: [https://doi.org/10.1016/0920-4105\(95\)00061-5](https://doi.org/10.1016/0920-4105(95)00061-5) (дата обращения: 02.07.2022).
18. A theoretical analysis of profile conformance improvement due to suspension injection / K.M. Fedorov, A.Ya. Gilmanov, A.P. Shevelev, A.V. Kobayashv, D.A. Anuriev // Mathematics. – 2021. – V. 9. – № 15. – P. 1727–1741. URL: <https://doi.org/10.3390/math9151727> (дата обращения: 02.07.2022).
19. Выдыш И.В., Федоров К.М., Анурьев Д.А. Сопоставление эффективности полимер-дисперсных обработок нагнетательных скважин различной конструкции // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое мо-

- делирование. Нефть, газ, энергетика. – 2022. – Т. 8. – № 1 (29). – С. 58–74. URL: <https://doi.org/10.21684/2411-7978-2022-8-1-58-74> (дата обращения: 02.07.2022).
20. Seright R. Gel propagation through fractures // Society of Petroleum Engineers. Conference paper SPE 59316. – 2000. – P. 1–9. URL: <http://doi.org/10.2118/59316-MS> (дата обращения: 02.07.2022).
21. Naizhen L., Ming L. Application of temporary-blocking fracturing technology in casing-deformed shale gas well // Society of Petroleum Engineers. Conference paper SPE-190982-MS. – 2018. – P. 1–8. URL: <http://doi.org/10.2118/190982-MS> (дата обращения: 02.07.2022).
22. Impact of accurate fractured reservoir flow modeling on recovery predictions / G. Singh, G. Pencheva, K. Kumar, T. Wick, B. Ganis, M.F. Wheeler // Society of Petroleum Engineers. Conference paper SPE 168630. – 2014. – P. 1–10. URL: <http://doi.org/10.2118/168630-MS> (дата обращения: 02.07.2022).
23. Трёхмерное численное моделирование динамики давления и температуры в скважине с трещиной ГРП / Ю.А. Питюк, А.Я. Давлетбаев, А.А. Мусин, Д.Ф. Марьин, Е.В. Сельтикова, И.А. Зарафутдинов, Л.А. Ковалева, Г.А. Фурсов, Э.Р. Назаргалин, Д.А. Мустафин // Society of Petroleum Engineers. Статья с конференции SPE-181971-RU. – 2016. – С. 1–15. URL: <https://doi.org/10.2118/181971-RU> (дата обращения: 02.07.2022).
24. Sambo C., Feng Y. Physics inspired machine learning for solving fluid flow in porous media: a novel computational algorithm for reservoir simulation // Society of Petroleum Engineers. Conference paper SPE-203917-MS. – 2021. URL: <http://doi.org/10.2118/203917-MS> (дата обращения: 02.07.2022).
25. Газизов А.Ш., Низамов Р.Х. Оценка эффективности технологии применения полимер-дисперсной системы по результатам промысловых исследований // Нефтяное хозяйство. – 1990. – № 7. – С. 49–52.

Поступила 19.07.2022 г.
Прошла рецензирование 13.10.2022 г.

Информация об авторах

Шевелёв А.П., кандидат физико-математических наук, профессор кафедры моделирования физических процессов и систем Физико-технического института Тюменского государственного университета.

Гильманов А.Я., кандидат физико-математических наук, инженер 2 категории кафедры моделирования физических процессов и систем Физико-технического института Тюменского государственного университета.

Канонирова Е.П., студент Физико-технического института Тюменского государственного университета.

UDC 532.5-1/-9

DEVELOPMENT OF MATHEMATICAL MODELS FOR PREDICTING THE CHARACTERISTIC LINEAR DIMENSIONS OF THE FORMATION DRAINAGE ZONE AND THE IMPACT OF DISPERSED PARTICLES ON THE FORMATION WITH AUTO-HYDRAULIC FRACTURE

Alexander P. Shevelev¹,
a.p.shevelev@utmn.ru

Alexander Ya. Gilmanov¹,
a.y.gilmanov@utmn.ru

Elizaveta P. Kanonirova¹,
stud0000123797@study.utmn.ru

¹ University of Tyumen,
15A, Perekopskaya street, Tyumen, 625003, Russia.

The relevance of the research is in the need to prevent early growth of the production water cut during the development of oil reservoirs characterized by low permeability because of increase in the number of oil production operations using hydraulic fracturing technology.

The main goal is to develop mathematical models for predicting the characteristic linear dimensions of the reservoir drainage zone and the impact of dispersed particles on the formation with auto-hydraulic fracture.

The main objects: reservoirs with low permeability, auto-hydraulic fracture, suspension injected into an oil reservoir, dispersed particles added to the working agent.

Applied methods: statement of the physical problem, compiling a system of equations of mechanics of multiphase systems, simple iteration method for solving a transcendental equation, evaluation and analysis of the values predicted by the developed models.

Research results. It was established that the mathematical model developed on the basis of the system of equations of mechanics of multiphase systems makes it possible to determine the characteristic linear size of the formation drainage zone. It is shown that for the presented model parameters, this characteristic is 3,65 m. It is determined that the control parameters for the linear size of the drainage zone are the concentration of suspension particles in the mixture in the injection well, the formation permeability, the width and length of the fracture. A mathematical model was built to predict the impact of dispersed particles of the injected agent on the formation. It was found that when dispersed particles are added to the working mixture, the suspension consumption decreases due to the deposition of particles in the pore channels. A numerical evaluation of the change in the flow rate of the suspension during the treatment of a crack with an auto-fracturing polymer-dispersed mixture was carried out. For the presented model parameters, the decrease in the flow rate is approximately 10⁵ times.

Key words:

Auto-hydraulic fracture, polymer-dispersed system, suspension flow rate, formation drainage zone, filtration.

REFERENCES

- Griffiths J.D., Lepper U. Ultimate recoveries and economics of massive hydraulically fractured wells in the Hantsand, Soehlingen gas field, Germany. *Society of Petroleum Engineers. Conference paper SPE 19792*, 1989. pp. 227–238. Available at: <http://doi.org/10.2118/19792-MS> (accessed: 2 July 2022).
- Milad B., Civan F., Devegowda D., Sigal R.F. Practical compartmental model for shale-gas production by multiple-fractured horizontal wells considering transport influenced by nano-pore proximity. *Society of Petroleum Engineers. Conference paper SPE-169011-MS*, 2014. pp. 1–26. Available at: <http://doi.org/10.2118/169011-MS> (accessed: 2 July 2022).
- Han Z., Ren G., Younis R.M. Unified reservoir and seismic simulation with explicit representation of fractures and faults. *Society of Petroleum Engineers. Conference paper SPE-203979-MS*. 2021. Available at: <http://doi.org/10.2118/203979-MS> (accessed: 2 July 2022).
- Dubinya N.V., Vershinin A.V., Pirogova A.S., Tikhotsky S.A. Usage of imitational geological-petrophysical models to reduce drilling risks for offshore reservoirs exploration. *Society of Petroleum Engineers. Conference paper SPE-201978-MS*, 2020. pp. 1–20. Available at: <https://doi.org/10.2118/201978-MS> (accessed: 2 July 2022).
- Odo J.E., Ikpeka P.M., Okereke N.U., Odo B.C., Idika U.U., Ofogebu D.C. Model for estimating optimum hydraulic fracture geometry in gas condensate reservoir. *Society of Petroleum Engineers. Conference paper SPE-203653-MS*, 2020. pp. 1–14. Available at: <http://doi.org/10.2118/203653-MS> (accessed: 2 July 2022).
- Galkin V.I., Kolyrin A.N. Research and analysis of methods for determining the efficiency of application of the proppant hydraulic fracturing. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2019, vol. 330, no. 11, pp. 50–58. In Rus.
- Baikov V.A., Zhdanov R.M., Mullagaliev T.I., Usmanov T.S. Vybor optimalnoy sistemy razrabotki dlya mestorozhdeniy s nizkopronitsaemymi kollektorami [Choosing the optimal development system for fields with low-permeability reservoirs]. *Electronic scientific journal «Oil and Gas Business»*, 2011, no. 1. pp. 84–100. Available at: http://ogbus.ru/files/ogbus/authors/Baikov/Baikov_2.pdf (accessed: 2 July 2022).
- Izotov A.A., Afonin D.G. The collection of factors affecting the efficiency of low-permeable reservoirs development using flooding. *Neftyanoe khozyaystvo. Oil Industry*, 2020, no. 12, pp. 106–109. Available at: <https://doi.org/10.24887/0028-2448-2020-12-106-109> (accessed: 2 July 2022).
- Davletova A.R., Fedorov A.I., Shchutsky G.A. Risk analysis of spontaneous growth of a hydraulic fracture in the vertical direction. *Neftyanoe Khozyaystvo*, 2019, no. 6, pp. 50–53. In Rus. Available at: <https://doi.org/10.24887/0028-2448-2019-6-50-53> (accessed: 2 July 2022).
- Singh P., Agarwal R.G. Two-step rate test: new procedure for determining formation parting pressure. *J. Pet. Technol.*, 1990, vol. 42, no 1, pp. 84–90. Available at: <https://doi.org/10.2118/18141-PA> (accessed: 2 July 2022).
- Cheng C., Milsch H. Hydromechanical investigations on the self-propping potential of fractures in tight sandstones. *Rock Mech. Rock Eng.*, 2021, vol. 54, pp. 5407–5432. Available at: <https://doi.org/10.1007/s00603-021-02500-4> (accessed: 2 July 2022).
- Wijesinghe A.M., Kececioğlu I. Analysis of interference pressure tests in naturally fractured reservoirs with macroscopic fracture

- and pore system permeabilities and unsteady interporosity flow. *Society of Petroleum Engineers. Conference paper SPE 14522*, 1985. pp. 1–14. Available at: <http://doi.org/10.2118/14522-MS> (accessed: 2 July 2022).
13. Liu C.-H., Nakajima K., King M.J. Application of novel stabilized zone simulation and flow diagnostics for the interpretation of the SRV and assessment of multiwell interference. *Society of Petroleum Engineers. Conference paper URTEC-208354-MS*, 2021. Available at: <https://doi.org/10.15530/AP-URTEC-2021-208354> (accessed: 2 July 2022).
 14. Valiullin R., Ramazanov A., Sharafutdinov R., Sharipov A., Nizaeva I., Badetz K., Zhafrezik V. Investigation of temperature fields in the formations by hydraulic fracture. *Society of Petroleum Engineers. Conference paper SPE-187748-MS*, 2017. pp. 1–20. Available at: <https://doi.org/10.2118/187748-MS> (accessed: 2 July 2022).
 15. Davletbaev A.Ya., Baikov V.A., Bikbulatova G.R., Asmandiyarov R.N., Nazargalin E.R., Slabetsky A.A., Sergeychev A.V., Nuriev R.I. Field studies of spontaneous growth of induced fractures in injection wells. *Society of Petroleum Engineers. Conference paper SPE-171232-MS*, 2014. pp. 1–10. Available at: <https://doi.org/10.2118/171232-MS> (accessed: 2 July 2022).
 16. Ruchkin A.A., Yagafarov A.K. *Optimizatsiya primeneniya potokootklonyayushchikh tekhnologiy na Samotlorskom mestorozhdenii* [Optimization of the use of flow diverting technologies at the Samotlor field]. Tyumen, Vector Buk Publ. house, 2005. 165 p.
 17. Fedorov K.M., Zubkov P.T. Placement of gels in stratified reservoirs using a sequential injection technique. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 1996, vol. 15, no. 1, pp. 69–80. Available at: [https://doi.org/10.1016/0920-4105\(95\)00061-5](https://doi.org/10.1016/0920-4105(95)00061-5) (accessed: 2 July 2022).
 18. Fedorov K.M., Gilmanov A.Ya., Shevelev A.P., Kobayashv A.V., Anuriev D.A. A theoretical analysis of profile conformance improvement due to suspension injection *Mathematics*, 2021, vol. 9, no. 15, pp. 1727–1741. Available at: <https://doi.org/10.3390/math9151727> (accessed: 2 July 2022).
 19. Vydish I.V., Fedorov K.M., Anuriev D.A. Comparison of the suspension stabilized by polymer treatment efficiency for injection wells of various completions. *Tyumen State University Herald. Physical and Mathematical Modeling. Oil, Gas, Energy*, 2022, vol. 8, no. 1 (29), pp. 58–74. Available at: <https://doi.org/10.21684/2411-7978-2022-8-1-58-74> (accessed: 2 July 2022).
 20. Seright R. Gel propagation through fractures. *Society of Petroleum Engineers. Conference paper SPE 59316*, 2000. pp. 1–9. Available at: <http://doi.org/10.2118/59316-MS> (accessed: 2 July 2022).
 21. Naizhen L., Ming L. Application of temporary-blocking fracturing technology in casing-deformed shale gas well. *Society of Petroleum Engineers. Conference paper SPE-190982-MS*, 2018. pp. 1–8. Available at: <http://doi.org/10.2118/190982-MS> (accessed: 2 July 2022).
 22. Singh G., Pencheva G., Kumar K., Wick T., Ganis B., Wheeler M.F. Impact of accurate fractured reservoir flow modeling on recovery predictions. *Society of Petroleum Engineers. Conference paper SPE 168630*, 2014. pp. 1–10. Available at: <http://doi.org/10.2118/168630-MS> (accessed: 2 July 2022).
 23. Pityuk Yu.A., Davletbaev A.Ya., Musin A.A., Maryin D.F., Seltikova E.V., Zarafutdinov I.A., Kovaleva L.A., Nazargalin E.R., Mustafin D.A. 3D numerical simulation of pressure/temperature dynamics in well with fracture. *Society of Petroleum Engineers. Conference paper SPE-181971-MS*, 2016. pp. 1–15. Available at: <https://doi.org/10.2118/181971-MS> (accessed: 2 July 2022).
 24. Sambo C., Feng Y. Physics inspired machine learning for solving fluid flow in porous media: a novel computational algorithm for reservoir simulation. *Society of Petroleum Engineers. Conference paper SPE-203917-MS*, 2021. Available at: <http://doi.org/10.2118/203917-MS> (accessed: 2 July 2022).
 25. Gazizov A.Sh., Nizamov R.Kh. Evaluation of the effectiveness of the technology for the use of a polymer-dispersed system based on the results of field studies. *Neftyanoe Khozyaistvo*, 1990, no. 7, pp. 49–52. In Rus.

Received: 19 July 2022.
Reviewed: 13 October 2022.

Information about the authors

Alexander P. Shevelev, Cand. Sc., professor, University of Tyumen.

Alexander Ya. Gilmanov, Cand. Sc., engineer of the second category, University of Tyumen.

Elizaveta P. Kanonirova, student, University of Tyumen.

УДК 622.272/275.34; 504.05/06:622.34

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИИ ГЕОМЕХАНИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ПРИ РАЗРАБОТКЕ ПОДРЕЧНЫХ ЗАПАСОВ МЕСТОРОЖДЕНИЙ УРУПА

Голик Владимир Иванович^{1,2},
v.i.golik@mail.ru

Габараев Олег Знаурович¹,
gabaraev59@mail.ru

Кожиев Хамби Хадзимурзович¹,
hambi@list.ru

Версильов Сергей Олегович³,
versilov@bk.ru

¹ Северо-Кавказский государственный технологический университет,
Россия, 362021, г. Владикавказ, ул. Николаева, 44.

² Московский политехнический университет,
Россия, 107023, г. Москва, ул. Б. Семеновская, 38.

³ Южно-Российский государственный политехнический университет,
Россия, 346428, г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 13.

Актуальность: оценка возможности сохранения минерально-сырьевой базы предприятия путем минимизации запасов в охранных целиках под рекой Уруп с сохранением устойчивости земной поверхности.

Цель: определить и предложить оптимальные параметры технологий выемки руды в зоне влияния р. Уруп с сохранением земной поверхности под техногенным влиянием.

Объекты: земная поверхность, породные массивы и возводимые в выработанном очистном пространстве искусственные массивы из твердеющих смесей.

Методы: моделирование безопасных условий добычи руд из целиков в зоне влияния реки, осуществляемое с использованием комплекса известных и оригинальных лабораторных, аналитических и натурных методов. Определение закономерностей поведения водонасыщенных пород осуществляется лабораторно с имитацией процессов в подречных целиках, путем оценки феномена погружения целика в ослабленную водой почву очистной выработки.

Результаты. Определены количественные значения предельных для данных условий горизонтальных деформаций. Обоснована методика прогнозирования процесса сдвижения горных пород на базе расчетов. Разработана методика оценки возможности применения технологии сплошной выемки руды в зоне реки Уруп, исходя из допустимых деформаций земной поверхности и компрессии закладочных смесей. Экспериментально обоснована возможность и граничные условия выемки запасов целиков под рекой камерно-столбовой системой разработки с закладкой выработанного пространства твердеющими смесями с обеспечением сохранности земной поверхности. Рекомендованы мероприятия по обеспечению устойчивости обнажений очистных выработок в период между формированием очистных камер и их закладкой, по направлению развития очистных работ и по определению допустимых пролетов выработок.

Ключевые слова:

руда, целики, река, земная поверхность, водонасыщенные породы, деформации, очистные камеры.

Введение

Урупские медноколчеданные месторождения разрабатываются с 1968 г. Основной производственной единицей является Урупский рудник с проектной годовой производительностью в 700 тыс. т. Сложность эксплуатации месторождения обусловлена наличием структурно обособленных участков в пределах рудного поля – западного фланга, центральной части и восточного фланга. Западный фланг ограничен выклиниванием на севере и северо-западе и крупным тектоническим разломом на северо-востоке.

Достигнутая глубина очистных работ порядка 350–400 м, наличие безрудных зон, сложная гипсометрия залежи и сочетание камерно-столбовой системы, систем с закладкой выработанного пространства и обрушением руды и вмещающих пород привели к тому, что процесс сдвижения принял непрогнозируемый характер с нестационарным проявлением

полей напряжений, контролирующего состояние элементов систем разработок. Основной является поэтажная система с обрушением руды и вмещающих пород. В этих условиях основными задачами исследований стали задачи детализации конструктивных параметров системы по устойчивости и определения рационального развития горных работ [1–3].

Развитие горных работ в центральной части сдерживается наличием предохранительного целика под р. Уруп. Предельная глубина отработки с открытым выработанным пространством определена уровнем третьего горизонта, ниже которого запасы предохранительного целика отрабатываются системами с закладкой твердеющими смесями. Ввиду консервации запасов возрастают затраты на поддержание, поэтому актуализируются вопросы конструирования вариантов разработки запасов предохранительного целика.

Следствием углубления добычных работ являются динамические формы проявления горного давления, в частности горные удары, опасность которых возникает, как правило, при глубине 500 м.

При разработке водообильных объектов опасна связь между очистным пространством и водным объектом. Потеря несущей способности пород является действенным фактором при эксплуатации месторождений полезных ископаемых. Вода омывает поверхность структурных породных блоков и, проникая них по трещинам, уменьшает прочность и ускоряет разрушение породной конструкции, провоцируя разгрузку напряжений в своде при обрушении пород в выработку [4–7].

Эффективное управление свойствами водообильных массивов нуждается в применении действенного геофизического контроля [8–11] и разработке новых методов моделирования и расчетов параметров технологий [12–14].

Проблемы разработки месторождений рассматриваемого типа связаны с проблемами охраны окружающей среды, поскольку поведение породных массивов под воздействием воды становится непредсказуемым [15–17].

Методика

Параметры сдвижения измеряют с целью установления закономерностей формирования опорного давления при системе с обрушением руд и пород с использованием комплекса лабораторных, аналитических и натуральных общепринятых и новых методов.

На исследуемом участке месторождения породы непосредственной кровли представлены кремнистыми сланцами, породы основной кровли слагают туфы среднего состава, а подстилающие породы сложены альбитофирами и их туфами, обладающими в окрестностях рудного тела пластичностью в силу рассланцованности и наличия каолина, хлорита, серицита. Поэтому породы почвы выработок весьма податливы.

Породы висячего бока менее податливы. В очистных выработках происходит пучение пород у целиков и обрушение налегающей толщи в отдельных случаях. Из этого можно заключить, что междукамерные целики, воспринимая горное давление, внедряются только в подстилающие породы.

Целью натурального эксперимента было исследование деформации геомеханической системы «камера–целик».

Участок на западном фланге месторождения был отработан камерно-столбовой системой разработки. Горно-геологические условия участка:

- рудное тело представлено сплошной рудой мощностью от 0,9 до 3,5 м;
- угол падения рудного тела в среднем 28°;
- контакты рудного тела с вмещающими породами четкие.

Условия локализации руд на экспериментальном участке идентичны условиям на участке месторождения в пределах охранного контура целика под р. Урупа.

Сверхзадача эксперимента состояла в определении величины внедрения целика в породы почвы при насыщении их водой и увеличении давления на целик. Насыщение пород водой необходимо для того, чтобы воспроизвести по-

ведение насыщенных влагой закладочных смесей в отработанных камерах. Эта величина характеризует собой величину возможных деформаций пород кровли.

Увеличение давления на целик осуществлялось путем увеличения поддерживаемой им площади обнажения за счет удаления смежных с исследуемым целиков.

Подготовка к эксперименту включала в себя операции (рис. 1).



Рис. 1. Организация наблюдений за сдвижением пород
 Fig. 1. Organization of observations of rock movement

Схема экспериментального участка представлена на рис. 2. Сущность эксперимента состояла в том, чтобы сопоставить положение реперов в целике 10 до и после извлечения целиков 8–11.

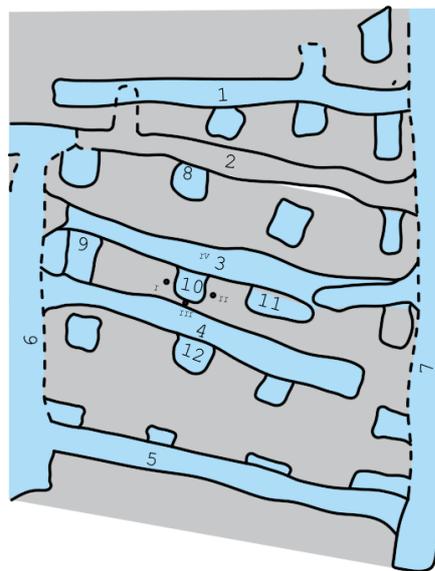


Рис. 2. План экспериментального блока: 1–5 – очистные штреки; 6, 7 – подготовительные восстающие; 8, 9, 11, 12 – извлекаемые целики; 10 – исследуемый целик; I–IV – штурпы для реперов

Fig. 2. Plan of the experimental block: 1–5 – cleaning drifts; 6, 7 – preparatory rising; 8, 9, 11, 12 – recoverable targets; 10 – target under study; I–IV – holes for reference points

Схема оборудования базовой станции представлена на рис. 3.

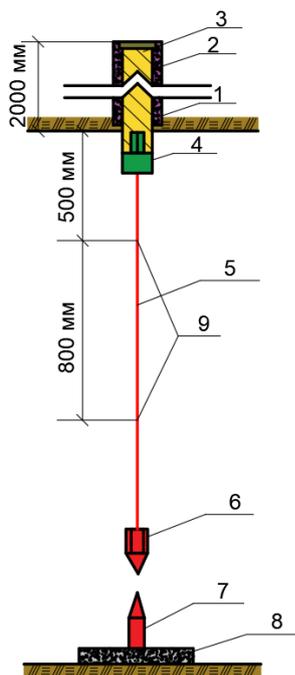


Рис. 3. Оборудование наблюдательной станции: 1 – скважина; 2 – бетонная смесь; 3 – железный стержень; 4 – крепление отвеса; 5 – трос; 6 – отвес; 7 – репер; 8 – бетонная площадка; 9 – разметки

Fig. 3. Equipment of the observation station: 1 – well; 2 – concrete mix; 3 – iron rod; 4 – mounting plumb line; 5 – cable; 6 – plumb line; 7 – survey plug; 8 – concrete platform; 9 – markings

На I этапе исследования определены вертикальные расстояния между реперами и горизонтальные расстояния от тросов отвесов до исследуемого целика. Второй цикл измерений осуществлен после оборудования измерительной станции – через месяц.

Результаты измерений отражены в табл. 1, где в числителе даны результаты по первому циклу измерений, в знаменателе – по второму циклу.

Таблица 1. Результаты исследований этапа I

Table 1. Results of Phase I studies

Отвесы/Plumb lines	h_1	h_2	h_2	L_1	L_2	L_3
1	500	800	710	310	330	308
			708	309	330	308
2	500	800	830	260	220	270
			829	260	219	270
3	500	800	1020	270	580	690
			1021	269	578	687
4	500	800	680	600	410	340
			679	600	412	345

На II этапе в трубы-штыри в почве очистных камер в течение двух месяцев подавалась вода без напора, создавая условия обводненности подстилающих пород. Результаты измерений представлены в табл. 2, в том числе, измерений, выполненных до пуска воды – в числителе и после прекращения подачи воды – в знаменателе.

Таблица 2. Результаты исследований этапа II

Table 2. Results of Phase II studies

Отвесы/Plumb lines	h_1	h_2	h_2	L_1	L_2	L_3
1	500	800	708	309	330	308
			707	309	331	308
2	500	800	829	260	219	270
			829	261	219	271
3	500	800	1021	269	578	687
			1019	268	579	682
4	500	800	679	600	412	345
			680	616	423	349

На III этапе были удалены целики 8–11. Схема организации и результаты измерений отклонения троса от первоначального положения приведены на рис. 4.

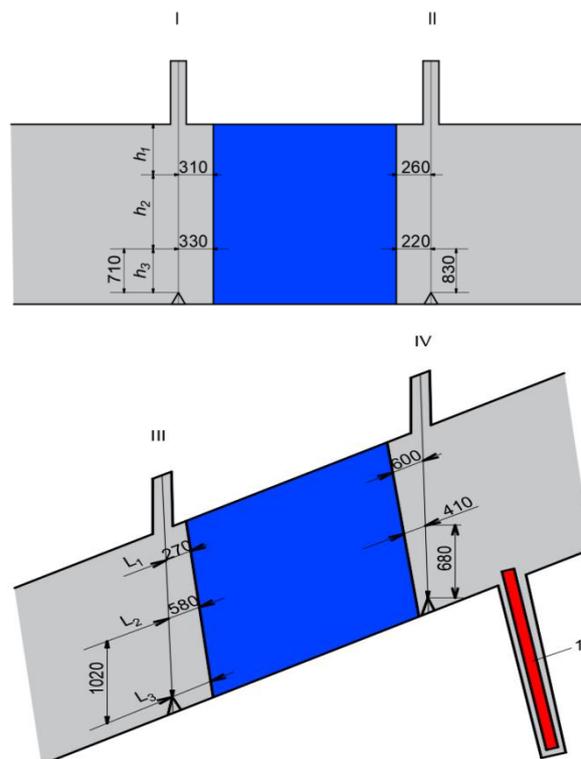


Рис. 4. Результаты измерений деформирования целика при обводнении пород и удаления целиков: L_1 – L_3 – отклонение отвеса, мм; h_1 – h_3 – интервал измерения по вертикали, см; 1 – ороситель

Fig. 4. Results of measurements of pillar deformation during watering of rocks and removal of the pillar: L^1 – L^3 – deviation of the plumb line, mm; h_1 – h_3 – vertical measurement interval, cm; 1 – sprinkler

Измерения выполнены через неделю (табл. 3).

Таблица 3. Результаты исследований этапа III

Table 3. Results of Phase III studies

Отвесы/Plumb lines	h_1	h_2	h_2	L_1	L_2	L_3
1	500	800	707	309	331	308
			704	308	331	309
2	500	800	829	261	219	271
			825	262	220	270
3	500	800	1019	268	579	682
			1018	269	571	679
4	500	800	680	616	423	349
			673	616	420	352

Результаты исследования поведения обводненных пород при увеличении горного давления на целлик обобщены на рис. 5.

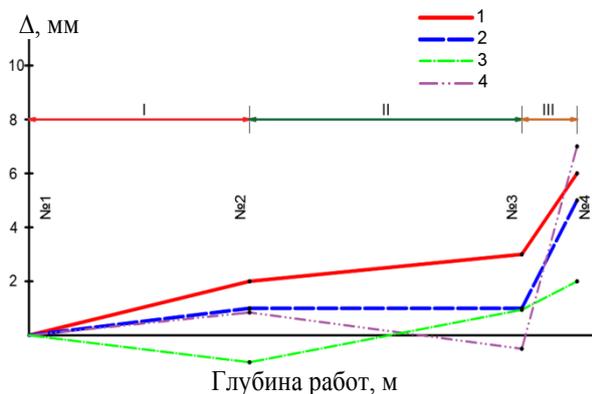


Рис. 5. Результаты моделирования поведения обводненных пород при увеличении давления на целлик с глубиной: I – 100 м, II – 160 м, III – 340 м; № 1–3 – номера измерений; 1–4 – графики развития деформаций

Fig. 5. Results of modeling the behavior of watered rocks with increasing pressure on the whole with a depth: I – 100 m, II – 160 m, III – 340 m; № 1–3 – measurement numbers; 1–4 – graphs of deformation development

Анализ результатов измерений показывает, что в созданных условиях целлик внедряется в обводненные породы почвы и сползает по ним в сторону падения залежи. При этом увеличение площади обнажения провоцирует обрушение налегающих пород, что объясняет необходимость заполнения выработанного пространства.

Результаты измерений динамики пород указывают на то, что феномен сдвижения налегающей толщи пород при наличии жестких опор состоит в их перемещении по нормали к залежи. Установлено, что при внедрении целлика в разбухшие породы почвы кровля отработанных камер перемещается в выработанное пространство в направлении, близком к нормальному падению рудного тела. Таблицы позволяют определить величину сдвижения пород. В условиях эксперимента эта величина в отношении к высоте исследуемого целлика, или к мощности рудного тела, составила 0,06.

Для оценки возможности применения технологической схемы, предусматривающей частичную выемку запасов из предохранительного целлика под р. Уруп на уровне третьего горизонта с гидравлической закладкой выработанного пространства, выполняется расчет безопасной глубины разработки, ниже которой

горные работы можно осуществлять без дополнительных мер охраны. Безопасная глубина разработки для рассматриваемых условий зависит от мощности рудного тела и глинистых пород под водным объектом.

В подрабатываемой толще пород залегают глинистые наносы и прослойки сланцев, отношение мощности которых к мощности всей толщи пород не превышает 5...10 %. Мощность же рудного тела в рамках рассматриваемой технологии заменяется приведенной мощностью, которая характеризуется величиной возможного перемещения пород кровли залежи в выработанное пространство и рассчитывается по формуле:

$$m_n^b = m \cdot \Delta = 0,12 \text{ м},$$

где m – максимальная мощность рудного тела на участке подработки, м; Δ – параметр, характеризующий величину перемещения пород кровли залежи, по результатам эксперимента $\Delta = 0,06$.

При $m = 5 \text{ м}$ $m_n^b = 5 \times 0,06 = 0,3 \text{ м}$.

В этих условиях безопасная глубина разработки для водных объектов составляет 60 м. Верхняя граница третьего горизонта располагается на глубине 80 м от земной поверхности. Результаты эксперимента свидетельствуют о необходимости применения для извлечения запасов предохранительного целлика под р. Уруп технологии с частичной выемкой руды, формированием жестких поддерживающих целликов и полной закладкой выработанного пространства твердеющими смесями.

Результаты исследования коррелируют с выводами специалистов данного направления горного дела [18–20].

Заключение

Выемка руды сплошной выемкой руд с полной закладкой выработанного пространства или с частичной выемкой руд камерно-столбовой системой с рудными целликами и закладкой выработанного пространства обеспечивает сохранность земной поверхности при соблюдении определяемых для данного месторождения условий.

Параметры технологий выемки руды рассчитываются исходя из величины перемещения пород при условии не превышения допустимых деформаций земной поверхности и усадки формируемого закладочного массива, характеризуемой коэффициентом компрессии.

Экспериментальные данные могут быть использованы при проектировании технологий для расконсервации целликов под рекой Уруп.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Валиев Н.Г., Пропп В.Д., Вандышев А.М. Горному факультету УГГУ исполнилось 100 лет // Известия высших учебных заведений. Горный журнал. – 2020. – № 8. – С. 130–143.
2. Уральский горный и Московский горный: взаимодействие университетов / А.В. Душин, Н.Г. Валиев, Ю.А. Лагунова, А.Г. Шорин // Горный журнал. – 2018. – № 4. – С. 4–10.
3. Renev A., Tsibaev S., Kalinin S. The evaluation of negative anthropogenic factors subjection on bolts stability and surrounding

- massif deformations // Coal in the 21st Century: Mining, Intelligent Equipment and Environment Protection: Proceedings of the 9th China-Russia Symposium. COAL 2018 // Advances in Engineering Research. – 2018. – V. 176. – P. 361–366.
4. Голик В.И. Геомеханические аспекты комбинирования технологий разработки месторождений Садоны // Известия Тульского государственного университета. Науки о Земле. – 2022. – № 2. – С. 222–234.
5. Геомеханические и аэрогазодинамические последствия отработки территорий горных филиалов шахт Восточного Донбасса / Н.М. Качурин, Г.В. Стас, Т.В. Корчагина, М.В. Змеев //

- Известия Тульского государственного университета. Серия Наук о Земле. – 2017. – Вып. 1. – С. 170–182.
6. Bertuzzi R. Back analysing rock mass modulus from monitoring data of two tunnels in Sydney, Australia // *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering*. – 2018. – V. 10 (1). – P. 195–196.
 7. Клюев Р.В., Босиков И.И., Майер А.В. Комплексный анализ генетических особенностей минерального вещества и технологических свойств полезных компонентов Джекказганского месторождения // *Устойчивое развитие горных территорий*. – 2019. – Т. 11. – № 3 (41). – С. 321–330.
 8. Комашенко В.И. Эколого-экономическая целесообразность утилизации горнопромышленных отходов с целью их переработки // *Известия Тульского государственного университета. Науки о Земле*. – 2015. – № 4. – С. 23–30.
 9. Gell E.M., Walley S.M., Braithwaite C.H. Review of the validity of the use of artificial specimens for characterizing the mechanical properties of rocks // *Rock Mechanics and rock Engineering* – 2019. – № 3. – P. 1–13.
 10. The surface wave attenuation as the effect of vibratory compaction of building embankments / A. Herbut, M. Khairutdinov, C. Kongar-Syuryun, J. Rybak // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. – 2019. – V. 362. – Article 012131.
 11. Ловчиков А.В. Новая концепция механизма горно-тектонических ударов и других динамических явлений для условий рудных месторождений // *Горные науки и технологии*. – 2020. – № 5 (1). – С. 30–38.
 12. Моделирование подпорной стенки насыпи методом конечных элементов / С.А. Масленников, В.А. Дмитриенко, Т.А. Долуглу, К.С. Яковлева // *Инженерный вестник Дона*. – 2015. – № 3. – С. 23–30.
 13. Влияние добычи полезных ископаемых на окружающую среду на территории Северной Осетии / О.Г. Бурдзиева, В.Б. Заалишвили, О.Г. Бериев, А.С. Кануков, М.В. Майсурадзе // *Международный журнал ГЕОМАТ*. – 2016. – Т. 10 (1). – С. 1693–1697.
 14. Acoustic emission monitoring technology for coal and gas outbursts / Jiangong Li, Qianting Hu, Minggao Yu, Xuelong Li, Jie Hu, Huiming Yang // *Energy Science & Engineering*. – 2019. – V. 7. – Iss. 2. – P. 443–456.
 15. История и перспективы развития ресурсной базы / В.И. Голик, Х.Х. Кожиев, Н.М. Качурин, М.Ю. Шамрин // *Известия Тульского государственного университета. Науки о Земле*. – 2022. – № 3. – С. 121–132.
 16. Mining-induced ground deformation in tectonic stress metal mines: a case study / Kaizong Xia, Congxin Chen, Hua Fu, Yucong Pan, Yangyang Deng // *Engineering Geology*. – 2016. – V. 210. – P. 212–230.
 17. Экологические особенности добычи руд в горах Кавказа / В.И. Голик, Н.Г.О. Валиев, А.А. Белодедов, С.О. Версилов // *Известия Тульского государственного университета. Науки о Земле*. – 2022. – № 2. – С. 3–13.
 18. Bagińska I., Kawa M., Janecki W. Estimation of spatial variability of lignite mine dumping ground soil properties using CPTu results // *Studia Geotechnica et Mechanica*. – 2016. – V. 38. – № 1. – P. 3–13.
 19. Utilization of mineral waste: a method for expanding the mineral resource base of a mining and smelting company / J. Rybak, S. Gorbatyuk, K. Bujanovna-Syuryun, A. Khairutdinov, Y. Tuulyaeva, P. Makarov // *Metallurgist*. – 2021. – V. 64. – P. 851–861.
 20. Пространственно-временные задачи геоэкологии – междисциплинарный подход / В.С. Бригида, Х.Х. Кожиев, А.А. Сарян, А.К. Джиева // *Горный информационно-аналитический бюллетень*. – 2020. – № 4. – С. 20–32.

Поступила 31.03.2022 г.

Прошла рецензирование 10.10.2022 г.

Информация об авторах

Голик В.И., доктор технических наук, профессор, профессор кафедры горного дела Северо-Кавказского государственного технологического университета; профессор кафедры металлургии Московского политехнического университета.

Габараев О.З., доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой горного дела Северо-Кавказского государственного технологического университета.

Кожиев Х.Х., доктор технических наук, профессор, профессор кафедры горного дела Северо-Кавказского государственного технологического университета.

Версилов С.О., доктор технических наук, профессор, профессор кафедры горного дела Южно-Российского государственного политехнического университета.

UDC 622.272/275.34; 504.05/06:622.34

INVESTIGATION OF GEOMECHANICAL SYSTEM DEFORMATION IN EXPLORATION OF UNDER RIVER STOCKS URUP DEPOSITS

Vladimir I. Golik^{1,2},
v.i.golik@mail.ru

Oleg Z. Gabaraev¹,
gabaraev59@mail.ru

Khambi H. Kozhiev¹,
hambi@list.ru

Sergey O. Versilov³,
versilov@bk.ru

¹ North Caucasus State Technological University,
44, Nikolaev street, Vladikavkaz, 362021, Russia.

² Moscow Polytechnic University,
38, B. Semenovskaya street, Moscow, 107023, Russia.

³ South Russian State Polytechnic University,
13, Prosveshcheniya street, Novocherkassk, 346428, Russia.

Relevance: assessment of the possibility of preserving the mineral resource base of the enterprise by minimizing the reserves in the security areas under the Urup River while maintaining the stability of the Earth's surface.

Objective: to determine and propose the optimal parameters of ore extraction technologies in the zone of influence of the Urup River with the preservation of the earth's surface under technogenic influence.

Objects: the Earth's surface, native massifs and artificial massifs made of hardening mixtures erected in the developed treatment space.

Methods: modeling of safe conditions for the extraction of ores from pillars in the zone of influence of the river, carried out using a complex of well-known and original laboratory, analytical and field methods. Determination of the patterns of behavior of water-saturated rocks is carried out in the laboratory with imitation of processes in riverine pillar, by assessing the phenomenon of immersion of the pillar in the water-weakened soil of the treatment work.

Results. Quantitative values of horizontal deformations limiting for these conditions are determined. The method of forecasting the process of rock movement based on calculations is substantiated. A methodology was developed to assess the possibility of applying the technology of continuous ore extraction in the Urup River zone, based on the permissible deformations of the Earth's surface and compression of the laying mixtures. The authors experimentally justified possibility and boundary conditions of dredging of stocks of pillars under the river by the pillar-and-room development system with the laying of the worked-out space with solid mixtures to ensure the safety of the Earth's surface. Measures are recommended to ensure the stability of the outcrops of the treatment workings in the period between the formation of the treatment chambers and their laying, on the direction of development of the treatment works and to determine the permissible spans of the workings.

Key words:

ore, pillar, river, earth's surface, water-saturated rocks, deformations, purification chambers.

REFERENCES

1. Valiev N.G., Propp V.D., Vandyshev A.M. The Mining Faculty of UGSU celebrates centenary. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Gorny zhurnal*, 2020, no. 8, pp. 130–143. In Rus.
2. Dushin A.V., Valiev N.G., Lagunova Yu.A., Shorin A.G. Ural Mining and Moscow Mining: interaction of universities. *Gorny zhurnal*, 2018, no. 4, pp. 4–10. In Rus.
3. Renev A., Tsibaev S., Kalinin S. The evaluation of negative anthropogenic factors subject on bolts stability and surrounding massif deformations. *Proceedings of the 9th China-Russia Symposium. Coal in the 21st Century: Mining, Intelligent Equipment and Environment Protection. COAL 2018. Advances in Engineering Research*, 2018, vol. 176, pp. 361–366.
4. Golik V.I. Geomechanical aspects of combining technologies for the development of Sadon deposits. *Izvestiya Tul'skogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya Nauk o Zemle*, 2022, no. 2, pp. 222–234.
5. Kachurin N.M., Stas G.V., Korchagina T.V., Zmeev M.V. Geomechanical and aerogasodynamic consequences of mining the territories of the mining branches of the mines of Eastern Donbass. *Izvestiya Tul'skogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya Nauk o Zemle*, 2017, Iss. 1, pp. 170–182. In Rus.
6. Bertuzzi R. Backanalysing rock mass modulus from monitoring data of two tunnels in Sydney, Australia. *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering*, 2018, vol. 10 (1), pp. 195–196.
7. Klyuev R.V., Bosikov I.I., Mayer A.V. Comprehensive analysis of the genetic features of the mineral substance and technological properties of the useful components of the Dzhezkazgan deposit. *Ustoychivoe razvitie gornykh territoriy*, 2019, vol. 11, no. 3 (41), pp. 321–330. In Rus.
8. Komashchenko V.I. Ecological and economic feasibility of utilization of mining waste for the purpose of their processing. *Izvestiya Tula State University. Earth sciences*, 2015, no. 4, pp. 23–30. In Rus.
9. Gell E.M., Walley S.M., Braithwaite C.H. Review of the Validity of the Use of Artificial Specimens for Characterizing the Mechanical Properties of Rocks. *Rock Mechanics and rock Engineering*, 2019, no. 3, pp. 1–13.
10. Herbut A., Khairutdinov M., Kongar-Syuryun C., Rybak J. The surface wave attenuation as the effect of vibratory compaction of building. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2019, vol. 362, Article 012131.
11. Lovchikov A.V. A new concept of the mechanism of mining-tectonic impacts and other dynamic phenomena for the conditions

- of ore deposits. *Mining sciences and technologies*, 2020, no. 5 (1), pp. 30–38. In Rus.
12. Maslennikov S.A., Dmitrienko V.A., Doluglu T.A., Yakovleva K.S. Modeling of the retaining wall of the embankment by the finite element method. *Inzhenerny vestnik Dona*, 2015, no. 3, pp. 23–30. In Rus.
 13. Burdzieva O.G., Zaalishvili V.B., Beriev O.G., Kanukov A.S., Majsuradze M.V. The impact of mining on the environment in the territory of North Ossetia. *Mezhdunarodny zhurnal GEOMAT*, 2016, no. 10 (1), pp. 1693–1697. In Rus.
 14. Jiangong Li, Qianting Hu, Minggao Yu, Xuelong Li, Jie Hu, Huiming Yang. Acoustic emission monitoring technology for coal and gas outbursts. *Energy Science & Engineering*, 2019, vol. 7, Iss. 2, pp. 443–456.
 15. Golik V.I., Kojiev H.H., Kachurin N.M., Shamrin M.Yu. History and prospects of resource base development. *Izvestiya Tula State University. Earth sciences*, 2022, no. 3, pp. 121–132.
 16. Kaizong Xia, Congxin Chen, Hua Fu, Yucong Pan, Yangyang Deng. Mining-induced ground deformation in tectonic stress metal mines: a case study. *Engineering Geology*, 2016, vol. 210, pp. 212–230.
 17. Golik V.I., Valiev N.G.O., Belodedov A.A., Versilov S.O. Ecological features of ore mining in the Caucasus mountains. *Izvestiya Tula State University. Earth sciences*, 2022, no. 2, pp. 3–13.
 18. Bagińska I., Kawa M., Janecki W. Estimation of spatial variability of lignite mine dumping ground soil properties using CPTu results. *Studia Geotechnica et Mechanica*, 2016, vol. 38, no. 1, pp. 3–13.
 19. Rybak J., Gorbatyuk S., Buyanovna-Syuryun K., Khairutdinov A., Tyulyaeva Y., Makarov P. Utilization of mineral waste: a method for expanding the mineral resource base of a mining and smelting company. *Metallurgist*, 2021, vol. 64, pp. 851–861. In Rus.
 20. Brigida V.S., Kozhiev H.H., Saryan A.A., Dzhioeva A.K. Spatial and temporal problems of geocology – an interdisciplinary approach. *Gorny informatsionno-analiticheskiy byulleten*, 2020, no. 4, pp. 20–32. In Rus.

*Received: 31 March 2022.
Reviewed: 10 October 2022.*

Information about the authors

Vladimir I. Golik, Dr. Sc., professor, North Caucasus State Technological University; professor, Moscow Polytechnic University.

Oleg Z. Gabaraev, Dr. Sc., professor, North Caucasus State Technological University.

Khambi H. Kozhiev, Dr. Sc., professor, North Caucasus State Technological University.

Sergey O. Versilov, Dr. Sc., professor, South Russian State Polytechnic University.

УДК 622.276

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ПРИЗАБОЙНОЙ ЗОНЫ СКВАЖИН ПРИ ВСКРЫТИИ КАРБОНАТНЫХ КОЛЛЕКТОРОВ С УЧЕТОМ ИХ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА

Черных Василий Игоревич¹,
Vasily.Chernykh@pnn.lukoil.com

Мартюшев Дмитрий Александрович²,
martyushevdi@inbox.ru

Пономарева Инна Николаевна²,
permpolitech@gmail.com

¹ Филиал ООО «ЛУКОЙЛ-Инжиниринг» «ПермНИПИнефть» в г. Перми,
Россия, 614000, г. Пермь, ул. Советской Армии, 29.

² Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
Россия, 614990, г. Пермь, пр. Комсомольский, 29.

Актуальность работы обусловлена значительным влиянием проницаемости призабойных зон продуктивных пластов на производительность скважин. На практике снижение проницаемости коллектора в призабойной зоне зачастую обусловлено эффектами, сопровождающими взаимодействие фильтра технологических жидкостей, используемых при строительстве и ремонте скважин. В свою очередь, исследование особенностей взаимодействия различных технологических жидкостей и горных пород позволит эффективно планировать проведение операций по строительству и ремонту скважин.

Цель: исследование особенностей взаимодействия технологических жидкостей и горных пород на основе комплексного использования современных лабораторных исследований зерна и промышленных данных.

Объект: призабойная зона скважин, эксплуатирующей карбонатный объект разработки нефтяного месторождения.

Методы: гидродинамические исследования скважин, обработанные в программном обеспечении KAPPA Workstation (модуль Saphir), методами касательной и детерминированных моментов давления с оценкой состояния призабойной зоны; современные методы лабораторных исследований зерна, в том числе электронная микроскопия, рентгенофазный анализ, микрорентгеновская томография.

Результаты. При обработке материалов гидродинамических исследований установлено, что состояние призабойной зоны по 70 % скважин фонда характеризуется как ухудшенное, причем по некоторым скважинам – в значительной степени, что нетипично для карбонатных коллекторов. На всех скважинах при вскрытии пласта применялся буровой раствор на водной основе. Исследования образцов зерна из данной залежи (на микроуровне) позволили установить сложную структуру пустотного пространства, в том числе наличие трещин, частично залеченных глинистым материалом. Взаимодействие глинистого материала с водной основой бурового раствора является одной из распространенных причин снижения проницаемости коллектора в зоне его контакта с буровым раствором. Аналогичные исследования, выполненные применительно к другому месторождению с отсутствием глинистого материала в пустотах, продемонстрировали эффективность тех же самых буровых растворов на водной основе, что подтверждается практически неизменным состоянием призабойной зоны после ввода скважин в эксплуатацию.

Ключевые слова:

призабойная зона, буровой раствор, гидродинамические исследования, сканирующая электронная микроскопия зерна, структура пустотного пространства, рентгенофлуоресцентный анализ.

Введение

Одним из главных критериев выбора эффективной технологии вскрытия продуктивных пластов является обеспечение сохранности их фильтрационных свойств. Известно, что в процессе разбуривания залежей на репрессии имеет место фильтрация используемой технологической жидкости в пласт, что может привести к коагуляции пустотного пространства коллектора и, как следствие, к ухудшению его свойств. Механизмы коагуляции изучены в многочисленных работах российских и зарубежных ученых [1–3]. Из них можно выделить два основных:

1) закупорка пустотных каналов частицами твердой фазы технологической жидкости – бурового раствора. Данное явление имеет место в том случае, если размер частиц твердой фазы меньше диаметра пустотных каналов;

2) взаимодействие компонентов (как правило, фильтра) технологической жидкости с минералами, слагающими коллектор.

Особенности процесса коагуляции определяются минеральным составом горной породы, структурой ее пустотного пространства, а также рецептурой бурового раствора.

В настоящее время на территории Пермского края при проведении различного рода операций в скважинах применяют технические жидкости как на водной, так и на углеводородной основе, которые включают ряд специальных добавок [4–10]. При этом в мировой практике известно более 5000 добавок, вводимых в рецептуру бурового раствора с целью придания ему необходимых свойств.

Структура пустотного пространства также является фактором, определяющим выбор конкретной рецептуры бурового раствора. Так, в работе [4] авторы

указывают на ряд серьезных ограничений при выборе типа буровой промывочной жидкости при вскрытии коллекторов, характеризующихся трещиноватостью и неоднородной по разрезу проницаемостью.

Наличие глинистого материала в минеральном составе горной породы является фактором, способствующим коагуляции пустотного пространства, особенно при использовании буровых растворов на водной основе [11–14]. Наиболее выражено данный процесс протекает при значительной продолжительности периода взаимодействия бурового раствора и коллектора. Например, в работе [15] авторы приводят результаты экспериментальных исследований, которые свидетельствуют о том, что после пяти дней воздействия пористость образца керна Berea Buff уменьшилась на 41 %.

Экспериментальные исследования, описанные в статье [12], выполненные с применением электронной микроскопии образцов керна, визуализируют эффект закупорки поровых каналов в результате воздействия фильтратом технологической жидкости. Авторами зафиксирован факт растворения породы, закупорки пор и изменение минерального состава коллектора.

Изменение распределения пор по размерам в результате воздействия фильтратом бурового раствора отмечено авторами [16] на основании сопоставления результатов применения метода ЯМР (ядерно-магнитного резонанса). Авторами установлено, что различное содержание и типы глин, полевых шпатов, глинисто-кварцевого каркаса оказывают большое влияние на свойства пород и изменение структуры пор в результате воздействия [17–19].

Помимо набухания глин, негативным последствием проникновения бурового раствора на водной основе является изменение естественной смачиваемости коллектора, на что указывают авторы статьи [20]. Кроме того, проникновение воды может привести также к нарушению сцепления между зернами породы и, следовательно, изменить структуру и целостность породы, ее не только петрофизические, но и геомеханические свойства.

Проникновение бурового раствора в пустотное пространство коллектора в призабойной зоне является негативным фактором не только с точки зрения вероятного ухудшения фильтрационных свойств [21, 22]. В работах [23–26] авторы указывают на осложнения в реализации технологических процессов строительства скважины, обусловленные уходом бурового раствора, в том числе нестабильность ствола скважины, дифференциальный прихват, сложности в отборе и подъеме керна.

Однако, несмотря на высокую практическую значимость рассматриваемой проблемы, авторы статьи [27] указывают на недостаточную степень изученности взаимодействия буровых растворов различной рецептуры и коллекторов карбонатного типа, что подчеркивает актуальность исследования, представленного в настоящей работе, заключающегося в изучении и выделении изменения свойств коллектора после ввода скважин из бурения.

При этом следует отметить, что взаимодействие бурового раствора с коллектором приводит к изменению его свойств не во всей зоне дренирования пласта, а только в пристволенной его части, формируя так называемую призабойную зону пласта (ПЗП). На практике состояние призабойной зоны успешно оценивается по данным гидродинамических исследований скважин (ГДИ) при неустановившихся режимах с записью кривой восстановления давления (КВД). Таким образом, проведение ГДИ на скважинах после их ввода в эксплуатацию позволит получить ценную информацию о состоянии призабойной зоны и эффективности реализованной технологии вскрытия продуктивного пласта.

Общие сведения об объекте исследования

Настоящая статья посвящена вопросам изучения эффективности технологий вскрытия, применяемых на скважинах, эксплуатирующих турнейско-фаменские карбонатные отложения месторождения имени Сухарева. Выбор данного объекта обусловлен рядом причин. Во-первых, разработка месторождения находится на начальной стадии, на турнейско-фаменскую залежь пробурено 14 скважин и в ближайшее время планируется продолжение эксплуатационного бурения. Во-вторых, рассматриваемая залежь представлена карбонатами со сложным (порово-каверново-трещинным) строением пустотного пространства. В-третьих, на скважинах проведено большое количество высокоинформативных гидродинамических и геофизических исследований. Также следует отметить уникальность производственной площадки данного месторождения – она приурочена к искусственному острову (рис. 1), что обуславливает повышенные требования к безопасности производственных работ и эффективности всех технологических процессов.

Таблица 1. Геолого-физическая характеристика карбонатной залежи

Table 1. Geological and physical characteristics of carbonate deposits

Параметр Parameter	Значение Value
Глубина залегания объекта, м Absolute level of the reservoir surface, m	–2472,9
Нефтенасыщенная толщина, м Oil reservoir thickness, m	11,0
Общая пористость/Average porosity, %	8,0
Проницаемость, мД/Permeability, md	25,0
Начальное пластовое давление, МПа Initial reservoir pressure, MPa	21,5
Газосодержание, м ³ /м ³ /Gas-oil ratio, m ³ /m ³	125,0
Вязкость в пластовых условиях, мПа·с Dynamic viscosity of crude oil, mPa·s	1,5

Результаты интерпретации гидродинамических исследований скважин

На всех скважинах рассматриваемого объекта в течение незначительного периода времени (3–6 месяцев) проведены ГДИ с получением кривых восстановления давления. Следует отметить, что невысокая проницаемость и сложный тип коллектора обуслав-

ливают значительную продолжительность периода восстановления давления в процессе исследования. Как следствие, на многих графиках КВД не выделяется участок, соответствующий радиальному режиму течения. На выделении участка радиального течения основываются два наиболее распространенных метода, позволяющих, в том числе, определять величину скин-фактора (наиболее известной характеристики

призабойной зоны) – метод касательной (МК), и алгоритмы, реализованные в программном обеспечении KAPPA Workstation (модуль Saphir) [28].

В качестве примера на рис. 2 представлен график КВД в координатах указанных методов. График построен по данным исследования скв. 331, проведенного через пять месяцев после ввода скважины в эксплуатацию.



Рис. 1. Производственная площадка месторождения имени Сухарева

Fig. 1. Production site of the Sukharev field

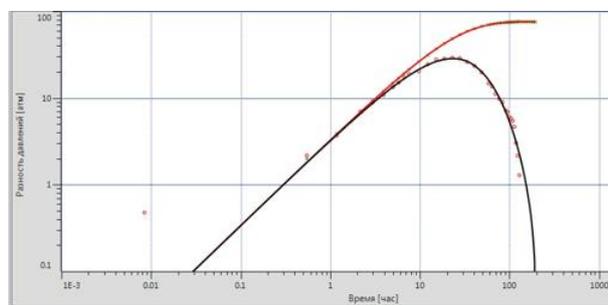
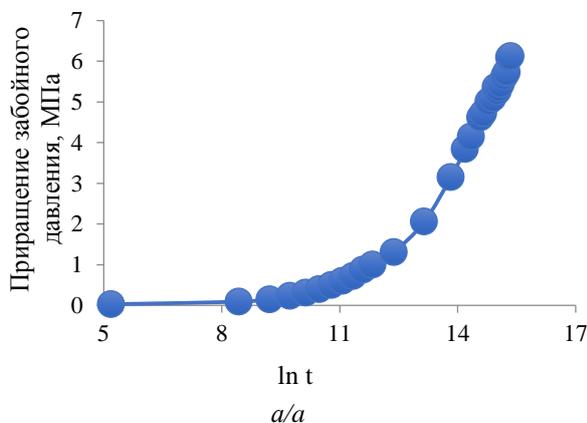


Рис. 2. Кривая восстановления давления скважины 331 в координатах: а) метода касательной; б) программного обеспечения KAPPA Workstation (модуль Saphir)

Fig. 2. Pressure recovery curve of well 331 in coordinates: a) tangent method; b) KAPPA Workstation software (Saphir module)

На графике КВД отсутствует участок радиального течения, что затрудняет достоверное определение величины скин-фактора. Вопросам достоверной оценки состояния призабойных зон продуктивных пластов в низкопроницаемых, в том числе карбонатных, коллекторах посвящено значительное количество работ. Так, в работе [29] на основе математической обработки значительного объема промысловых данных авторы доказывают, что при высокой газонасыщенности пластовой нефти величина скин-фактора зачастую обуславливается не кольматацией пустотного про-

странства, а фазовыми эффектами. В статье [29] авторы показывают, что обработка недовосстановленных КВД приводит к получению ложноотрицательных величин скин-фактора. В работе [30] авторы указывают на целесообразность применения других методов оценки состояния ПЗП, более устойчивых к неполному восстановлению давления и отсутствию участка радиального течения, например метода детерминированных моментов давления (ДМД). Метод сводится к вычислению безразмерного диагностического признака d , по величине которого осуществляется диа-

гностика фильтрационных потоков. Так, величина $d > 2,2$ является признаком ухудшенного состояния призабойной зоны. Метод не требует построения графиков, выделения на них каких-либо участков. Его применение не требует каких-либо дополнительных исходных данных, таких как дебит скважины, толщина пласта и др. В совокупности данные факторы следует оценивать как преимущественную характеристику метода, что обуславливает целесообразность его применения для решения поставленной задачи достоверной оценки состояния ПЗП скважин месторождения им. Сухарева после их ввода в эксплуатацию. Таким образом, в ходе настоящего исследования собраны все первые КВД скважин турнейско-фаменской залежи месторождения им. Сухарева и обработаны в программном обеспечении KAPPA Workstation (модуль Saphir), методами касательной и детерминированных моментов давления (табл. 2).

Таблица 2. Результаты интерпретации первых КВД
Table 2. Results of interpretation of the first build-up tests

Скв. № Well no.	Результаты оценки состояния ПЗП по методам Results of assessing the state of the bottomhole zone of wells by methods					
	МК tangent method		Saphir		ДМД deterministic pressure method	
	S	оценка ПЗП bottomhole zone evaluation	S	оценка ПЗП bottomhole zone evaluation	d	оценка ПЗП bottomhole zone evaluation
2	-5,20	-	-6,44	-	2,26	+
3	30,50	+	-4,05	-	3,84	+
4	38,80	+	-2,54	-	3,56	+
114	-4,00	-	1,49	+	2,55	+
116	-5,70	-	-1,42	-	2,06	0
118	-3,90	-	-0,06	-	2,34	+
119	-1,30	-	-4,71	-	2,67	+
120	35,80	+	-1,70	-	4,50	+
121	-5,00	-	-5,86	-	2,27	+
319	-1,70	-	-7,42	-	2,52	+
323	-4,60	-	-6,02	-	2,44	+
331	-5,90	-	-7,13	-	1,97	-
334	-3,90	-	-0,42	-	2,11	0
340	-3,90	-	-0,18	-	2,09	0

Примечание: «+» – ухудшенное состояние ПЗП; «-» – улучшенное состояние ПЗП; «0» – неизменное состояние ПЗП (зонально-однородный пласт).

Note: «+» – degraded state of the well bottomhole zone; «-» – improved state of the well bottomhole zone; «0» – unchanged state of the well bottomhole zone (zone-homogeneous reservoir).

При анализе представленных в табл. 2 данных обращает на себя внимание факт большого количества противоположных результатов оценки состояния ПЗП по данным величин скин-фактора S и безразмерного диагностического признака d. Следует отметить, что многие КВД характеризуются отсутствием участка радиального течения (в координатах МК и Saphir) и осложняются проявлением влияния границ (в координатах Saphir). Как следствие, оценку состояния ПЗП по величине скин-фактора не следует считать

достоверной, а для решения поставленных задач целесообразно использовать результаты метода ДМД.

В свою очередь, при анализе состояния ПЗП по величине диагностического признака d установлено его ухудшение в более чем 70 % случаев. При этом для нескольких скважин величина d принимает весьма высокое значение (более 3,0). Данное явление ухудшения состояния ПЗП для большей части фонда является нетипичным для карбонатов [29] и требует исследования обуславливающих его причин. В качестве рабочих выдвинуты две гипотезы – влияние фазовых эффектов (нефть/газ) и кольматация пустотного пространства при реализации технологий вскрытия пласта.

Проверка гипотезы снижения проницаемости ПЗП при выделении газа выполнена посредством сравнения величин пластового и забойного давлений с давлением насыщения нефти газом. Во всех случаях установлен факт превышения давлений по сравнению с давлением насыщения, что указывает на отсутствие пузырьков выделившегося газа в пустотном пространстве горной породы.

Таким образом, детальный анализ первых кривых восстановления давления позволил установить факт снижения фильтрационно-емкостных характеристик рассматриваемого пласта при реализации технологий его вскрытия.

В ходе дальнейшего анализа установлено, что при строительстве всех скважин реализованы технологии вскрытия пласта на репрессии с использованием технологических жидкостей (буровых растворов), в которых в качестве дисперсионной среды использована вода. В целом в мировой практике применение буровых растворов на водной основе считается приоритетным, поскольку обеспечивает решение технологических задач строительства скважины с соблюдением требований экологической безопасности [4]. В условиях рассматриваемой залежи примерно в половине случаев вскрытие пласта осуществлялось на буровом растворе МГБР-ПМГ (малоглинистый полимер-эмульсионный буровой раствор), в оставшихся случаях – на растворе ББР-СКП (безглинистый буровой раствор на основе полисахаридов).

При этом сопоставление типа бурового раствора и состояния ПЗП свидетельствует об их примерно одинаковом влиянии на свойства коллектора в зоне проникновения. Очевидно, что причиной снижения проницаемости является не включение какого-либо конкретного вещества в рецептуру бурового раствора, а использование в качестве дисперсионной среды воды.

Петрографическое изучение образцов керна

Для проверки гипотезы о негативном влиянии воды как дисперсионной среды бурового раствора на фильтрационно-емкостные свойства коллектора привлечены данные детального петрографического изучения образцов керна (из продуктивной части разреза), в том числе результаты электронной микроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа. Методика исследований с использованием электронной микроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа описана в

ряде научных трудов [31–34]. Результаты исследования типичных образцов керна сканирующей электронной микроскопией представлены на рис. 3.

По результатам электронной микроскопии выявляются характерные особенности основных типов пустот в коллекторе – микрокаверн. Они имеют разную форму и размеры, заполнены новообразованными

кристаллами кальцита, между которыми присутствуют межзерновые поры, обычно сообщающиеся.

Другой характерный тип пустот представлен трещинами, иногда довольно протяженными (рис. 4). В пустотах трещин сосредоточено новообразованное вещество – глинистый минерал (предположительно иллит).

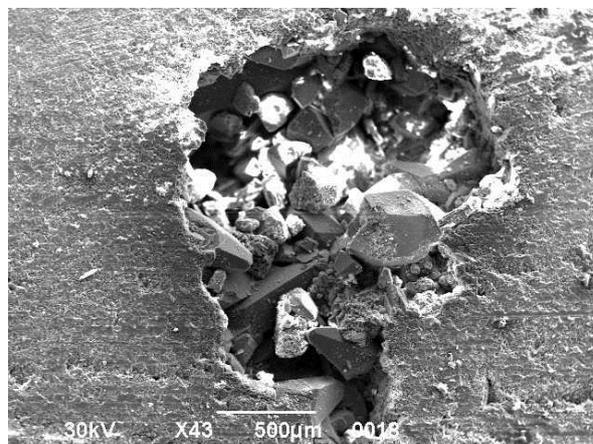
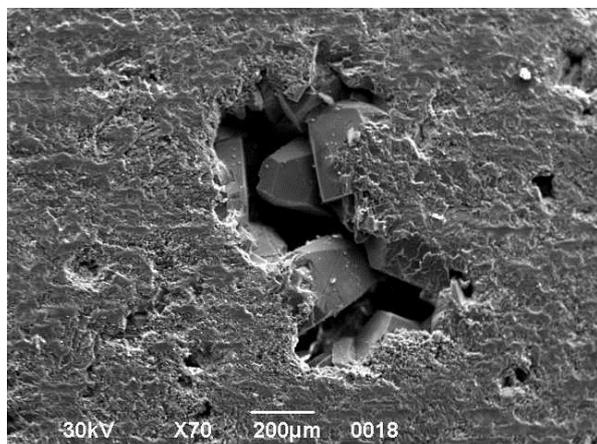


Рис. 3. Представление пустотного пространства горной породы месторождения имени Сухарева по данным электронной микроскопии (каверны)

Fig. 3. Representation of the void space of the rock of the Sukharev deposit according to electron microscopy data (caverns)

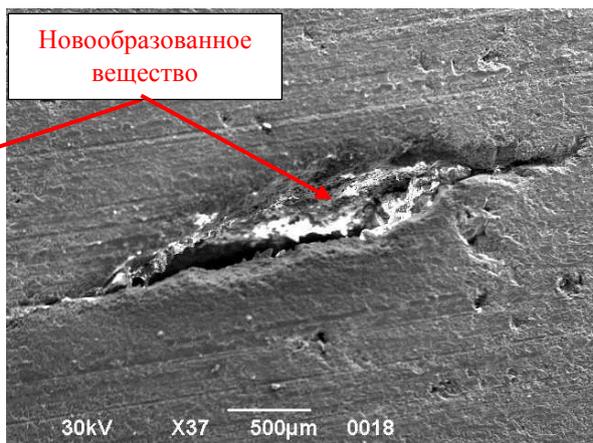
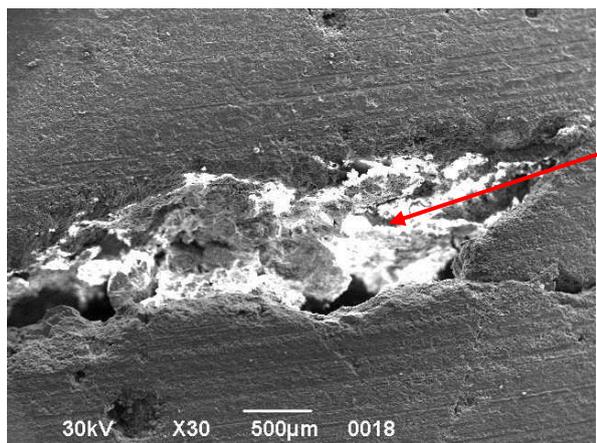


Рис. 4. Представление пустотного пространства горной породы месторождения имени Сухарева по данным электронной микроскопии (трещины)

Fig. 4. Representation of the void space of the rock of the Sukharev deposit according to electron microscopy (fractures)

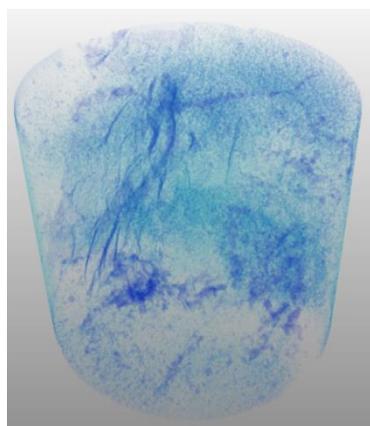


Рис. 5. Результаты микротомографии образца керна

Fig. 5. Results of microtomography of the core sample

Факт трещиноватости подтверждается результатами микротомографии керна (рис. 5).

Следует обратить внимание, что трещины в образце частично либо полностью залечены. Информация о минеральном составе различных элементов горной породы, полученная по данным рентгенофлуоресцентного анализа, приведена в табл. 3.

Из данных табл. 3 следует, что вещество, заполняющее пустоты, образовано SiO_2 и Al_2O_3 – основными компонентами глин. Таким образом, водная фаза бурового раствора, с высокой долей вероятности, контактирует с глинистым материалом и провоцирует его набухание, способствуя снижению проницаемости коллектора.

Таблица 3. Химический состав компонентов горной породы (мас. %)

Table 3. Chemical composition of rock components (wt. %)

Наименование оксида Oxide name	Матрикс Matrix	Включения в пустотах Inclusions in voids
CaO	54,59	55,80
MgO	0,31	0,13
FeO	0,07	0,25
MnO	–	0,12
SiO ₂	0,51	0,26
TiO ₂	0,07	–
Al ₂ O ₃	0,10	0,05
K ₂ O	0,04	0,01
Na ₂ O	0,25	–

Для подтверждения данных о наличии глинистых материалов, полученных с использованием сканирующей электронной микроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа, привлечены исследования спектрального гамма каротажа (СГК). СГК позволяет оценить содержание в разрезе естественных радиоактивных элементов и определить минеральный состав глин. По данным СГК установлено, что глинистые минералы турнейского яруса в основном представлены иллитом (рис. 6, 7).

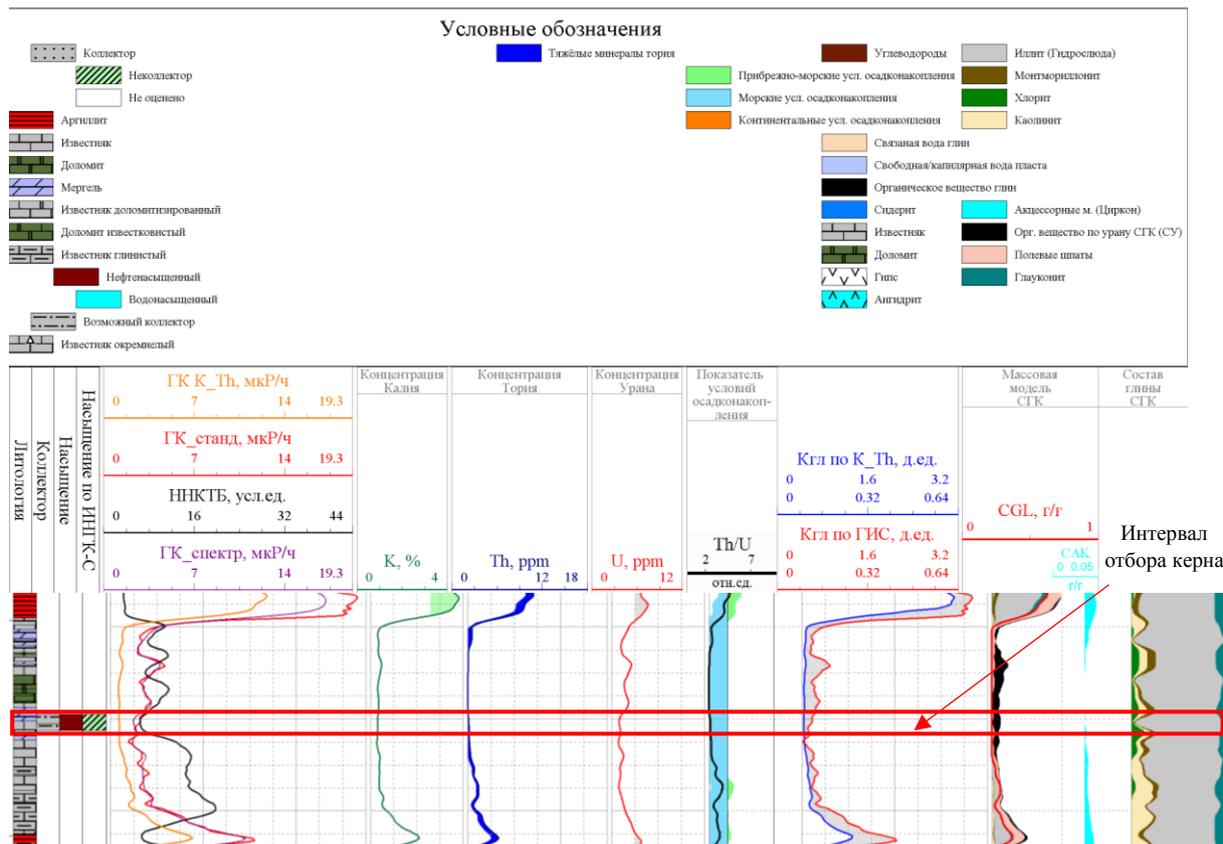


Рис. 6. Результаты спектрального гамма каротажа

Fig. 6. Results of spectral gamma logging

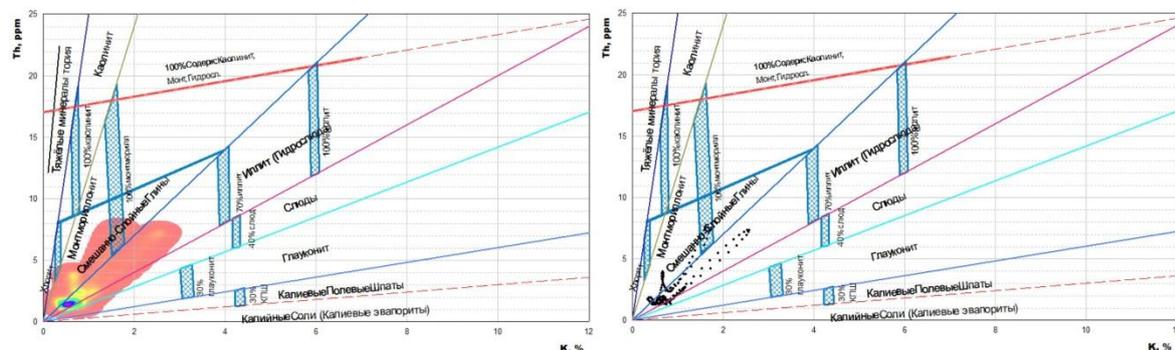


Рис. 7. Результаты определения содержания калия и тория в глинистых породах турнейских отложений. Плотность точек результатов измерений отражена на рисунке цветовой палитрой: низкая плотность – розовым; высокая – фиолетовым

Fig. 7. Results of determining potassium and thorium content in clayey rocks of the Tournaisian deposits. The density of points of measurement results is reflected in the figure with a color palette: low density – pink; high – purple

Для проверки выдвинутого предположения о набухании новообразованного вещества, сосредоточенного в трещинах, представленного глинистым материалом, привлечен комплекс аналогичных исследований по другому месторождению (Винниковское). Выбор месторождения обусловлен схожестью геолого-физических характеристик и одинаковыми буровыми

растворами, использованными при вскрытии пласта. По данным электронной микроскопии, результаты которой представлены на рис. 8, установлено отсутствие трещин, а новообразованное вещество в пределах выделенных пор и каверн не содержит глинистого материала, что подтверждается результатами рентгенофлуоресцентного анализа (табл. 4).

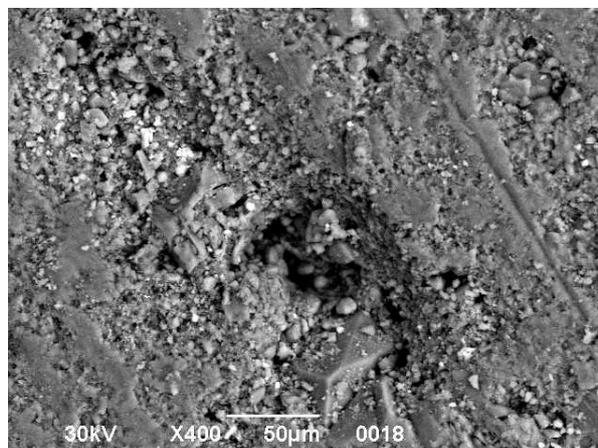
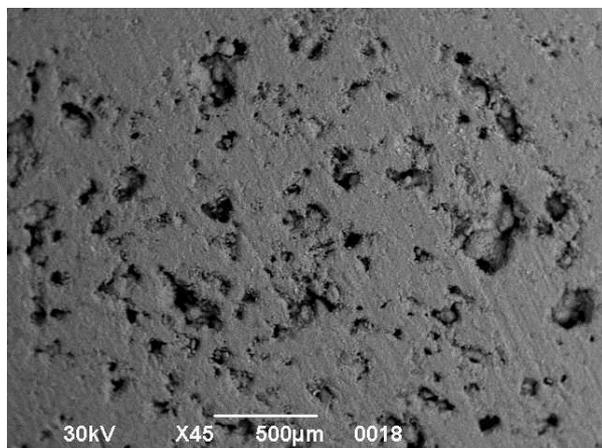


Рис. 8. Представление пустотного пространства горной породы Винниковского месторождения по данным электронной микроскопии (каверны)

Fig. 8. Representation of the void space of the rock of the Vinnikovskoe field according to electron microscopy data (caverns)

Таблица 4. Химический состав компонентов горной породы (мас. %) Винниковского месторождения

Table 4. Chemical composition of rock components (wt. %) Vinnikovskoe field

Наименование оксида Oxide name	Матрикс Matrix	Включения в пустотах Inclusions in voids
CaO	55,32	55,08
SiO ₂	0,47	0,33
TiO ₂	0,08	–
MgO	0,39	0,12
FeO	0,60	1,44

Таблица 5. Результаты интерпретации первых КВД

Table 5. Results of interpretation of the first build-up tests

Скв. № Well no.	ДМД Method of deterministic pressure moments оценка ПЗП bottomhole zone evaluation	
	<i>d</i>	
66	2,12	0
69	2,17	0
94	1,99	–
102	1,95	–
108	2,15	0
189	1,95	–
302	2,33	+
305	1,98	–
338	2,17	0

Примечание: «+» – ухудшенное состояние ПЗП; «–» – улучшенное состояние ПЗП; «0» – неизменное состояние ПЗП (зонально-однородный пласт).

Note: «+» – degraded state of the bottomhole zone of the well; «–» – improved state of the bottomhole zone of the well; «0» – unchanged state of the bottomhole zone of the well (zone-homogeneous reservoir).

На месторождении в начальные периоды эксплуатации скважин также проведены высокоинформативные гидродинамические исследования, интерпретация которых с применением метода ДМД показала факт незначительного снижения проницаемости ПЗП только для одной скважины (табл. 5).

На основании полученных исследований можно сделать вывод о целесообразности практического применения рассматриваемых буровых растворов на водной основе при вскрытии коллекторов, пустотное пространство которых не содержит новообразований, представленных глинистым материалом.

Заключение

Таким образом, комплексирование результатов гидродинамических исследований скважин и петрографических исследований ядра (сканирующая электронная микроскопия и рентгенофлуоресцентный анализ) позволило выделить наиболее вероятную причину снижения проницаемости коллекторов в ПЗП скважин рассматриваемого объекта – взаимодействие воды как дисперсионной среды буровых растворов с глинистым веществом, выделенным в качестве новообразований в пределах пустотного пространства. Как следствие, следует рассмотреть целесообразность применения технологических жидкостей, контактирующих с горной породой другой рецептуры, исключающих набухание глин.

В свою очередь, полученный вывод является результатом, достаточным для принятия практических (технологических) решений, но ставит целый ряд актуальных задач для дальнейших исследований. Так, известно, что механизмы контакта глины с водой различны и зависят, в первую очередь, от осо-

бенностей самих глин. Так, иллитовые (установленные в исследуемых образцах горной породы) и смектитовые глины набухают за счет проникновения воды, каолининовые – за счет миграции. Натрий-монтмориллонит, который является одним из распространённых типов глин, способен и набухать, и перемещаться, что в значительной мере снижает

проницаемость горной породы. Таким образом, для более детального изучения механизмов набухания глин в конкретных геолого-физических условиях целесообразно проведение дополнительных исследований, включающих, помимо описанных, фильтрационные эксперименты с применением образцов технологических жидкостей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Применение метода рентгеновской томографии для оценки влияния технологических жидкостей на горные породы в процессе бурения и освоения скважин / О.В. Гаршина, Д.А. Казаков, И.Л. Некрасова, П.А. Хвошин, А.А. Предеин, К.П. Казымов, В.М. Жданов, Б.М. Осовецкий, Г.В. Конесев // Нефтяное хозяйство. – 2020. – № 6. – С. 40–45. URL: <https://doi.org/10.24887/0028-2448-2020-6-40-44> (дата обращения 01.08.2022).
2. Рогов Е.А. Исследование проницаемости призабойной зоны скважин при воздействии технологическими жидкостями // Записки Горного института. – 2020. – Т. 242. – С. 169–173. URL: <https://doi.org/10.31897/pmi.2020.2.169> (дата обращения 01.08.2022).
3. Production performance of the low-permeability reservoirs: Impact of contamination at the wellbore vicinity / Yancong Jiang, Yongming He, Yisheng Liu, Shuangshuang Sun, Zijia Wang // International Journal of Hydrogen Energy. – 2022. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.05.223> (дата обращения 01.08.2022).
4. Мартюшев Д.А. Лабораторные исследования кислотных составов для обработки коллекторов, характеризующихся различной карбонатностью и структурой пустотного пространства горных пород // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2018. – Т. 329. – № 4. – С. 6–12.
5. Intiaz Ali, Maqsood Ahmad, Tarek Gana. Biopolymeric formulations for filtrate control applications in water-based drilling muds: a review // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2022. – V. 210. – Article 110021. URL: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.110021> (дата обращения 01.08.2022).
6. Nano-silica/polymer composite as filtrate reducer in water-based drilling fluids / Fei Liu, Hailei Yao, Qingxue Liu, Xuewu Wang, Xiaodong Dai, Mengyue Zhou, Ye Wang, Chengxiang Zhang, Daoxu Wang, Yongquan Deng // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2021. – V. 627. – Article 127168. URL: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127168> (дата обращения 01.08.2022).
7. Исследование качества вскрытия продуктивных пластов месторождений Западной Сибири различными типами биополимерных буровых растворов / А.С. Захаров, К.М. Минаев, А.В. Пестерев, А.С. Боев // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2022. – Т. 333. – № 5. – С. 23–31. URL: <https://doi.org/10.18799/24131830/2022/5/3692> (дата обращения 01.08.2022).
8. Effect of pH on rheological and filtration properties of water-based drilling fluid based on bentonite / H. Gamal, S. Elkatatny, S. Basfar, A. Al-Majed // Sustainability. – 2019. – V. 11. – Article 6714. URL: <https://doi.org/10.3390/su11236714> (дата обращения 01.08.2022).
9. Minimizing the barite scale in carbonate formations during the filter cake removal process / J. Al Jaber, A. Ahmed, B. Bageri, M. Elsayed, M. Mahmoud, Sh. Patil, K. Al-Garadi, A. Barri // ACS Omega. – 2022. – V. 7. – Iss. 21. – P. 17976–17983. URL: <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c01339> (дата обращения 01.08.2022).
10. Influence of an ionic liquid on rheological and filtration properties of water-based drilling fluids at high temperatures / Zhihua Luo, Jingjing Pei, Longxiang Wang, Peizhi Yu, Zhangxin Chen // Applied Clay Science. – 2017. – V. 136. – P. 96–102. URL: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.11.015> (дата обращения 01.08.2022).
11. Application of new environment friendly natural product in water-based drilling fluid to improve its filtration properties / V. Prakash, N. Sharma, M. Bhattacharya et al. // International Journal of Environmental Science and Technology. – 2021. URL: <https://doi.org/10.1007/s13762-021-03781-6> (дата обращения 01.08.2022).
12. Hany Gamal, Salaheldin Elkatatny, Abdulrauf Adebayo. Influence of mud filtrate on the pore system of different sandstone rocks // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2021. – V. 202. – Article 108595. URL: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.108595> (дата обращения 01.08.2022).
13. On the filtrate drilling fluid formation and near well-bore damage along the petroleum well / Hamidreza Ramézani, Rezki Akkal, Nathalie Cohaut, Mohamed Khodja, Toudert Ahmed-Zaid, Faïza Bergaya // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2015. – V. 135. – P. 299–313. URL: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2015.09.022> (дата обращения 01.08.2022).
14. Influence of porosity and permeability heterogeneity on liquid invasion in tight gas reservoirs / Xu Yang, Yingfeng Meng, Xiangchao Shi, Gao Li // Journal of Natural Gas Science and Engineering. – 2017. – V. 37. – P. 169–177. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2016.11.046> (дата обращения 01.08.2022).
15. Effect of exposure time on the compressive strength and formation damage of sandstone while drilling horizontal wells / H. Gamal, S. Elkatatny, A. Adebayo, B. Bageri // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2020. – V. 195. – Article. 107590. URL: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107590> (дата обращения 01.08.2022).
16. The impact of diagenetic fluid–rock reactions on Rotliegend sandstone composition and petrophysical properties (Altmark area, central Germany) / D. Pudlo, V. Reitenbach, D. Albrecht, L. Ganzer, U. Gernert, J. Wienand, B. Kohlhepp, R. Gaupp // Environmental Earth Sciences. – 2012. – V. 67 (2). – P. 369–384. URL: <https://doi.org/10.1007/s12665-012-1723-y> (дата обращения 01.08.2022).
17. Mehdiqad A., Pourafshary P., Sedaee B. Visual investigation of simultaneous clay swelling and migration mechanisms and formation damage consequences using micromodels // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2022. – V. 214. – Article 110561. URL: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2022.110561> (дата обращения 01.08.2022).
18. Clay mineral content, type, and their effects on pore throat structure and reservoir properties: insight from the Permian tight sandstones in the Hangjinqi area, north Ordos Basin, China / Ren Wang, Wanzhong Shi, Xiangyang Xie, Wei Zhang, Shuo Qin, Kai Liu, A.B. Busbey // Marine and Petroleum Geology. – 2020. – V. 115. – Article 104281. URL: <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2020.104281> (дата обращения 01.08.2022).
19. The effect of clay-swelling induced cracks on shale permeability during liquid imbibition and diffusion / Mianmo Meng, Hongkui Ge, Yinghao Shen, Longlong Li, Tonghui Tian, Jing Chao // Journal of Natural Gas Science and Engineering. – 2020. – V. 83. – Article 103514. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2020.103514> (дата обращения 01.08.2022).
20. Sharma M.M., Wunderlich R.W. The alteration of rock properties due to interactions with drilling-fluid components // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 1987. – V. 1. – Iss. 2. – P. 127–143. URL: [https://doi.org/10.1016/0920-4105\(87\)90004-0](https://doi.org/10.1016/0920-4105(87)90004-0) (дата обращения 01.08.2022).
21. Effect of overbalance pressure on formation damage / S.Z. Jilani, H. Menouara, A. Al-Majed, M.A. Khan // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2002. – V. 36. – Iss. 1–2. – P. 97–109. URL: [https://doi.org/10.1016/S0920-4105\(02\)00268-1](https://doi.org/10.1016/S0920-4105(02)00268-1) (дата обращения 01.08.2022).
22. A new assessment of perforation skin factor for vertical perforated wells in near-wellbore region / E.E.R. Abobaker, A. Elsanouse, F. Khan et al. // Journal of Petroleum Exploration and Production Technology. – 2022. – V. 12. – P. 117–133. URL: <https://doi.org/10.1007/s13202-021-01326-8> (дата обращения 01.08.2022).

23. Permeability decline in fractured porous media during mineral scaling: a detailed modeling study / E. Jafari Dastgerdi, M. Fazaelizadeh, D. Zivar et al. // *Natural Resources Research*. – 2022. – V. 31. – P. 601–617. URL: <https://doi.org/10.1007/s11053-021-09992-5> (дата обращения 01.08.2022).
24. Environmentally benign invert emulsion mud with optimized performance for shale drilling / Roshan Tiwari, Saket Kumar, Maen M. Husein, Pranali M. Rane, Nitesh Kumar // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2020. – V. 186. – Article 106791. URL: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106791> (дата обращения 01.08.2022).
25. Insight into particle detachment in clogging of porous media; a pore scale study using lattice Boltzmann method / Amin Parvan, Saeed Jafari, Mohammad Rahnama, Saeid Norouzi-Apourvari, Amir Raof // *Advances in Water Resources*. – 2021. – V. 151. – Article 103888. URL: <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2021.103888> (дата обращения 01.08.2022).
26. Shugang Yang, Qingchun Yu. The role of fluid-rock interactions in permeability behavior of shale with different pore fluids // *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*. – 2022. – V. 150. – Article 105023. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmms.2021.105023> (дата обращения 01.08.2022).
27. Мартюшев Д.А. Оценка влияния напряженного состояния горных пород на проницаемость карбонатных коллекторов // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2020. – Т. 331. – № 8. – С. 24–33. URL: <https://doi.org/10.18799/24131830/2020/8/2765> (дата обращения 01.08.2022).
28. Мартюшев Д.А. Совершенствование геолого-гидродинамической модели карбонатного нефтяного объекта путем учета параметра анизотропии проницаемости // *Записки Горного института*. – 2020. – Т. 243. – С. 313–318. URL: <https://doi.org/10.31897/PMI.2020.3.313> (дата обращения 01.08.2022).
29. Особенности формирования призабойных зон продуктивных пластов на месторождениях с высокой газонасыщенностью пластовой нефти / В.И. Галкин, Д.А. Мартюшев, И.Н. Пономарева, И.А. Черных // *Записки Горного института*. – 2021. – Т. 249. – № 3. – С. 386–392. URL: <https://doi.org/10.31897/PMI.2021.3.7> (дата обращения 01.08.2022).
30. Influence of Fracture Types on Oil Production in Naturally Fractured Reservoirs / Pejic, Milos, Riyaz Kharrat, Ali Kadkhodaie, Siroos Azizmohammadi, and Holger Ott // *Energies*. – 2022. – V. 15. – Article 7321. URL: <https://doi.org/10.3390/en15197321> (дата обращения 01.08.2022).
31. Применение рентгеновской микротомографии керн в нефтепромысловой геологии / А.А. Пономарев, М.Д. Заватский, Т.С. Нуруллина, М.А. Кадыров, К.А. Галинский, О.А. Тугушев // *Георесурсы*. – 2021. – Т. 23. – № 4. – С. 34–43. URL: <https://doi.org/10.18599/grs.2021.4.4> (дата обращения 01.08.2022).
32. Nanoparticle plugging prediction of shale pores: a numerical and experimental study / Xianyu Yang, Jihua Cai, Guosheng Jiang, Jingyu Xie, Yanping Shi, Shuya Chen, Ye Yue, Lang Yu, Yichao He, Kunzhi Xie // *Energy*. – 2020. – V. 208. – Article 118337. URL: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.118337> (дата обращения 01.08.2022).
33. Analysis of mafic rocks microstructure damage and failure process under compression test using quantitative scanning electron microscopy and digital images processing / Ran Tao, Mostafa Sharifzadeh, Yan Zhang, Xia-Ting Feng // *Engineering Fracture Mechanics*. – 2020. – V. 231. – Article 107019. URL: <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2020.107019> (дата обращения 01.08.2022).
34. Estimation of porosity and facies distribution through seismic inversion in an unconventional tight sandstone reservoir of Hangjinqi area, Ordos basin / U. Ashraf, A. Anees, W. Shi, R. Wang, M. Ali, R. Jiang, H. Vo Thanh, I. Iqbal, X. Zhang, H. Zhang // *Frontiers in Earth Science*. – 2022. – V. 10. – Article 1014052. URL: <https://doi.org/10.3389/feart.2022.1014052> (дата обращения 01.08.2022).

Поступила 10.08.2022 г.

Прошла рецензирование 14.11.2022 г.

Информация об авторах

Черных В.И., ведущий инженер отдела геологического сопровождения бурения Управления геолого-технологического моделирования филиала ООО «ЛУКОЙЛ-Инжиниринг» «ПермНИПИнефть» в г. Перми.

Мартюшев Д.А., кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры нефтегазовых технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета.

Пономарева И.Н., доктор технических наук, доцент, доцент кафедры нефтегазовых технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета.

UDC 622.276

STUDY OF THE FORMATION OF A WELL BOREHOLE ZONE WHEN OPENING CARBONATE RESERVOIRS TAKING INTO ACCOUNT THEIR MINERAL COMPOSITION

Vasily I. Chernykh¹,
Vasily.Chernykh@pnn.lukoil.com

Dmitriy A. Martyushev²,
martyushevd@inbox.ru

Inna N. Ponomareva²,
permpolitech@gmail.com

¹ Branch of LLC «LUKOIL-Engineering» «PermNIPIneft» in Perm,
29, Sovetsky Armii street, Perm, 614000, Russia.

² Perm National Research Polytechnic University,
29, Komsomolskiy avenue, Perm, 614990, Russia.

The relevance of the research is caused by the significant influence of the permeability of bottomhole zones of productive formations on well productivity. In practice, a decrease in reservoir permeability in bottomhole zones is often caused by the effects accompanying the interaction of the filtrate of process fluids used in the construction and workover of wells. In turn, the study of the features of the interaction of various process fluids and rocks will allow you to effectively plan operations for the construction and repair of wells.

The main aim of the research is to study the features of the interaction of process fluids and rocks based on the integrated use of modern laboratory studies of core and field data.

Object: bottomhole zones of wells operating a carbonate object of oil field development.

The methods: hydrodynamic studies of wells, processed in the KAPPA Workstation software (Saphir module), using the methods of tangential and deterministic pressure moments with an assessment of the state of bottomhole zones; modern methods of laboratory core research, including electron microscopy, X-ray phase analysis, micro-X-ray tomography.

The results. When processing the materials of hydrodynamic studies, it was found that the state of the bottomhole zone in 70 % of the wells of the fund is characterized as degraded, and in some wells – to a large extent, which is not typical for carbonate reservoirs. Water-based drilling fluid was used in all wells during formation opening. Studies of core samples from this deposit (at the micro level) made it possible to establish the complex structure of the void space, including the presence of cracks partially healed by clay material. The interaction of clay material with the water base of the drilling fluid is one of the common reasons for the decrease in the permeability of the reservoir in the zone of its contact with the drilling fluid. Similar studies performed in another field with no clay material in the voids demonstrated the effectiveness of the same water-based drilling fluids, which is confirmed by the almost unchanged state of the bottomhole zone after the wells were put into production.

Key words:

bottomhole zone, drilling fluid, hydrodynamic studies, scanning electron microscopy of core, void space structure, X-ray fluorescence analysis.

REFERENCES

- Garshina O.V., Kazakov D.A., Nekrasova I.L., Khvoshchin P.A., Predein A.A., Kazymov K.P., Zhdanov V.M., Osovetsky B.M., Konesev G.V. Application of x-ray tomography method for estimation of drilling agents influence on sedimentary rocks in the process of borehole drilling and completion. *Neftyanoe Khozyaystvo – Oil Industry*, 2020, vol. 6, pp. 40–44. In Rus. Available at: <https://doi.org/10.24887/0028-2448-2020-6-40-44> (accessed: 1 August 2022).
- Rogov E.A. Study of the well near-bottomhole zone permeability during treatment by process fluids. *Journal of Mining Institute*, 2020, vol. 242, pp. 169–173. In Rus. Available at: <https://doi.org/10.31897/pmi.2020.2.169> (accessed: 1 August 2022).
- Yancong Jiang, Yongming He, Yisheng Liu, Shuangshuang Sun, Zijia Wang. Production performance of the low-permeability reservoirs: Impact of contamination at the wellbore vicinity. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.05.223> (accessed: 1 August 2022).
- Martyushev, D.A. Laboratory studies of acid compositions for treating reservoir, characterized by various carbonate content and void structure of rocks. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University, Geo Assets Engineering*, 2018, vol. 329, Iss. 4, pp. 6–12. In Rus. (accessed: 1 August 2022).
- Intiaz Ali, Maqsood Ahmad, Tarek Gana. Biopolymeric formulations for filtrate control applications in water-based drilling muds: a review. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2022, vol. 210, Article 110021. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.110021>
- Fei Liu, Hailei Yao, Qingxue Liu, Xuewu Wang, Xiaodong Dai, Mengyue Zhou, Ye Wang, Chengxiang Zhang, Daoxu Wang, Yongquan Deng. Nano-silica/polymer composite as filtrate reducer in water-based drilling fluids. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, vol. 627, Article 127168. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127168> (accessed: 1 August 2022).
- Zakharov A.S., Minaev K.M., Pesterev A.V., Boev A.S. Influence of the composition of biopolymer drilling fluids on the quality of exposure of productive layers of the western Siberia. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2022, vol. 333, no. 5, pp. 23–31. In Rus. Available at: <https://doi.org/10.18799/24131830/2022/5/3692> (accessed: 1 August 2022).
- Gamal H., Elkatatny S., Basfar S., Al-Majed A. Effect of pH on rheological and filtration properties of water-based drilling fluid based on bentonite. *Sustainability*, 2019, vol. 11, Article 6714. Available at: <https://doi.org/10.3390/su11236714> (accessed: 1 August 2022).
- Al Jaber J., Ahmed A., Bageri B., Elsayed M., Mahmoud M., Patil Sh., Al-Garadi K., Barri A. Minimizing the barite scale in carbonate formations during the filter cake removal process. *ACS Omega*, 2022, vol. 7, no. 21, pp. 17976–17983. Available at: <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c01339> (accessed: 1 August 2022).
- Zhihua Luo, Jingjing Pei, Longxiang Wang, Peizhi Yu, Zhangxin Chen. Influence of an ionic liquid on rheological and filtration

- properties of water-based drilling fluids at high temperatures. *Applied Clay Science*, 2017, vol. 136, pp. 96–102. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.11.015> (accessed: 1 August 2022).
11. Prakash V., Sharma N., Bhattacharya M. Application of new environment friendly natural product in water-based drilling fluid to improve its filtration properties. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2021. Available at: <https://doi.org/10.1007/s13762-021-03781-6> (accessed: 1 August 2022).
 12. Hany Gamal, Salaheldin Elkattanya, Abdulrauf Adebayo. Influence of mud filtrate on the pore system of different sandstone rocks. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2021, vol. 202, Article 108595. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.108595> (accessed: 1 August 2022).
 13. Hamidreza Ramézani, Rezki Akkal, Nathalie Cohaut, Mohamed Khodja, Toudert Ahmed-Zaid, Faiza Bergaya. On the filtrate drilling fluid formation and near well-bore damage along the petroleum well. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2015, vol. 135, pp. 299–313. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2015.09.022> (accessed: 1 August 2022).
 14. Xu Yang, Yingfeng Meng, Xiangchao Shi, Gao Li. Influence of porosity and permeability heterogeneity on liquid invasion in tight gas reservoirs. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2017, vol. 37, pp. 169–177. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2016.11.046> (accessed: 1 August 2022).
 15. Gamal H., Elkattany S., Adebayo A., Bageri B. Effect of exposure time on the compressive strength and formation damage of sandstone while drilling horizontal wells. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2020, vol. 195, Article. 107590. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107590> (accessed: 1 August 2022).
 16. Pudlo D., Reitenbach V., Albrecht D., Ganzer L., Gernert U., Wienand J., Kohlhepp B., Gaupp R. The impact of diagenetic fluid–rock reactions on Rotliegend sandstone composition and petrophysical properties (Altmark area, central Germany). *Environmental Earth Sciences*, 2012, vol. 67 (2), pp. 369–384. Available at: <https://doi.org/10.1007/s12665-012-1723-y> (accessed: 1 August 2022).
 17. Mehdizad A., Pourafshary P., Sedaee B. Visual investigation of simultaneous clay swelling and migration mechanisms and formation damage consequences using micromodels. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2022, vol. 214, Article 110561. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2022.110561> (accessed: 1 August 2022).
 18. Ren Wang, Wanzhong Shi, Xiangyang Xie, Wei Zhang, Shuo Qin, Kai Liu, Busbey A.B. Clay mineral content, type, and their effects on pore throat structure and reservoir properties: insight from the Permian tight sandstones in the Hangjinqi area, north Ordos Basin, China. *Marine and Petroleum Geology*, 2020, vol. 115, Article 104281. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2020.104281> (accessed: 1 August 2022).
 19. Mianmo Meng, Hongkui Ge, Yinghao Shen, Longlong Li, Tonghui Tian, Jing Chao. The effect of clay-swelling induced cracks on shale permeability during liquid imbibition and diffusion. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2020, vol. 83, Article 103514. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2020.103514> (accessed: 1 August 2022).
 20. Sharma M.M., Wunderlich R.W. The alteration of rock properties due to interactions with drilling-fluid components. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 1987, vol. 1, no. 2, pp. 127–143. Available at: [https://doi.org/10.1016/0920-4105\(87\)90004-0](https://doi.org/10.1016/0920-4105(87)90004-0) (accessed: 1 August 2022).
 21. Jilani S.Z., Menouara H., Al-Majed A., Khan M.A. Effect of overbalance pressure on formation damage. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2002, vol. 36, Iss. 1–2, pp. 97–109. Available at: [https://doi.org/10.1016/S0920-4105\(02\)00268-1](https://doi.org/10.1016/S0920-4105(02)00268-1) (accessed: 1 August 2022).
 22. Abobaker E.E.R., Elsanooe A., Khan F. A new assessment of perforation skin factor for vertical perforated wells in near-wellbore region. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 2022, vol. 12, pp. 117–133. Available at: <https://doi.org/10.1007/s13202-021-01326-8> (accessed: 1 August 2022).
 23. Jafari Dastgerdi E., Fazaelizadeh M., Zivar D. Permeability decline in fractured porous media during mineral scaling: a detailed modeling study. *Natural Resources Research*, 2022, vol. 31, pp. 601–617. Available at: <https://doi.org/10.1007/s11053-021-09992-5> (accessed: 1 August 2022).
 24. Roshan Tiwari, Saket Kumar, Maen M. Husein, Pranali M. Rane, Nitesh Kumar. Environmentally benign invert emulsion mud with optimized performance for shale drilling. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2020, vol. 186, Article 106791. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106791> (accessed: 1 August 2022).
 25. Amin Parvan, Saeed Jafari, Mohammad Rahnama, Saeid Norouzi-Apourvari, Amir Raouf. Insight into particle detachment in clogging of porous media; a pore scale study using lattice Boltzmann method. *Advances in Water Resources*, 2021, vol. 151, Article 103888. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2021.103888> (accessed: 1 August 2022).
 26. Shugang Yang, Qingchun Yu. The role of fluid-rock interactions in permeability behavior of shale with different pore fluids. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 2022, vol. 150, Article 105023. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmm.2021.105023> (accessed: 1 August 2022).
 27. Martyushev, D.A. Rock stress state influence on permeability of carbonate reservoirs. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University, Geo Assets Engineering*, 2020, vol. 331, Iss. 8, pp. 24–33. In Rus. Available at: <https://doi.org/10.18799/24131830/2020/8/2765> (accessed: 1 August 2022).
 28. Martyushev, D.A. Improving the geological and hydrodynamic model a carbonate oil object by taking into account the permeability anisotropy parameter. *Journal of Mining Institute*, 2020, vol. 243, pp. 313–318. In Rus. Available at: <https://doi.org/10.31897/PMI.2020.3.313> (accessed: 1 August 2022).
 29. Galkin V.I., Martyushev D.A., Ponomareva I.N., Chernykh I.A. Developing features of the near-bottomhole zones in productive formations at fields with high gas saturation of formation oil. *Journal of Mining Institute*, 2021, vol. 249, no. 3 pp. 386–392. In Rus. Available at: <https://doi.org/10.31897/PMI.2021.3.7> (accessed: 1 August 2022).
 30. Pejic Milos, Riyaz Kharrat, Ali Kadkhodaie, Siros Azizmohammadi, Holger Ott. Influence of Fracture Types on Oil Production in Naturally Fractured Reservoirs. *Energies*, 2022, vol. 15, Article 7321. URL: <https://doi.org/10.3390/en15197321> (дата обращения 01.08.2022).
 31. Ponomarev A.A., Zavatsky M.D., Nurullina T.S., Kadyrov M.A., Galinsky K.A., Tugushev O.A. Application of core X-ray microtomography in oilfield geology. *Geosursy*, 2021, vol. 23, no. 4, pp. 34–43. In Rus. Available at: <https://doi.org/10.18599/grs.2021.4.4> (accessed: 1 August 2022).
 32. Xianyu Yang, Jihua Cai, Guosheng Jiang, Jingyu Xie, Yanping Shi, Shuya Chen, Ye Yue, Lang Yu, Yichao He, Kunzhi Xie. Nanoparticle plugging prediction of shale pores: a numerical and experimental study. *Energy*, 2020, vol. 208, Article 118337. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.118337> (accessed: 1 August 2022).
 33. Ran Tao, Mostafa Sharifzadeh, Yan Zhang, Xia-Ting Feng. Analysis of mafic rocks microstructure damage and failure process under compression test using quantitative scanning electron microscopy and digital images processing. *Engineering Fracture Mechanics*, 2020, vol. 231, Article 107019. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2020.107019> (accessed: 1 August 2022).
 34. Ashraf U., Anees A., Shi W., Wang R., Ali M., Jiang R., Vo Thanh H., Iqbal I., Zhang X., Zhang H. Estimation of porosity and facies distribution through seismic inversion in an unconventional tight sandstone reservoir of Hangjinqi area, Ordos basin. *Frontiers in Earth Science*, 2022, vol. 10, Article 1014052. URL: <https://doi.org/10.3389/feart.2022.1014052> (дата обращения 01.08.2022).

Received: 10 August 2022.

Reviewed: 14 November 2022.

Information about the authors

Vasily I. Chernykh, leading engineer, branch of LLC «LUKOIL-Engineering» «PermNIPIneft» in Perm.

Dmitriy A. Martyushev, Cand. Sc., associate professor, Perm National Research Polytechnic University.

Inna N. Ponomareva, Cand. Sc., associate professor, Perm National Research Polytechnic University.

УДК 620.92

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ОКИСЛЕНИЯ И ЗАЖИГАНИЯ СМЕСЕЙ ПИРОЛИЗНОЙ ЖИДКОСТИ С НИЗКОРЕАКЦИОННЫМ УГЛЕМ

Слюсарский Константин Витальевич¹,
slyuskonst@gmail.com

Ларионов Кирилл Борисович²,
laryk070@gmail.com

Асильбеков Аскар¹,
aka2@tpu.ru

Шуатаев Мерлан Калкаманович¹,
mks11@tpu.ru

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

² Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева,
Россия, 650000, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28.

Актуальность работы определяется широким интересом к технологиям пиролиза отходов различного происхождения и необходимостью повышения их эффективности. Поскольку пиролизная жидкость является обязательным продуктом пиролиза с выходом до 70 % от массы исходного материала, её сжигание является одним из обязательных условий поддержания энергодостаточности практически любой технологии. Проблемы с прямым сжиганием подобной жидкости связаны, в первую очередь, с нестабильностью её свойств и низкой теплотой сгорания. Её сжигание в составе смеси с традиционным твердым топливом позволяет нивелировать данные недостатки, что обуславливает интерес к исследованию соответствующих процессов.

Цель: определение параметров зажигания смесей низкорреакционного угля с двумя различными образцами пиролизной жидкости, полученными на промышленных предприятиях пиролиза нефтешлама и древесных опилок, а также выявление взаимосвязи между параметрами зажигания и характеристиками смесей топлива.

Методы. Исследование свойств компонент топлив проводилось с использованием стандартных методик. Параметры окисления определялись с помощью термогравиметрического анализа, а полученные данные обрабатывались методом Коатс–Рэдферна. Характеристики зажигания смесей топлива определялись с помощью экспериментальной установки зажигания топлива в условиях, соответствующих промышленному оборудованию.

Результаты. Были определены свойства исследованного низкорреакционного угля и двух образцов пиролизной жидкости, в частности, были определены значения нижней теплоты сгорания, зольность, а также их элементный состав. В условиях термического анализа были исследованы характеристики окисления смесей низкорреакционного угля с пиролизными жидкостями с концентрацией последней 5, 10 и 25 мас. %. Установлено, что добавка пиролизного масла не приводит к значительному изменению температурных диапазонов отдельных стадий процесса окисления низкорреакционного угля, при этом был обнаружен промотирующий эффект добавки, заключающийся в непропорциональном снижении скорости реакции относительно состава смеси топлива. Данный вывод подтверждался снижением значений энергии активации окисления низкорреакционного угля в составе смеси с пиролизным маслом. Добавка пиролизной жидкости также приводила к снижению времени задержки зажигания до 65 %, при этом максимальный эффект достигался для 10 мас. % добавки при 500 и 600 °С и для 25 мас. % при 700 °С. Была обнаружена линейная зависимость времени задержки зажигания при 700 °С от нижней теплоты сгорания для смесей низкорреакционного угля с пиролизной жидкостью нефтешлама и резинотехнических отходов. Аналогичная взаимосвязь была обнаружена между энергией активации окисления смеси и временем задержки зажигания при 600 и 700 °С для всех рассмотренных пиролизных жидкостей.

Ключевые слова:

Пиролиз, пиролизная жидкость, зажигание, горение, энергия активации, низшая теплота сгорания.

Введение

Расширение ресурсной базы и более широкое вовлечение возобновляемых источников энергии является одним из наиболее устойчивых трендов развития современной энергетики [1]. Использование биомассы и отходов различного состава и происхождения является одним из наиболее динамично развивающихся направлений в области возобновляемой энергетики благодаря относительно низкой стоимости и высокой степени технической готовности данных решений [2]. Это привело к большому числу представ-

ленных на рынке и описанных в литературе технологий переработки подобных материалов [3]. Технологии на основании процесса пиролиза являются одними из наиболее динамично развивающихся и широко представленных благодаря возможности получения высокомаржинального продукта в твердой или жидкой фазах [3]. При этом в России традиционно более широкое распространение получили технологии медленного пиролиза различных отходов [4]. Так, технологии медленного пиролиза опилок и прочих древесных материалов активно используется для производ-

ства древесного угля [5], реже – для получения материалов дорожного строительства [6] и химических компонент различного назначения [7, 8]. Технологии парового пиролиза наиболее широко применяются для переработки резинотехнических изделий и нефтешламов с производством технического углерода [9] и сорбентов [10]. При этом даже при медленном пиролизе образуется значительное количество продуктов в жидкой фазе [11, 12] – порядка 40 %, которые, не являясь целевым продуктом, рассматриваются в качестве отходов, требующих утилизации. Самым простым решением с высоким уровнем технической готовности является сжигание данных жидких продуктов в топках котлоагрегатов [13] и камер сгорания различного вида [14]. В Европейском союзе действует стандарт [15], нормирующий характеристики получаемых таким путем жидких продуктов, предполагающих их использование в качестве энергетического топлива. Однако приведенные в нем свойства наиболее характерны для жидких продуктов быстрого пиролиза [16], что делает жидкие продукты медленного пиролиза непригодными для соответствующего оборудования из-за, например, более высокой вязкости и зольности, а также низкой теплопроводности [17]. Совместное сжигание жидких продуктов медленного пиролиза с традиционными твердыми топливами (например, с низкорекционным углем или древесным углем) является эффективным решением, позволяющим нивелировать указанные недостатки [18].

Применение пиролизной жидкости для улучшения характеристик загорания и горения твердых топлив известно достаточно давно. Традиционный подход заключается в применении данной жидкости для улучшения механической прочности топливных пеллет, используемых для замещения угля в энергетике и металлургии [19, 20]. При этом, хотя в подобных исследованиях отмечалось, что аналогичные добавки приводят к улучшению характеристик загорания и горения [20], детальное описание указанных эффектов не было представлено. Гораздо большее число исследований в данной области было проведено относительно характеристик загорания и горения смесей различных органических жидкостей (например, отработанного турбинного масла), имеющих схожие с пиролизной жидкостью состав и свойства, с углем в составе водоугольного топлива [21–25]. Причем во всех указанных работах отмечается, что наиболее значительный эффект достигается при использовании низкорекционных топлив. Так, согласно представленным в [22] данным, сжигание фильтр-кека в составе композитного органоводоугольного топлива с 5 % добавкой отработанного турбинного масла позволяет снизить выбросы оксидов азота и серы более чем в 1,4 и 1,9 раз соответственно. Аналогичные результаты представлены в [23] для топлива схожего состава уже с 10 % добавкой отработанного турбинного масла. В [24] исследовались характеристики загорания и горения органоводоугольных суспензий на основе угольного шлама и отработанного турбинного масла с концентрацией, варьирующейся в диапазоне от 0 до

15 %. Авторы делают вывод, что добавка органической жидкости позволила увеличить скорость горения состава, однако зависимость характеристик от величины добавки носит нелинейный характер, т. к. в ряде режимов 5 % добавка турбинного масла приводила к более существенному росту скорости горения, чем 10 и 15 % добавки. Это свидетельствует о сложном характере взаимодействия между компонентами подобного композитного топлива. В [21], напротив, было установлено, что последовательное замещение воды на жидкость, полученную в результате медленного пиролиза древесных опилок, в составе водоугольного топлива приводит к последовательному нелинейному снижению как времен задержки загорания, так и минимальной температуры загорания исследованных образцов. Аналогичные результаты представлены и в [25] для органоводоугольного топлива на основе отходов обогащения угля – с ростом концентрации отработанного турбинного масла в топливе в диапазоне от 0 до 15 мас. % наблюдалось линейное снижение времен задержки загорания. При этом во всех приведенных работах отмечается, что добавки органических жидкостей приводят к улучшению характеристик загорания и горения исследованных водоугольных топлив. Между тем, несмотря на активные исследования последних лет, водоугольное топливо является достаточно нишевым решением, что несколько ограничивает область применения данных результатов. Более широкое применение можно ожидать в отношении классических технологий для пылеугольных котлов.

Исследования закономерностей горения двухкомпонентных смесей уголь – пиролизная жидкость в литературе представлены в меньшем объеме, чем для водоугольных топлив. В частности, в [26] представлены характеристики загорания и горения углей и отходов двух видов в составе смеси с рапсовым маслом с различной концентрацией в диапазоне 5,6–22,4 мас. % в зависимости от смачиваемости и сорбционной емкости. Установлено, что данные решения позволили снизить времена задержки загорания всех исследованных топлив на 15–30 %. При этом исследование проводилось только для одного значения концентрации масла. Также в [26] была предложена концепция технической реализации системы топливоприготовления для использования указанных составов в традиционных твердотопливных системах. Схожие результаты были представлены ранее авторами данной статьи [9] в отношении смеси низкорекционного угля с пиролизной жидкостью, полученной в результате парового пиролиза резинотехнических изделий различной концентрацией в диапазоне от 0 до 30 мас. %. Было установлено, что при 800 °С увеличение концентрации пиролизной жидкости приводило к монотонному снижению времени задержки загорания, в то время как при 500 °С минимальное время достигалось при 5 % добавке, а дальнейшее увеличение концентрации приводило, наоборот, к увеличению данного значения. При этом минимальная температура загорания составов практически линейно снижалась с ростом концентрации добавки. Следует отметить,

что закономерности изменения характеристик данных топлив в зависимости от состава в настоящее время исследованы слабо. В настоящее время в литературе не представлено достаточно подробное объяснения поведения подобных комплексных составов, а приведенные в [9, 27] выводы основываются на предположении об аддитивном поведении основных компонент данных смесей, что не всегда соответствует экспериментальным данным.

Учитывая высокую волатильность свойств пиролизных жидкостей при использовании различных отходов, изменение доли добавки пиролизной жидкости позволит существенно улучшить свойства применяемых топливных композиций. Для эффективной реализации данного подхода необходима оценка характеристик загорания и горения подобных смесей с углем в различной концентрации. Данная работа посвящена определению закономерностей загорания и горения смесей низкорекционного угля с двумя пиролизными жидкостями различного происхождения и концентрации.

Методика исследования

Объект исследования

В качестве низкорекционного твердого топлива был выбран энергетический низкорекционный уголь Красногорского месторождения (Кемеровская область). Это связано с простой одностадийной природой его окисления, а также существующим положительным опытом его применения [9] в составе смеси с пиролизной жидкостью, полученной в результате паровой переработки резины. Характеристики топлива определялись согласно стандартным методикам ГОСТ: влажность – ГОСТ 9516-92, зольность – ГОСТ 11022-95, выход летучих – ГОСТ Р 55660-2013, низшая теплота сгорания – ГОСТ 147-2013. Элементный состав определялся с использованием анализатора элементного состава Euro EA 3000 (EuroVector, Италия). Определенные теплотехнические характеристики и состав использованного образца низкорекционного угля представлены в табл. 1. Для экспериментальных исследований исходный образец топлива измельчался и просеивался через сито с размером ячейки 80 мкм. Свойства низкорекционного угля являются характерными для подобного топлива. Также следует отметить относительно невысокую теплотворную способность исследованного образца.

Таблица 1. Характеристики исследованного образца низкорекционного угля

Table 1. Characteristics of studied low reactivity coal sample

Характеристика Name		Значение Value		
Влажность W^a , мас. %/Moisture W^a , wt. %		2,1		
Зольность A^d , мас. %/Ash content A^d , wt. %		17,7		
Выход летучих веществ V^{daf} , мас. % Yield of volatile substances V^{daf} , wt. %		7,2		
Низшая теплота сгорания Q'_l , МДж/кг Lower calorific value Q'_l , MJ/kg		24,8		
Элементный состав daf , мас. %/Elemental composition daf , wt. %				
C^{daf}	H^{daf}	N^{daf}	S^{daf}	O^{daf}
84,9	1,7	1,5	0,2	11,7

В данной работе использовались два образца жидких продуктов пиролиза. Первый образец был получен в результате парового пиролиза нефтешлама (далее в тексте данный образец будет обозначаться НШ) при температуре 650 °С на предприятии ООО «ЭТЭК» (Ангарск, Иркутская область). Второй образец был получен в результате традиционного пиролиза древесных опилок (образец ДО) в самоизолирующей среде при температуре 500 °С на объекте ООО «Сибирский Биоуголь» (Калуга, Калужская область) в филиале п. Беляй Томской области. Основные свойства исследованных жидкостей приведены в табл. 2. Более детально характеристики указанных жидкостей описаны в [28]. Отметим значительно более высокую теплоту сгорания пиролизной жидкости нефтешлама по сравнению с теплотой сгорания как низкорекционного угля, так и пиролизной жидкости опилок. Учитывая меньшую плотность и вязкость образца НШ, можно сделать вывод о более высоком содержании низкомолекулярных органических компонент, относительно образца ДО. Это позволяет сделать предположение о более высокой реакционной способности образца НШ в условиях топочного пространства котлоагрегатов.

Таблица 2. Основные свойства исследованных пиролизных жидкостей

Table 2. Main characteristics of studied pyrolysis liquids

Образец пиролизной жидкости Sample of pyrolysis liquid	Нефтешлам Oil sludge	Древесные опилки Sawdust
Плотность, кг/м ³ /Density, kg/m ³	867	1180
Динамическая вязкость при 40 °С, мПа·с Dynamic viscosity at 40 °C, mPa·s	4,87	152,4
Зольность ^d , мас. %/Ash content ^d , wt. %	–	1,4
Низшая теплота сгорания, МДж/кг Lower calorific value, MJ/kg	42,6	25,0
Элементный состав, мас. % Elemental composition, wt. %		
C^{daf}	80,5	60,3
H^{daf}	11,4	8,0
N^{daf}	–	2,2
S^{daf}	0,7	–
O^{daf}	7,4	29,5

Для экспериментальных исследований к порошку низкорекционного угля добавлялась пиролизная жидкость в количестве, соответствующем массовой доле 5, 10 и 25 мас. %. Порошок смешивался с жидкостью с помощью ступки до достижения гомогенной структуры порошка. Следует отметить, что при 5 и 10 мас. % добавки порошок не терял своей формы, в то время как при 25 мас. % он становился пастообразным. Данная методика основана на представленном в [26] способе приготовления аналогичного топлива, отличающегося только отсутствием стадии отделения избыточной влаги и пиролизной жидкости, т. к. предельная сорбционная емкость порошка низкорекционного угля не была достигнута ни при использовании пиролизной жидкости НШ, ни при использовании жидкости ДО.

Термогравиметрический анализ

Для определения кинетических характеристик процессов окисления данные образцы исследовались с помощью термогравиметрического анализатора Netzsch STA 449 F3 Jupiter (Netzsch, Германия). Исследования проводились для ~5 мг навесок образца в температурном диапазоне 50–1000 °С в среде воздуха с расходом 150 мл/мин со скоростью нагрева 10 °С/мин. Кинетические параметры процесса окисления исследованных образцов определялись с помощью метода Коатс–Рэдферна [29]:

$$\ln \left[-\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2} \right] = \ln \left(\frac{AR}{\beta E} \right) - \frac{E}{RT},$$

где α – степень конверсии топлива; T – температура, К; A – предэкспоненциальный множитель, 1/с; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль К); β – скорость нагрева, 1/с; E – энергия активации, Дж/моль.

Степень конверсии определялась по следующей формуле:

$$\alpha = \frac{m(t) - m_k}{m_0 - m_k},$$

где $m(t)$ – масс образца в момент времени t , г; m_k – масса образца в конечный момент измерений (в данном случае указанная масса принималась при температуре 1000 °С), г; m_0 – начальная масса образца, г.

Экспериментальный стенд загорания и горения

Характеристики загорания и горения исследовались с помощью экспериментального стенда, включающего муфельную печь TSMP Ltd R14-U с термостатом (погрешность менее 1 °С) объемом 0,012 м³, координатный механизм с погрешностью позиционирования образца в пространстве менее 1 мм, используемый для подачи навески топлива, а также высокоскоростной видеокамеры Photron FASTCAM SA4 5 с частотой 100 кадров в секунду. Схема использованной установки приведена на рис. 1. Более детальное описание данной установки представлено в [30].

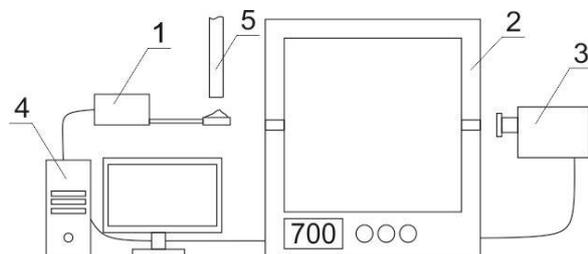


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – координатный механизм, 2 – муфельная печь, 3 – высокоскоростная видеокамера, 4 – ПК, 5 – патрубок охлаждающего воздуха

Fig. 1. Scheme of experimental setup: 1 – coordinate mechanism, 2 – muffle furnace, 3 – high speed video camera, 4 – PC, 5 – cooling air pipeline

Экспериментальная процедура заключалась в следующем. С помощью регулятора в печи устанавлива-

лась необходимая температура греющей среды (воздуха). Навеска исследуемого порошка массой 1 г помещалась на держатель координатного механизма, охлажденный до температуры, близкой к комнатной, за пределами печи. Пускался привод координатного механизма и держатель помещался в точку, соответствующую центру муфельной печи и имеющую температуру, равную заданной средней температуре в печи. Момент подачи топлива в печь регистрировался с помощью видеокамеры. Зажигание фиксировалось по моменту появления свечения на поверхности образца. Время между указанными моментами принималось в качестве времени задержки загорания. После окончания горения образца держатель координатного механизма выводился из камеры печи и охлаждался потоком холодного воздуха. Эксперименты проводились при температуре греющей среды, варьируемой в диапазоне 500–700 °С. Данный диапазон обусловлен тем, что при более высокой температуре времена задержки загорания становились слишком низкими и практически неразличимыми для разных образцов, а горение образцов при температуре менее 500 °С было нестабильно. Для каждого режима и состава образца проводилось не менее 5 параллельных измерений для получения удовлетворительной повторяемости экспериментальных данных.

Обсуждение результатов

Характеристики окисления исследованных смесей

Полученные в результате термического анализа кривые убыли массы и скорости убыли массы представлены на рис. 2.

ТГ и ДТГ кривые окисления исходного образца низкорреакционного угля (образец А) свидетельствуют о двухстадийном характере процесса. Первая стадия, протекающая в диапазоне температур 50–150 °С, связана с десорбцией влаги, вторая – с окислением углерода в добавках пиролизной жидкости наблюдалось формирование дополнительной стадии в диапазонах температур 150–300 и 200–400 °С для пиролизной жидкости НШ и ДО, соответственно. Данная стадия связана с испарением и окислением органических компонент пиролизной жидкости. Наиболее ярко она выражена для образцов с максимальной концентрацией пиролизной жидкости, при этом в менее явном виде она наблюдается и для образцов с 5 и 10 мас. % добавками. Для образцов с 10 и 25 мас. % добавками ДО также наблюдались ярко выраженные узкие пики в температурном диапазоне 480–520 °С, соответствующие выделению и окислению высокомолекулярных компонент пиролизной жидкости древесных опилок. Следует отметить, что добавка пиролизной жидкости не изменила температурный диапазон процесса окисления низкорреакционного угля, что может свидетельствовать о независимости процессов окисления компонент исследованных смесей. С другой стороны, следует отметить, что снижение максимальной скорости убыли массы для процесса окисления углерода непропорционально массе добавки, что, напротив,

свидетельствует о наличии взаимодействий между компонентами смеси. Также следует отметить незначительное изменение конечной массы образца, уменьшение которой практически пропорционально

содержанию низкорреакционного угля в смеси. Это свидетельствует о незначительном влиянии добавок пиролизной жидкости на полноту окисления низкорреакционного угля.

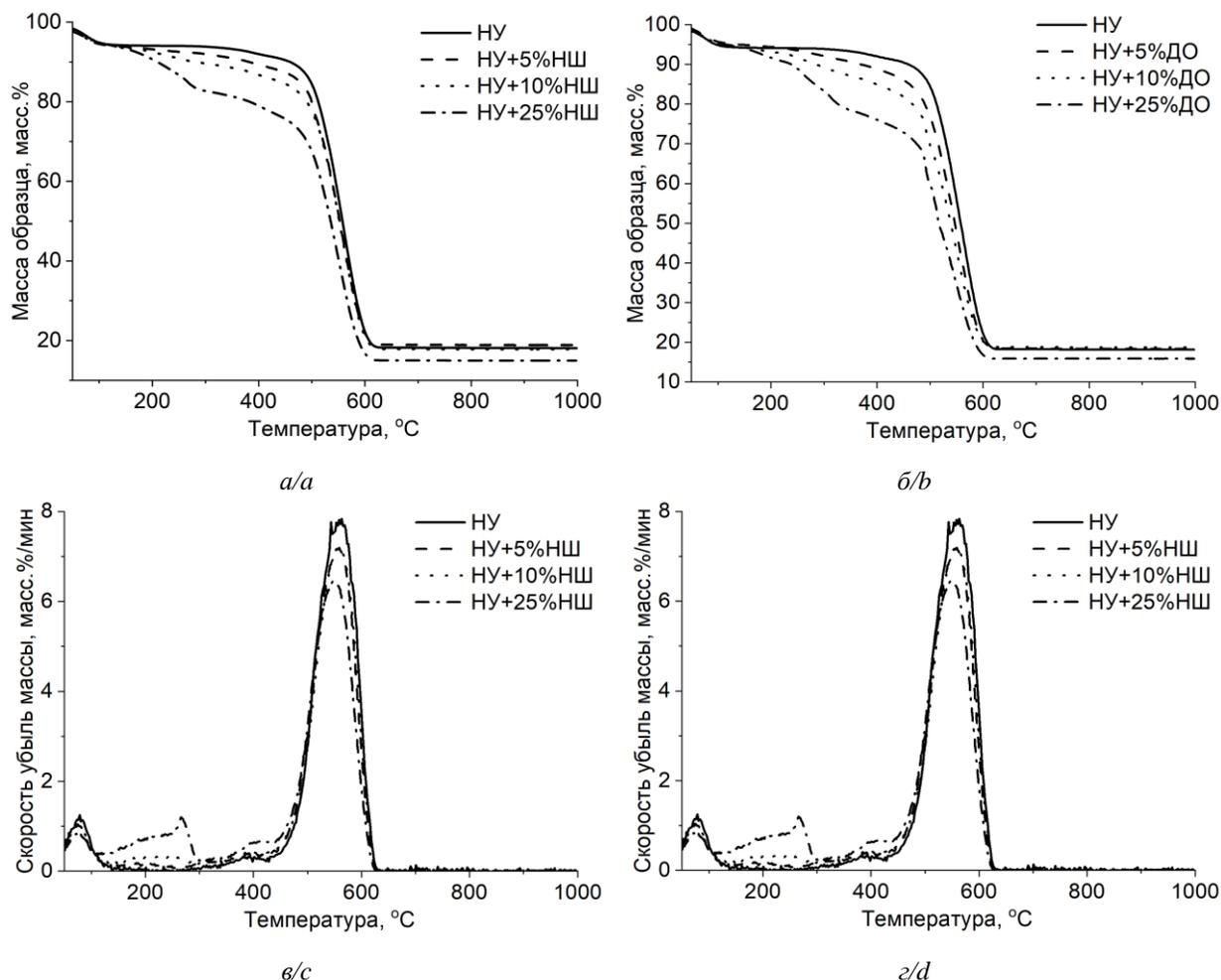


Рис. 2. Кривые убыли массы (а, б) и скорости убыли массы (в, г) окисления смесей низкорреакционного угля с пиролизной жидкостью переработки нефтешламов (а, в) и древесных опилок (б, г)

Fig. 2. Curves of mass loss (a, b) and mass loss rate (c, d) for oxidation of mixtures of low reactivity coal with pyrolysis liquid from oil sludge (a, c) and sawdust (b, d)

Поскольку физический смысл энергия активации имеет только при рассмотрении химических реакций, данные значения были рассчитаны только для последней стадии убыли массы, сопряженной с окислением углерода низкорреакционного угля. Полученные значения энергии активации представлены на рис. 3. Для более репрезентативной выборки данные значения также были определены и для смесей, полученных на основе аналогичного низкорреакционного угля и пиролизной жидкости переработки резинотехнических изделий, описанной в [9]. Следует отметить, что в [9] максимальная концентрация добавки в смеси, подвергаемой термическому анализу, составляла 20 мас. %.

Для всех исследованных образцов наблюдалось снижение значения энергии активации от 130 кДж/моль для исходного низкорреакционного угля до 80, 89 и 76 для смесей с 25 мас. % с добавкой пиролизной жидкости нефтешлама, древесных опилок и резинотехнических

отходов, соответственно. При этом увеличение концентрации добавки приводит к снижению энергии активации, однако снижение носит нелинейный характер: максимальное снижение достигалось при 5 мас. % добавки, с дальнейшим ростом её концентрации снижение было менее значительным. Также следует отметить, что для пиролизной жидкости резинотехнических отходов (РТО) и НШ, имеющих меньшую плотность и большую теплоту сгорания по сравнению с пиролизной жидкостью ДО, снижение энергии активации окисления было более существенным во всем диапазоне концентраций. Это связано с большим содержанием высокорреакционных жидких органических компонент. Изменение энергии активации окисления низкорреакционного угля в зависимости от концентрации пиролизной жидкости свидетельствует о наличии взаимодействий между данными компонентами.

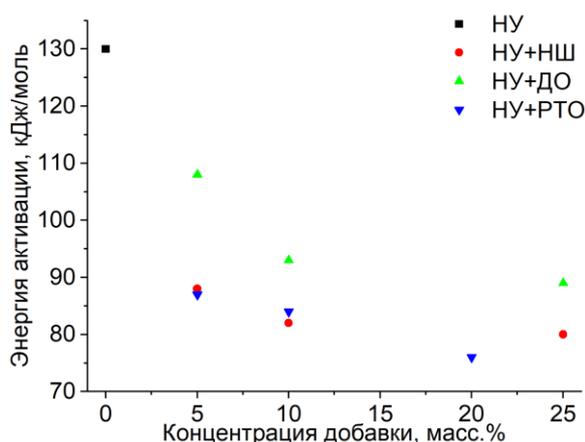


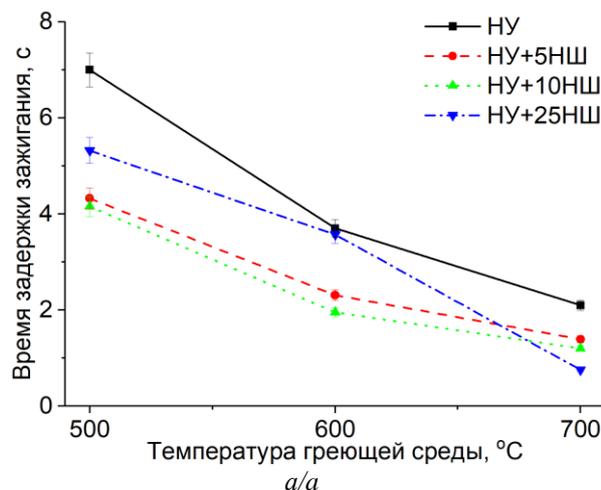
Рис. 3. Зависимость энергии активации окисления смесей низкорекционного угля с пиролизной жидкостью различной концентрации: ■ – низкорекционный уголь; ● – низкорекционный уголь с пиролизной жидкостью НШ; ▲ – низкорекционный уголь с пиролизной жидкостью ДО; ▼ – низкорекционный уголь с пиролизной жидкостью РТО (значения приведены для сравнения на основе данных [9])

Fig. 3. Dependences of oxidation activation energy of mixtures of low reactivity coal with pyrolysis liquid with different concentrations: ■ – low reactivity coal; ● – low reactivity coal with pyrolysis liquid of oil sludge; ▲ – low reactivity coal with pyrolysis liquid of saw dust; ▼ – low reactivity coal with pyrolysis liquid of rubber waste (values are presented using data presented in [9])

Характеристики зажигания исследованных смесей

Зависимости времен задержки зажигания исследованных смесей от температуры греющей среды в диапазоне 500–700 °С представлены на рис. 4.

Времена задержки зажигания нелинейно снижались с увеличением температуры греющей среды от 500 до 700 °С для всех исследованных образцов: от



~7 секунд до ~3 секунд для низкорекционного угля и от ~4–6 секунд до ~0,8 секунд при 700 °С. Добавка пиролизной жидкости приводила к снижению времени задержки зажигания относительно исходного образца низкорекционного угля – до 40 % при температуре 500 °С и до 65 % при 700 °С. При этом если при 700 °С с ростом концентрации добавок пиролизной жидкости наблюдалось снижение времени задержки зажигания, то при 500 и 600 °С времена задержки зажигания для образцов с 25 мас. % добавки были выше, чем для составов с 5 и 10 мас. % добавкой. Полученные результаты схожи с данными, представленными в [9], и могут быть объяснены эндотермическим эффектом десорбции компонент пиролизных жидкостей, возникающих в объеме образца низкорекционного угля, и горением легколетучих компонент в удалении от него при 500 °С, что приводит к менее интенсивному нагреву твердой части топлива. В случае меньшей массы добавки или более высокой температуры десорбция пиролизной жидкости происходит быстрее и газообразные продукты горят вблизи низкорекционного угля, что способствует более быстрому зажиганию образца в целом. Неаддитивное поведение различных составов свидетельствует о различном вкладе эндотермического теплового эффекта десорбции пиролизной жидкости и экзотермического эффекта её горения при различных температурах греющей среды, составе и концентрации добавки.

Добавка пиролизной жидкости нефтешлама привела к более существенному снижению времени задержки зажигания, что подтверждает сделанное ранее заключение о её более высокой реакционной способности, а также находится в хорошем согласии с данными кинетического анализа. При температуре 500 °С минимальные времена задержки зажигания ~4 с наблюдались для составов с 10 мас. % добавки пиролизной жидкости нефтешлама и древесных опилок, при температуре 700 °С – для составов с 25 мас. % добавки и составляли ~0,8 с.

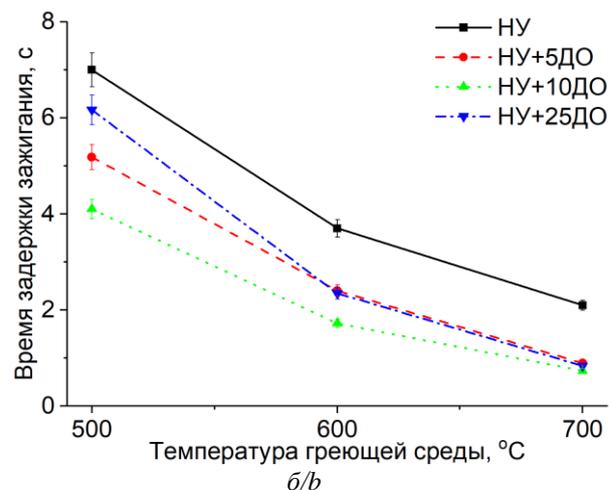


Рис. 4. Зависимость времени задержки зажигания смесей низкорекционного угля с пиролизной жидкостью переработки нефтешламов (а) и древесных опилок (б) от температуры греющей среды

Fig. 4. Dependences of ignition delay times for mixtures of low reactivity coal with pyrolysis liquid from oil sludge (a) and sawdust (b) on heating medium temperature

Закономерности загорания исследованных смесей

В [9, 27] была выдвинута гипотеза о независимости реагирования компонент смеси топлива. В таком случае ключевыми характеристиками смесевых топлив являются теплотворная способность и реакционная способность. Реакционная способность топлив в данном случае оценивалась по величине энергии активации реакции окисления. Низшая теплота сгорания смесевых топлив рассчитывалась исходя из предположения об аддитивности данного параметра по формуле:

$$Q_{см} = \frac{x}{100} \cdot Q_{пж} + \frac{(100-x)}{100} \cdot Q_{антр},$$

где x – концентрация пиролизной жидкости в смеси, мас. %; $Q_{пж}/Q_{антр}$ – низшая теплота сгорания пиролизной жидкости/низкорреакционного угля, МДж/кг.

Полученные зависимости времени задержки загорания от низшей теплоты сгорания топливной смеси и энергии активации её окисления представлены на рис. 5.

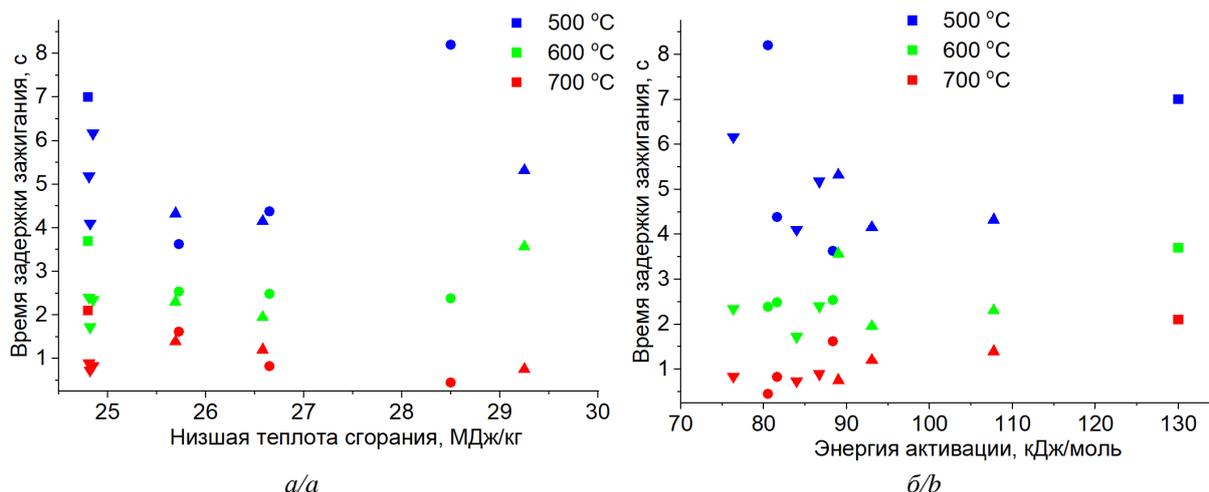


Рис. 5. Зависимость времени задержки загорания смесей низкорреакционного угля с пиролизной жидкостью от низшей теплоты сгорания (а) и энергии активации (б): ■ – низкорреакционный уголь, ● – низкорреакционный уголь с пиролизной жидкостью РТО [9], ▲ – низкорреакционный уголь с пиролизной жидкостью НШ, ▼ – низкорреакционный уголь с пиролизной жидкостью НШ; синий – при 500 °С, зеленый – при 600 °С, красный – при 700 °С

Fig. 5. Dependences of ignition delay times for mixtures of low reactivity coal with pyrolysis liquid on lower calorific value (a) and activation energy (b): ■ – low reactivity coal, ● – low reactivity coal with pyrolysis liquid of rubber waste [9], ▲ – low reactivity coal with pyrolysis liquid of oil sludge, ▼ – low reactivity coal with pyrolysis liquid of sawdust; blue – at 500 °С, green – at 600 °С, red – at 700 °С

В явном виде очевидная зависимость между теплотой сгорания полученных топливных смесей и временем задержки их загорания не наблюдается. Для температур греющей среды 500 и 600 °С положение экспериментальных точек носит, очевидно, случайный характер, в то время как при 700 °С наблюдается тенденция к снижению времен задержки загорания с ростом низшей теплоты сгорания. При данной температуре очевидным исключением являются точки, соответствующие пиролизной жидкости древесных опилок, находящиеся в левой нижней части графика. Это вызвано низкой теплотой сгорания данной пиролизной жидкости, которая практически идентична теплоте сгорания низкорреакционного угля.

Зависимость времен задержки загорания исследованных смесей от энергии активации носит несколько более явный характер. Видно, что с увеличением энергии активации наблюдается пропорциональный рост времени задержки загорания для результатов, полученных при 600 и 700 °С, в то время как при 500 °С очевидного вида зависимость не наблюдается. При 700 °С данная зависимость носила более очевидный характер, чем при 600 °С. Это может быть связано с меньшим вкладом химических реакций окисле-

ния и большим вкладом процессов теплопереноса в процесс загорания смесей при низкой температуре.

Удовлетворительная точность аппроксимации (значения коэффициента детерминации R^2 более 0,4) была получена только для зависимостей времени задержки загорания от низшей теплоты сгорания при 700 °С (при исключении данных для смеси низкорреакционного угля с пиролизной жидкостью древесных опилок), а также для зависимостей времени задержки загорания от энергии активации при 600 и 700 °С. Вид данных аппроксимационных зависимостей (вместе со значениями коэффициента детерминации R^2) представлен ниже:

$$t_{33}^{700} = -0,311 \cdot Q_{см} + 9,511, R^2 = 0,77;$$

$$t_{33}^{600} = 0,0207 \cdot E_a + 0,507, R^2 = 0,48;$$

$$t_{33}^{700} = 0,0286 \cdot E_a - 1,531, R^2 = 0,75,$$

где $t_{33}^{600}/t_{33}^{700}$ – время задержки загорания при температуре греющей среды 600/700 °С, с; $Q_{см}$ – низшая теплота сгорания смесевое топлива, МДж/кг; E_a – энергия активации реакции окисления, кДж/моль.

Полученная зависимость времени задержки загорания от низшей теплоты сгорания при 700 °С имеет удовлетворительную точность ($R^2 > 0,7$) и позволяет осуществлять относительно простую предиктивную оценку параметров загорания. К недостатку данной зависимости следует отнести её ограниченность – данная зависимость была получена применительно к пиролизным жидкостям нефтешлама и резинотехнических отходов, имеющих высокую теплоту сгорания (42,6 и 43,3 МДж/кг, соответственно). Это косвенно подтверждает независимый характер действия компонента рассмотренной топливной смеси при 700 °С.

Для оценки влияния пиролизной жидкости древесных опилок с низкой теплотой сгорания данная зависимость не может быть применена. Зависимости времен задержки загорания от энергии активации соответствующей реакции носили более универсальный характер, т. к. позволяли предсказать параметры смесей низкорекционного угля со всеми пиролизными маслами. Это позволяет сделать вывод о большем вкладе реакций окисления низкорекционного угля в процесс загорания. При этом, поскольку зависимость при 700 °С имела более высокое значение R^2 , чем при 600 °С, можно сделать вывод о более значительном вкладе гетерогенных реакций окисления в процесс загорания.

Заключение

Определены характеристики загорания смесевых топлив на основе смесей низкорекционного угля с пиролизной жидкостью переработки нефтешламов и древесных опилок. Были определены теплотехнические характеристики данных веществ, исследованы процессы окисления в условиях термогравиметрического анализатора и характеристики загорания в условиях экспериментального стенда для топливных смесей с различной концентрацией пиролизной жидкости в диапазоне от 0 до 25 мас. %.

Установлено, что добавка пиролизной жидкости не привела к значительному изменению температурных диапазонов отдельных стадий процессов окисления, при этом изменения скоростей реакции были непропорциональны концентрации добавки, что свидетельствует о наличии взаимодействия между твердыми и жидкими компонентами смесей. Наибольшее снижение достигалось при 10 мас. % добавки пиролизной жидкости для всех исследованных составов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Spencer D. Statistical review of world energy. 2022. URL: <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html> (дата обращения 01.11.2022).
2. Технологические решения по утилизации жидких продуктов медленного пиролиза древесной биомассы / К.В. Слюсарский, К.Б. Ларионов, Е.Н. Ивашкина, А.С. Заворин, В.Е. Губин // Известия томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2021. – Т. 332. – № 12. – С. 173–188.
3. Biomass pyrolysis technologies for value-added products: a state-of-the-art review / A.N. Amenaghawon, C.L. Anyalewechi, C.O. Okieimen, H.S. Kusuma // Environment, Development and Sustainability. – 2023. – V. 23. – P. 14324–14378.
4. World's largest biofuel and pellet plants - geographic distribution, capacity share, and feedstock supply / K. Kuparinen, J. Heinimö,

Наиболее значительные результаты достигались при использовании добавки пиролизной жидкости переработки нефтешламов

Аналогичные результаты были получены в отношении характеристик загорания исследованных составов: добавки пиролизной жидкости переработки нефтешлама и древесных опилок в количестве 5, 10 и 25 мас. % позволили снизить времена задержки загорания до 35 и 65 % при температурах греющей среды 500 и 700 °С, соответственно. Установлено, что наибольшее снижение при температурах 500 и 600 °С достигается при 10 мас. % добавки, в то время как при 700 °С максимальное снижение было зафиксировано при максимальной концентрации пиролизной жидкости в образце. Более значительное снижение времени задержки загорания в среднем также достигалось при использовании пиролизной жидкости нефтешлама.

Были проанализированы зависимости времен задержки загорания смесей низкорекционного угля с пиролизной жидкостью различного происхождения и концентрации от низшей теплоты сгорания и энергии активации окисления. Аппроксимационные прямые с удовлетворительным значением коэффициента детерминации $R^2 > 0,4$ были получены только для зависимостей времен задержки загорания от теплоты сгорания образца при 700 °С (исключая данные для пиролизной жидкости древесных опилок с низкой теплотой сгорания), а также от энергии активации окисления при 600 и 700 °С. Это свидетельствует об аддитивном характере взаимодействия низкорекционного угля с пиролизной жидкостью при высоких температурах, в то время как при более низких температурах определяющими являются параметры её десорбции и теплообмена.

Полученные данные могут быть использованы для более эффективного сжигания пиролизной жидкости в составе смеси с низкорекционным углем на объектах пиролизной переработки различных материалов, а также для разработки соответствующих горелочных устройств, котлоагрегатов и соответствующих алгоритмов управления для поддержания стабильности горения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента РФ (проект № МК-2563.2022.1.2).

- E. Vakkilainen // Biofuels, Bioproducts and Biorefining. – 2014. – V. 8. – P. 747–754.
5. Теплофизическое обоснование пиролизической переработки возобновляемой биомассы за счет теплоты разложения / А.В. Астафьев, Р.Б. Табакаев, Н.А. Языков, А.С. Заворин // Известия томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2020. – Т. 331. – № 6. – С. 7–18.
6. Modification of bitumen binder by the liquid products of wood fast pyrolysis / S. Zabelkin, G. Bikbulatova, A. Grachev, V. Bashkurov, S. Burenkov, A. Makarov // Road Materials and Pavement Design. – 2019. – V. 20. – P. 1182–1200.
7. Ma Y., Gong X., Wang C. Research progress in wood adhesives // Chemistry and Industry of Forest Products. – 2020. – V. 40. – P. 1–15.
8. Preliminary study on fungicide and sorption effects of fast pyrolysis liquids used as wood preservative / D. Meier,

- B. Andersons, I. Irbe, J. Chirkova, O. Faix // Progress in Thermochemical Biomass Conversion. – 2008. – P. 1550–1563.
9. Activation of low reactivity coal combustion using pyrolysis oil from thermal conversion of waste car tires / K.B. Larionov, K.V. Slyusarskiy, S.A. Tsibulskiy, A.Z. Kaltaev, N.I. Berezikov, A.S. Gorshkov, S. V. Lavrinenko, V.E. Gubin // ACS Omega. – 2021. – V. 6. – P. 19731–19739.
10. Makarevich Y., Papin A., Domru E. Use of solid carbon residue of tire pyrolysis as an adsorbent for organic substances removal from water // E3S Web of Conferences. – 2019. – V. 105. – P. 02027.1-6.
11. Heating rate and temperature effects on pyrolysis products from live wildland fuels / M.S. Safdari, E. Amini, D.R. Weise, T.H. Fletcher // Fuel. – 2019. – V. 242. – P. 295–304.
12. Thermochemical conversion of municipal solid waste into energy and hydrogen: a review / R. Nandhini, D. Berslin, B. Sivaprakash, N. Rajamohan, D.-V.N. Vo // Environmental Chemistry Letters. – 2022. – V. 20. – P. 1645–1669.
13. Потенциальные пути применения продуктов термического разложения отходов элеватора / Г.П. Бикбулатова, А.П. Валеева, А.М. Сабирзянова, С.А. Забелкин // Молодежь и наука: шаг к успеху. – Курск: Юго-западный государственный университет, 2021. – С. 69–72.
14. Seljak T., Širok B., Katrašnik T. Advanced fuels for gas turbines: Fuel system corrosion, hot path deposit formation and emissions // Energy Conversion and Management. – 2016. – V. 125. – P. 40–50.
15. ASTM- D7544-12. Standard Specification for Pyrolysis Liquid Biofuel. – ASTM, 2017. – 5 p.
16. Norms, standards, and legislation for fast pyrolysis bio-oils from lignocellulosic biomass / A. Oasmaa, B. Van De Beld, P. Saari, D.C. Elliott, Y. Solantausta // Energy and Fuels. – 2015. – V. 29. – P. 2471–2484.
17. Biomass pyrolysis technologies for value-added products: a state-of-the-art review / A.N. Amenaghawon, C.L. Anyalewechi, C.O. Okieimen, H.S. Kusuma // Environment, Development and Sustainability. – 2021. – V. 23. – P. 14324–14378.
18. The mixtures of bio-oil derived from different biomass and coal/char as biofuels: Combustion characteristics / P. Feng, X. Li, J. Wang, J. Li, H. Wang, L. He // Energy. – 2021. – V. 224. – P. 120–132.
19. Process for producing coke product: Patent 1350494 USA. Fil. 26.01.1971; Publ. 18.04.1974.
20. On the self-heating behavior of upgraded biochar pellets blended with pyrolysis oil: Effects of process parameters / L. Riva, A. Cardarelli, G.J. Andersen, T.V. Буо, M. Barbanera, P. Bartocci, F. Fantozzi, H.K. Nielsen // Fuel. – 2020. – V. 278. – P. 118395.1-11.
21. Energy recycling of pyrolysis water as a part of coal-water fuel / K.B. Larionov, D.V. Gvozdyakov, A.V. Zenkov, A.Z. Kaltaev, A.A. Ulko, V.E. Gubin // International Journal of Energy Research. – 2021. – V. 45. – P. 14895–14909.
22. Composition of a gas and ash mixture formed during the pyrolysis and combustion of coal-water slurries containing petrochemicals / V.V. Dorokhov, G.V. Kuznetsov, G.S. Nyashina, P.A. Strizhak // Environmental Pollution. – 2021. – V. 285. – P. 117390.1-14.
23. Nyashina G.S., Kuznetsov G.V., Strizhak P.A. Effects of plant additives on the concentration of sulfur and nitrogen oxides in the combustion products of coal-water slurries containing petrochemicals // Environmental Pollution. – 2020. – V. 258. – P. 113682.1-10.
24. Combustion dynamics of droplets of aqueous slurries based on coal slime and waste oil / K.Y. Vershinina, V. V. Dorokhov, D.S. Romanov, P.A. Strizhak // Journal of the Energy Institute. – 2022. – V. 104. – P. 98–111.
25. Особенности загорания витающих капель органоводоугольных топлив, приготовленных из типичных отходоугле- и нефтепереработки / Т.Р. Валиуллин, К.Ю. Вершинина, Д.О. Глушков, С.А. Шевырѐв // Кокс и химия. – 2017. – Т. 60. – № 5. – С. 40–48.
26. Impregnation of different coals and biomass with rapeseed oil for intensifying their ignition in a heated air stream during oil-free boiler start-up / D.V. Feoktistov, D.O. Glushkov, A.E. Nurpeis, E.G. Orlova, A.S. Samoilo, A.M. Zhizhaev, A.V. Zhuikov // Fuel Processing Technology. – 2022. – V. 236. – P. 107422.1-19.
27. Mathematical model simulating the ignition of a droplet of coal water slurry containing petrochemicals / D.O. Glushkov, G.V. Kuznetsov, P.A. Strizhak, S.V. Syrodoy // Energy. – 2018. – V. 150. – P. 262–275.
28. Intensification of ignition and combustion processes of low-reaction solid fuels by liquid hydrocarbons / N.I. Berezikov, A.S. Gorshkov, A. V. Zenkov, K.B. Larionov // AIP Conference Proceedings. – 2021. – V. 2422. – P. 030001.1-5.
29. Coats A.W., Redfern J.P. Kinetic parameters from thermogravimetric data // Nature. – 1964. – V. 201. – P. 68–69.
30. Conditions and characteristics of mixed fuel granules ignition based on coal and finely dispersed wood / G.V. Kuznetsov, S.A. Yankovsky, A.A. Tolokolnikov, A.V. Zenkov, I.V. // Energy. – 2020. – V. 194. – P. 116896.1-9.

Поступила 02.11.2022 г.

Прошла рецензирование 22.11.2022 г.

Информация об авторах

Слюсарский К.В., кандидат физико-математических наук, доцент научно-образовательный центр И.Н. Бутакова Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Ларионов К.Б., кандидат технических наук, заведующий лабораторией Кузбасского государственного технического университета имени Т.Ф. Горбачева.

Асильбеков А., инженер организационного отдела Инженерной школы энергетики Томского политехнического университета.

Шуатаев М.К., студент научно-образовательный центр И.Н. Бутакова Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета.

UDC 620.92

STUDY ON OXIDATION AND IGNITION OF MIXTURES OF PYROLYSIS LIQUIDS WITH LOW-REACTIVITY COAL

Konstantin V. Slyusarsky¹,
slyuskonst@gmail.com

Kirill B. Larionov²,
laryk070@gmail.com

Askar Asilbekov¹,
aka2@tpu.ru

Merlan K. Shuataev¹,
mks11@tpu.ru

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

² T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University,
28, Vesennaya street, Kemerovo, 650000, Russia.

The relevance of the work is determined by a wide interest in the technologies of pyrolysis of waste of various origin and the need to increase their effectiveness. Since pyrolysis liquid is an obligatory product of pyrolysis with yield up to 70 % of the mass of the raw material, its combustion is one of the essential conditions for maintaining the energy sufficiency of almost any technology. Problems with direct burning of such liquid are associated, majorly, with the instability of its properties and low calorific value. Its combustion in the mixture with traditional solid fuel allows leveling these shortcomings, which determines interest in the study on abovementioned processes.

Purpose: determining the parameters of ignition and combustion of low reactivity coal mixtures with two different samples of pyrolysis liquids obtained at industrial pyrolysis enterprises, which use oil sludge and wood sawdust, as well as the identification of the relationships between the ignition parameters and the characteristics of fuel mixtures.

Methods. Study on the properties of the component of used fuels was carried out using standard techniques. The oxidation parameters were determined by thermogravimetric analysis, and the data obtained were processed by the Coats–Redfern method. The characteristics of the ignition and combustion of fuel mixtures were determined using the experimental setup of fuel ignition in conditions similar to industrial equipment.

Results. The properties of the studied low reactivity coal and two samples of pyrolysis liquid were determined, in particular, the values of the lower calorific value, ash content, as well as their elemental composition were determined. In the conditions of thermal analysis, the characteristics of the oxidation of the mixtures of low reactivity coal with pyrolysis liquids with a concentration of the latter equal to 5, 10 and 25 wt. % were investigated. It was established that the additive of pyrolysis oil did not lead to a significant change in the temperature ranges of the individual stages of the low reactivity coal oxidation, while the promotional effect of the additive was found, which consisted in a disproportionate reduction in the reaction rate compared to the composition of the fuel mixture. This conclusion was confirmed by a decrease in the value of activation energy for low reactivity coal as part of a mixture with pyrolysis oil. The addition of pyrolysis liquid also led to a decrease in the ignition delay time up to 65 %, while the maximum effect was achieved at 10 wt. % of the additive at 500 and 600 °C, and at 25 wt. % at 700 °C. A linear dependence of the ignition delay time on the lower calorific value was observed at 700 °C for mixtures of low reactivity coal with pyrolysis liquid from oil sludge and rubber waste. A similar relationship was observed between the activation energy for the mixture and the ignition delay time at 600 and 700 °C for all considered pyrolysis liquids.

Key words:

Pyrolysis, pyrolysis liquid, ignition, combustion, activation energy, lower calorific value.

The study was realized with financial support of Grant of the President of the Russian Federation (project no. MK-2563.2022.1.2).

REFERENCES

1. *Statistical review of world energy*. 2022. Available at: <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html> (accessed 1 November 2022).
2. Slyusarsky K.V., Larionov K.B., Ivashkina E.N., Zavorin A.S., Gubin V.E. Technological solutions for utilization of liquid products of slow wood biomass pyrolysis. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2021, vol. 332, no. 12, pp. 173–188. In Rus.
3. Amenaghawon A.N., Anyalewechi C.L., Okieimen C.O., Kusuma H.S. Biomass pyrolysis technologies for value-added products: a state-of-the-art review. *Environment, Development and Sustainability*, 2021, vol. 23, pp. 14324–14378.
4. Kuparinen K., Heinimö J., Vakkilainen E. World's largest biofuel and pellet plants – geographic distribution, capacity share, and feedstock supply. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2014, vol. 8, pp. 747–754.
5. Astafev A.V., Tabakaev R.B., Yazykov N.A., Zavorin A.S. Thermophysical substantiation of renewable biomass pyrolytic processing due to heat decomposition. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2020, vol. 331, pp. 7–18. In Rus.
6. Zabelkin S., Bikbulatova G., Grachev A., Bashkirov V., Burenkov S., Makarov A. Modification of bitumen binder by the liquid products of wood fast pyrolysis. *Road Materials and Pavement Design*, 2019, vol. 20, pp. 1182–1200.
7. Ma Y., Gong X., Wang C. Research Progress in Wood Adhesives. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 2020, vol. 40, pp. 1–15.
8. Mazedo B. Fungicidal value of wood tar from pyrolysis of treated wood. *Waste management*, 2007, vol. 27, pp. 461–465.

9. Larionov K.B., Slyusarskiy K. V., Tsibulskiy S.A., Kaltaev A.Z., Berezikov N.I., Gorshkov A.S., Lavrinenko S. V., Gubin V.E. Activation of Low reactivity coal Combustion Using Pyrolysis Oil from Thermal Conversion of Waste Car Tires. *ACS Omega*, 2021, vol. 6, pp. 19731–19739. In Rus.
10. Makarevich Y., Papin A., Domru E. Use of solid carbon residue of tire pyrolysis as an adsorbent for organic substances removal from water. *E3S Web Conference*, 2019, vol. 105, pp. 02027.1-6.
11. Safdari M.S., Amini E., Weise D.R., Fletcher T.H. Heating rate and temperature effects on pyrolysis products from live wildland fuels. *Fuel*, 2019, vol. 242, pp. 295–304.
12. Nandhini R., Berslin D., Sivaprakash B., Rajamohan N., Vo D.-V.N. Thermochemical conversion of municipal solid waste into energy and hydrogen: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 2022, vol. 20, pp. 1645–1669.
13. Bikbulatova G.R., Valeeva A.R., Sabirzyanova A.M., Zabelkin S.S. Potentsialnye pyti primeneniya produktov termicheskogo razlozheniya otkhodov elevatora [Potential ways of application of products of thermal decomposition of elevator waste]. *Molodezh i nauka: shag k uspekhu* [Youth and science: step to success]. Kirs, South-West university Publ., 2021. 69–72.
14. Seljak T., Širok B., Katrašnik T. Advanced fuels for gas turbines: Fuel system corrosion, hot path deposit formation and emissions. *Energy Conversion Management*, 2016, vol. 125, pp. 40–50.
15. ASTM-D7544-12 *Standard Specification for Pyrolysis Liquid Bio-fuel*; 2017. 5 p.
16. Oasmaa A., Van De Beld B., Saari P., Elliott D.C., Solantausta Y. Norms, standards, and legislation for fast pyrolysis bio-oils from lignocellulosic biomass. *Energy and Fuels*, 2015, vol. 29, pp. 2471–2484.
17. Amenaghawon A.N., Anyalewechi C.L., Okieimen C.O., Kusuma H.S. Biomass pyrolysis technologies for value-added products: a state-of-the-art review. *Environment, Development and Sustainability*, 2021, vol. 23, pp. 14324–14378.
18. Feng P., Li X., Wang J., Li J., Wang H., He L. The mixtures of bio-oil derived from different biomass and coal/char as biofuels: Combustion characteristics. *Energy*, 2021, vol. 224, pp. 120–132.
19. Pullman Inc. *Process for producing coke product*. Cox. Patent 1350494 USA, 1974.
20. Riva L., Cardarelli A., Andersen G.J., Buø T.V., Barbanera M., Bartocci P., Fantozzi F., Nielsen H.K. On the self-heating behavior of upgraded biochar pellets blended with pyrolysis oil: Effects of process parameters. *Fuel*, 2020, vol. 278, pp. 118395.1-11.
21. Larionov K.B., Gvozdyakov D.V., Zenkov A.V., Kaltaev A.Z., Ulko A.A., Gubin V.E. Energy recycling of pyrolysis water as a part of coal-water fuel. *International Journal of Energy Research*, 2021, vol. 45, pp. 14895–14909.
22. Dorokhov V.V., Kuznetsov G.V., Nyashina G.S., Strizhak P.A. Composition of a gas and ash mixture formed during the pyrolysis and combustion of coal-water slurries containing petrochemicals. *Environmental Pollution*, 2021, vol. 285, pp. 117390.1-14.
23. Nyashina G.S., Kuznetsov G.V., Strizhak P.A. Effects of plant additives on the concentration of sulfur and nitrogen oxides in the combustion products of coal-water slurries containing petrochemicals. *Environmental Pollution*, 2020, vol. 258, pp. 113682.1-10.
24. Vershinina K.Y., Dorokhov V. V., Romanov D.S., Strizhak P.A. Combustion dynamics of droplets of aqueous slurries based on coal slime and waste oil. *Journal of the Energy Institute*, 2022, vol. 104, pp. 98–111.
25. Valiullin T.R., Vershinina K.Yu., Glushkov D.O., Shevyrev S.A. Droplet ignition of coal-water slurries prepared from typical coal- and oil-processing wastes. *Coke and Chemistry*, 2017, vol. 60, pp. 40–48. In Rus.
26. Feoktistov D.V., Glushkov D.O., Nurpeiis A.E., Orlova E.G., Samoilo A.S., Zhizhaev A.M., Zhuikov A.V. Impregnation of different coals and biomass with rapeseed oil for intensifying their ignition in a heated air stream during oil-free boiler start-up. *Fuel Processing Technology*, 2022, vol. 236, pp. 107422.1-19.
27. Glushkov D.O., Kuznetsov G.V., Strizhak P.A., Syrodoy S.V. Mathematical model simulating the ignition of a droplet of coal water slurry containing petrochemicals. *Energy*, 2018, vol. 150, pp. 262–275.
28. Berezikov N.I., Gorshkov A.S., Zenkov A.V., Larionov K.B. Intensification of ignition and combustion processes of low-reaction solid fuels by liquid hydrocarbons. *AIP Conference Proceedings*, 2021, vol. 2422, pp. 030001.1-5.
29. Coats A.W., Redfern J.P. Kinetic parameters from thermogravimetric data. *Nature*, 1964, vol. 201, pp. 68–69.
30. Kuznetsov G.V., Yankovsky S.A., Tolokolnikov A.A., Zenkov A.V., Cherednik I.V. Conditions and characteristics of mixed fuel granules ignition based on coal and finely dispersed wood. *Energy*, 2020, vol. 194, pp. 116896.1-9.

Received: 2 November 2022.

Reviewed: 22 November 2022.

Information about the authors

Konstantin V. Slyusarsky, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Kirill B. Larionov, Cand. Sc., head of the laboratory, T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University.

Askar Asilbekov, engineer, National Research Tomsk Polytechnic University.

Merlan K. Shuataev, student, National Research Tomsk Polytechnic University.

УДК 553.064.32(553.311.2)

ЭЛЕМЕНТЫ-ПРИМЕСИ В МАГНЕТИТЕ КАК ИНДИКАТОРЫ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ЖЕЛЕЗНЫХ РУД МЕСТОРОЖДЕНИЯ АКТАШ, ЗАПАДНЫЙ КАРАМАЗАР, ТАДЖИКИСТАН

Ятимов Умед Абдурозикович¹,
umed1990@list.ru

Масленников Валерий Владимирович¹,
mas@mineralogy.ru

Аюпова Нурия Радитовна¹,
ayupova@mineralogy.ru

Артемьев Дмитрий Александрович¹,
artemyev@mineralogy.ru

¹ Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН,
Россия, 456317, г. Миасс, Ильменский заповедник.

Актуальность. В последние годы, благодаря появлению масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и лазерной абляцией, возрос интерес к изучению состава магнетита как индикатора условий формирования железорудных месторождений. Применение масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и лазерной абляцией для изучения магнетита особенно актуально в Западном Карамазаре, где сохранились магнетитовые месторождения, несущие полиметаллическую минерализацию. Несмотря на то, что стадийность магнетитовых месторождений изучалась многими исследователями, предложенные модели их формирования остаются до сих пор дискуссионными. Для решения этой проблемы нами изучены текстурно-структурные особенности магнетитовых руд и состав элементов-примесей (на 32 элемента) выделенных разновидностей магнетита.

Цель: получить новые минералого-геохимические данные по разновидностям магнетита для развития модели эволюции железных руд акташского типа.

Объектами исследования являются восемь разновидностей магнетита сульфидно-магнетитовых рудных тел месторождения Акташ Кансайского рудного поля Западного Карамазара, расположенного в северной части Республики Таджикистан.

Методы. Минеральный состав руд изучен в шлифах с помощью оптического микроскопа Olympus BX51 с цифровой фотокамерой Olympus DP12. Диагностика минералов проводилась на растровом электронном микроскопе Tescan Vega 3 sbu (Институт минералогии ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН). Содержания элементов-примесей в магнетите определялись методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и лазерной абляцией на масс-спектрометре Agilent 7700x с программным комплексом MassHunter и лазерным пробоотборником New Wave Research UP-213 (ИМин ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН). Для градуировки и расчета использовались международные стандарты: стекла USGS NIST-610 и USGS GSD-1g. Расчёт проводился в программе lalite с использованием ⁵⁶Fe в качестве внутреннего стандарта.

Результаты. На месторождении Акташ магнетит представлен следующими морфогенетическими разновидностями: обломковидные (Mt-1h), дендритовидные (Mt-1d), нитчатые (волокнистые) (Mt-1f), радиально-лучистые (Mt-1r) и колломорфно-почковидные (Mt-1c) агрегаты магнетита-1, зональные субгедральные зерна магнетита-2 (Mt-2s), удлиненные пластинчатые кристаллы магнетита-3 («мушкетовит», Mt-3m) и незональные эвгедральные метакристаллы магнетита-4 (Mt-4e). Предполагается, что разновидности магнетита-1 образовались на стадиях гальмиролиза и диагенеза известковистых вулканогенно-осадочных отложений в зонах газовых просачиваний и бактериального хемосинтеза. Обломковидная и колломорфно-почковидная разновидности магнетита образовались по гиалокластам, дендритовидные, нитчатые и радиально-лучистые – по биоморфным структурам. Реликтовые включения алюмосиликатов и акцессорных минералов в апогиалокластическом магнетите (Mt-1h) фиксируются по повышенным содержаниям Mg, Ti, Al, Zr, Cr и V относительно таковых в бактериоморфном магнетите (Mt-1d, 1f, 1r) при близких количествах As. Для раннедиагенетических разновидностей магнетита-1 (Mt-1d, 1f, 1c, 1r) характерны повышенные содержания As, Sb, Mo и W при низких Al, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Zn по сравнению с зональными субгедральными зёрнами магнетита-2s и эвгедральными кристаллами магнетита-4e. В стадию позднего диагенеза ранние агрегаты магнетита-1f, c, r обрасстали зональными кристаллами магнетита-2s. Магнетит-2s характеризуется самыми низкими содержаниями As, Sb, Mo и W. Магнетит-3m, образовавшийся по кристаллам гематита, подобно гематиту, концентрирует W, Zn и Mo. Магнетит-4e, в состав которого изоморфно входят максимальные количества Ti, V, Cr, Mn, Zn, при минимальных содержаниях Mo, свидетельствует об образовании его при высоких температурах.

Ключевые слова:

Элементы-примеси, магнетит, скарны, месторождение Акташ, Западный Карамазар.

Введение

Магнетит присутствует как в метаморфизованных, так и в неметаморфизованных рудных месторождениях и осадочных породах [1–8]. Химический состав магнетита детально исследован на многих железорудных месторождениях [6, 9–15]. Считается, что изоморфные элементы-примеси в магнетите, такие

как Al, Ti, V, Ca, Mn и Mg, могут использоваться в качестве индикаторов условий формирования железорудных месторождений [2, 3, 11, 12, 16]. Однако модели формирования железорудных месторождений все еще остаются дискуссионными. Применительно к одним и тем же месторождениям предлагаются магматические, гидротермально-метасоматические, гид-

ротермально-осадочные и гальмиролитические модели [17]. Параллельно с развитием первых трёх моделей появляется все больше данных в пользу гальмиролиза как основного фактора железнанакопления в осадочно-вулканогенных бассейнах [1, 18–22].

В Кармазаре железорудные залежи локализованы в пределах западной части Кураминской фациально-структурной зоны [23–25]. Среди них интересным объектом для создания минералого-геохимической модели железнанакопления являются сульфидно-магнетитовые залежи полиметаллического месторождения Акташ, где обнаружены многочисленные разновидности магнетита [26]. Однако типохимизм и последовательность образования морфогенетических разновидностей магнетита на этом месторождении до сих пор не определены. Для восполнения этого пробела нами изучены взаимоотношения минералов сульфидно-магнетитовых руд, выделены восемь морфогенетических разновидностей магнетита, последовательность их формирования, для каждой разновидности определены содержания элементов-примесей методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и лазерной абляцией (ЛА-ИСП-МС).

Геологическое строение месторождения

Месторождение Акташ расположено в восточной части Кансайского рудного поля на участке, ограниченном с юга Южно-Окурдаванским разломом (Аль-

пийский надвиг), с запада, севера и востока – интрузивами гранитоидов Чокадамбулакского массива, прорвавшими карбонатные и эффузивно-осадочные толщи [25]. Интрузивные породы представлены гранодиоритами и гранодиорит-порфирами, диоритами и долеритами, образующими дайкообразные и штокообразные тела. На контакте с интрузивами эффузивно-осадочные породы андезитового и андезитацититового составов преобразованы в полосчатые скарны. Лишь на отдельных участках сохраняются реликтовые блоки эффузивов (Чокадамбулакское месторождение) [27].

В геологическом строении месторождения Акташ принимают участие карбонатные породы верхнего девона – нижнего карбона, интрузивные породы и полосчатые скарны, вероятно, так же как и на Чокадамбулакском месторождении, образовавшиеся по слоистым вулканогенно-осадочным породам (рис. 1, а) [25, 27, 28]. Карбонатные породы сложены известняками, доломитами и их смешанными разновидностями. На удалении от интрузивов в верхней части карбонатной толщи хребта Окуртау, к которой приурочено месторождение, отмечены первые признаки проявления вулканической деятельности [29]. Наблюдается переслаивание известняков, вулканокластитов андезитового и андезитацититового состава, песчаников, алевролитов и кремнистых пород [28].

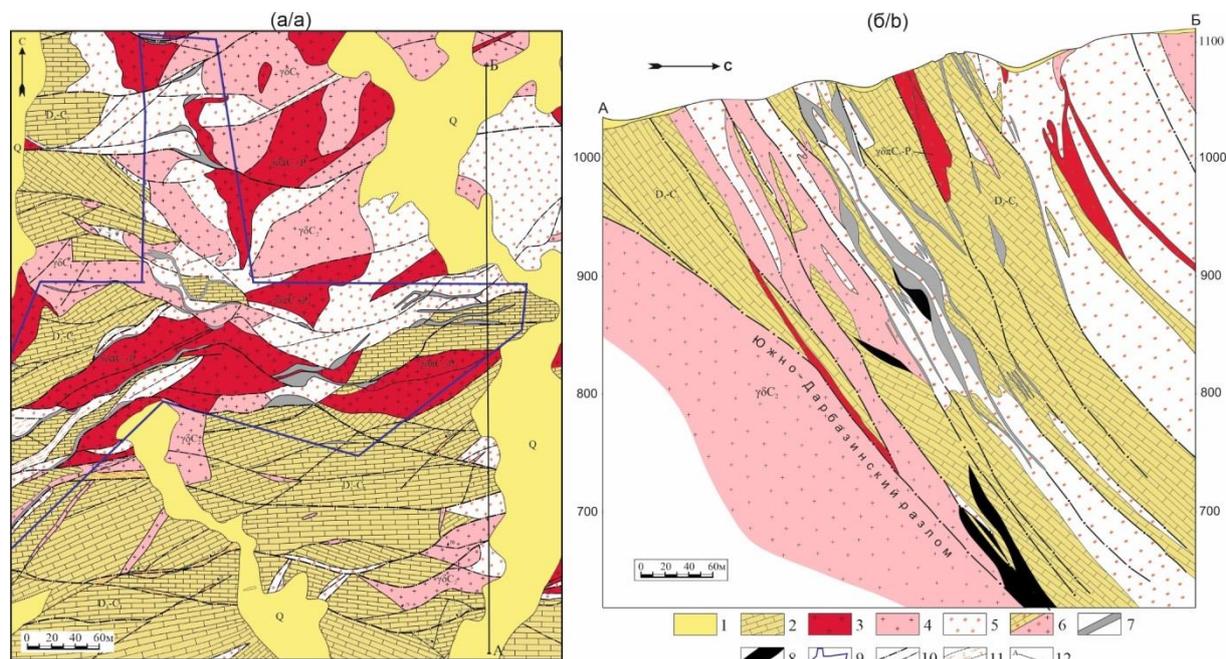


Рис. 1. Геологическая карта месторождения Акташ (а) и разрез по линии А–Б (б), с упрощениями по [30]: 1 – четвертичные отложения; 2 – верхнедевонские-нижнекарбонные карбонатные породы; 3 – верхнекарбонно-нижнепермский вулканоплутонический комплекс (гранодиориты, граниты, диориты); 4 – гранодиориты среднего карбона; 5 – скарны нерасчлененные; 6 – скарнированные породы (а – по известнякам, б – по интрузивам); 7 – полиметаллические рудные тела; 8 – магнетитовые рудные тела; 9 – контур рудной зоны; 10 – разрывные нарушения; 11 – зоны дробления; 12 – линия геологического разреза

Fig. 1. Geological map of Aktash deposit (a) and A–B section (b) [30], simplified: 1 – Quaternary sediments; 2 – Upper Devonian–Lower Carboniferous carbonate rocks; 3 – Upper Carboniferous–Lower Permian volcanoplutonic complex (granodiorites, granites, diorites); 4 – Middle Carboniferous granodiorites; 5 – undissected skarns; 6 – skarn rocks: (a) limestones, (b) intrusives; 7 – polymetallic orebodies; 8 – magnetite orebodies; 9 – contour of ore zone; 10 – faults; 11 – crush zones; 12 – line of geological section

Несколько небольших линзообразных и пластообразных магнетитовых тел залегают как в скарнах вблизи контактов с интрузивами, так и на удалении, среди мраморизованных известняков (рис. 1, б) [30]. Главное сульфидно-магнетитовое тело, падающее под углом 50–60°, начиная с глубины 400 м, не перебурено.

Полосчатые магнетитовые руды перемежаются с полосчатыми скарнами и мраморизованными известняками.

Главными минералами скарнов являются пироксены ряда диопсид–геденбергит, амфиболы ряда актинолит–тремолит, гранаты ряда гроссуляр–андрадит, серпентин, эпидот и кальцит. Руды по минеральному составу подразделены на три типа: сульфидно-магнетитовые, галенит-сфалеритовые и халькопирит-пирротин-пиритовые [25, 26].

Материалы и методы исследования

Полевые работы на месторождении, включающие составление схемы распространения рудных тел в центральной части месторождения и отбор образцов для исследований, проводились в 2018–2021 гг. Всего изучено 40 образцов скарновых пород, магнетитовых и сульфидных руд. Минеральный состав руд изучен в аншлифах под микроскопом Olympus BX51 с цифровой фотокамерой Olympus DP12.

Состав минералов исследован с помощью растрового электронного микроскопа РЭММА-202М, оснащенного энергодисперсионным микроанализатором в Институте минералогии ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН. Количественный анализ проведен с использованием эталонов MINM-25-53 фирм «ASTIMEX Scientific Limited» (стандарт № 01-044) и «Microanalysis Consultants Ltd.» (стандарт № 1362).

Содержания элементов-примесей в магнетите определялись методом ЛА-ИСП-МС на масс-спектрометре Agilent 7700х с программным комплексом MassHunter и лазерным пробоотборником New Wave Research UP-213 (ИМин ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, аналитик Д.А. Артемьев). Параметры лазера: Nd: YAG, длина волны излучения 213 нм, энергия пучка (fluence) 2,5–3,5 Дж/см², частота повторения импульсов 7–10 Hz, диаметр пятна абляции 30–110 мкм, несущий газ – He, скорость потока 0,65 л/мин. Время работы лазера 5 с (преабляция) + 25–30 с (холостой ход) + 50–60 с (время анализа). Время между преабляцией и анализом 15–25 с. Параметры масс-спектрометра: RF Power – 1550 Вт, рабочий газ – Ar, скорость несущего потока 0,95 л/мин, плазмообразующий поток Ar 15 л/мин, охлаждающий поток Ar 0,9 л/мин. Калибровка масс-спектрометра осуществлялась на калибровочных мультиэлементных растворах. Для градуировки и расчета использовались международные стандарты: стекла USGS NIST-610 и USGS GSD-1g. Расчет проводился в программе Iolite с использованием ⁵⁶Fe в качестве внутреннего стандарта.

Результаты

Характеристика сульфидно-магнетитовых руд

Сульфидно-магнетитовые руды слагают крутопадающие линзообразные рудные тела среди полосчатых скарнов серпентин-пироксен-гранатового состава.

Рудные тела прослеживаются по простиранию на 100–200 м, мощность их колеблется от 10 до 35 м.

Для сульфидно-магнетитовых руд характерна полосчатая текстура с чередованием магнетитовых, сульфидных и скарновых полос, согласных с общей слоистостью рудовмещающей толщи известняков (рис. 2, а–в). «Полосы» агрегатов магнетита нередко имеют асимметричное строение: в нижней части «полос» структуры более крупнозернистые, чем в верхней части; верхние границы ровные, нижние со знаками нагрузки. Это позволяет предполагать, что «полосы» первоначально были слоями, возможно, тефротурбидитов. В основании магнетитовых «полос» встречаются дендритовидные (Mt-1d), нитчатые (Mt-1f), радиально-лучистые (Mt-1r) и колломорфно-почковидные (Mt-1c) агрегаты магнетита, а также зональные субгедральные зерна (Mt-2s). Некоторые полосы магнетита сложены обломковидными обособлениями магнетита (рис. 2, б). Асимметрию, которая свидетельствует об исходно донном происхождении, можно определить и в некоторых серпентиновых и пироксеновых «полосках».

Удлиненные пластинчатые кристаллы («мушкетовит») (Mt-3m) и незональные эвгедральные метакристаллы (Mt-4e) магнетита чаще всего встречаются в жилах, пересекающих слои (рис. 2, а).

Выявленные разновидности магнетита различаются как по форме кристаллов, так и по микроструктуре агрегатов (рис. 3, а–з).

Обломковидный магнетит (Mt-1h) представляет собой обособления сгустково-зернистой и пористой структур размерами до 150 мкм в основной массе пироксена (рис. 3, а). В его агрегатах наблюдаются многочисленные включения нерудных минералов. Дендритовидный магнетит (Mt-1d) образует ветвящиеся агрегаты относительно крупного размера (до 500 мкм) в ассоциации с пироксеном и обломковидными агрегатами магнетита-1h (рис. 3, б). Нитчатый (волокнистый) магнетит (Mt-1f) состоит из плотно уложенных параллельных волокон размерами до 300 мкм (рис. 3, в). Вокруг нитчатых агрегатов магнетита часто наблюдается последовательное обрастание колломорфно-почковидным, а затем субгедральным магнетитом. Выделенные разновидности магнетита-1h, 1d, 1f распространены локально в незначительных количествах.

Основную массу магнетитовых руд слагают радиально-лучистый (Mt-1r), колломорфно-почковидный (Mt-1c), зональный субгедральный (Mt-2s), удлиненно-пластинчатый (мушкетовит Mt-3m) и эвгедральный (Mt-4e) магнетит. Радиально-лучистые агрегаты магнетита (Mt-1r) находятся обычно в ассоциации с пироксеном, гранатом и прожилками пироксена (рис. 3, в). Колломорфно-почковидный магнетит (Mt-1c) образует небольшие округлые зерна, ядра которых состоят из тонкозернистого магнетита (рис. 3, д). Размер его отдельных зерен доходит до 100 мкм. Зональный субгедральный магнетит (Mt-2s) широко распространен в сульфидно-магнетитовых рудах и часто встречается в ассоциации с сульфидами (рис. 3, е). В ядре зональных субгедральных кристаллов магнетита наблюдаются колломорфно-почковидные выделения магнетита-1c. Размер зональных субгедральных кристаллов магнетита не превышает 150–200 мкм. Удлиненно-пластинчатый магнетит широко распространен,

однако крупных скоплений не образует. В большинстве случаев пространство между его кристаллами выполнено кальцитом и сульфидами (рис. 3, ж). Размер кристаллов удлиненно-пластинчатого магнетита нередко достигает

400–500 мкм в длину. Эвгдральные метакристаллы магнетита незональные, изометричные, размер достигает 100 мкм (рис. 3, з, и). Обычно этот магнетит наблюдается в виде отдельных кристаллов в сульфидах и пироксене.

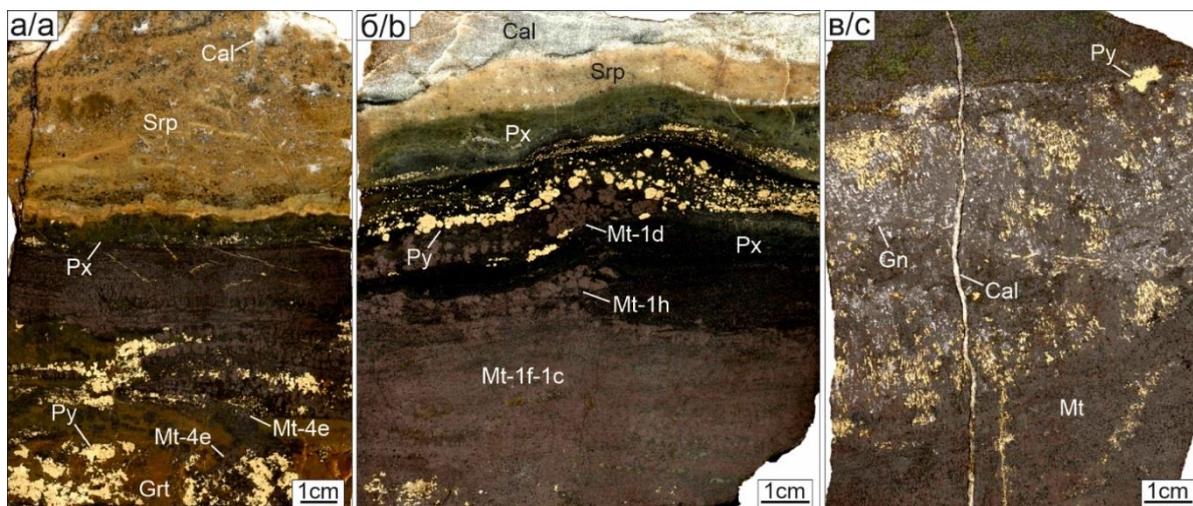


Рис. 2. Текстуры сульфидно-магнетитовых руд месторождения Акташ: а, б) массивно-полосчатая на контакте со скарнами; в) полосчато-вкрапленная. Mt – магнетит, Mt-1h – обломковидный магнетит, Mt-1d – дендритовидный магнетит, Mt-1f – нитчатый магнетит, Mt-1c – колломорфно-почковидный магнетит, Mt-3m – удлиненно-пластинчатый магнетит, Mt-4e – эвгдральный незональный магнетит, Px – пироксен, Srp – серпентин, Cal – кальцит, Grt – гранат, Py – пирит, Gn – галенит

Fig. 2. Textures of sulfide-magnetite ores of the Aktash deposit: a, b) massive banded at contact with skarns; c) banded-disseminated. Mt – magnetite, Mt-1h – apohyaloclastic magnetite, Mt-1d – dendritic magnetite, Mt-1f – filamentous magnetite, Mt-1c – collomorphous kidney-shaped magnetite, Mt-3m – elongated lamellar magnetite, Mt-4e – euhedral nonzonal magnetite, Px – pyroxene, Srp – serpentine, Cal – calcite, Grt – garnet, Py – pyrite, Gn – galena

Основным сульфидным минералом является пирит, который представлен ксеноморфными агрегатами и крупными эвгдральными кристаллами (до 300 мкм). Галенит в виде небольших скоплений размером до 300–400 мкм выполняет пространство между зернами магнетита и пирита, а иногда замещает субгидральные кристаллы магнетита-2s по зональности. В галенитовых агрегатах обнаружены многочисленные включения минералов висмута: самородный висмут, висмутиц, галеновисмутиц, виттихенит, эмплектит, айкинит, аргентоайкинит, Ag-содержащие виттихенит, фридрихит, зальцбургит, бисмит и заварикцит [31, 32]. В незначительных количествах встречается сфалерит с эмульсионной вкрапленностью халькопирита в виде ангдральных агрегатов в ассоциации с пиритом и галенитом. В магнетитовой массе изредка встречаются крупные ксеноморфные выделения халькопирита размером до 250 мкм. В ассоциации с магнетитом присутствуют агрегаты крупнозернистого граната (гроссуляр-андрадит) зеленого и белого пироксена (диопсид-геденбергит). В меньшем количестве установлены эпидот, амфибол, серпентин, хлорит, кальцит и кварц, замещающие гранат-пироксеновую ассоциацию, редко присутствуют шеелит, циркон, торит и титанистые минералы (пирофанит, титанит).

Типохимизм разновидностей магнетита

В качестве типоморфных особенностей, дающих возможность судить об условиях образования магнетитов, рассматриваются вариации содержания элементов-примесей в разных морфологических разно-

видностях магнетита месторождения Акташ. Статистические данные по элементам-примесям в разновидностях магнетита приведены в табл. 1.

Обломковидные агрегаты магнетита (Mt-1h) содержат более высокие концентрации K, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, W, Ni, Zr и U (рис. 4) по сравнению с другими разновидностями магнетита-1, очевидно, за счет присутствия реликтовых включений исходных алюмосиликатных минералов и аксессуариев. Содержания As и Sb в магнетите-1h ниже, чем в других ранних разновидностях магнетита-1, а концентрации Cu, Ga, Sr, Ba, Pb и Bi низкие по сравнению с поздними разновидностями магнетита. Sc, Co, Y, Nb, Mo, Ag, Sn, Au, Tl, Bi и U определены в ничтожных количествах (<1 г/т) (табл. 1).

Дендритовидные агрегаты магнетита (Mt-1d) характеризуются пониженными содержаниями Mg, Al, Si, Ca, Mn, W, V и повышенными Mo, Sb, As, Pb (табл. 1, рис. 4). В этом магнетите, в отличие от остальных разновидностей магнетита-1, содержится наименьшее количество Cr (рис. 4). Содержания Ti, Zn, Ga и Ba сопоставимы с таковыми в магнетите-1h (табл. 1, рис. 4).

Нитчатые (волокнистые) агрегаты магнетита (Mt-1f), предположительно, образовавшиеся за счет замещения бактериоморфных структур, содержат больше всего Mo. Содержания Ti, V, Cr на несколько порядков меньше, чем в дендритовидном магнетите-1d, а содержания других элементов-примесей такие же, как в дендритовидном магнетите-1d (рис. 4).

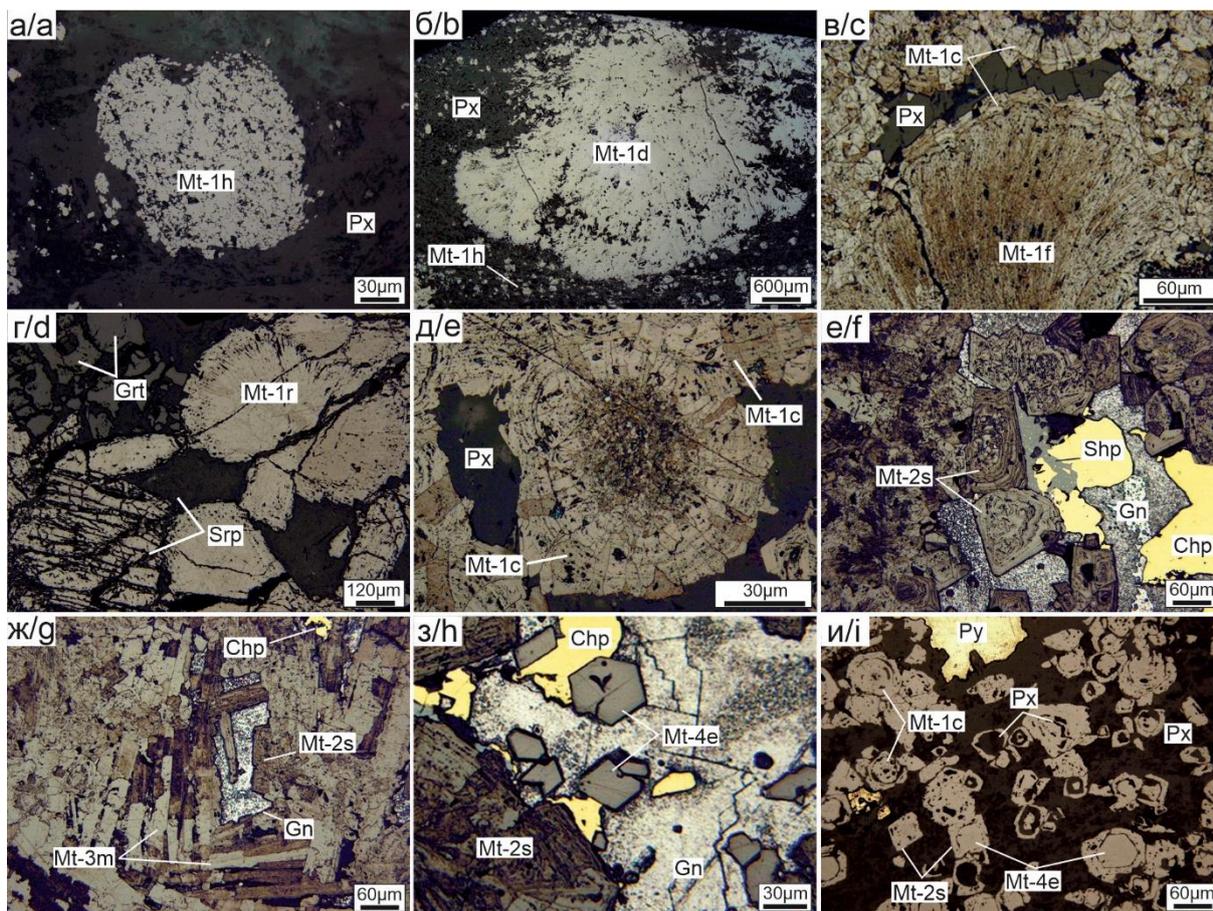


Рис. 3. Морфологические разновидности магнетита месторождения Акташ: а) обломковидные (Mt-1h) агрегаты магнетита в основной массе пироксена (Px); б) дендритовидные (Mt-1d) агрегаты магнетита в цементе пироксена; в) строматолитовая текстура нитчатого (Mt-1f) агрегата магнетита с обрастанием его колломорфно-почковидными (Mt-1c) и зонально-субгедральными (Mt-2s) агрегатами магнетита; г) колломорфно-почковидные агрегаты магнетита цементируются пироксеном; д) радиально-лучистые (Mt-1r) агрегаты магнетита в ассоциации с пироксеном и гранатом (Grt) пересечены прожилками и трещинками, выполненными серпентином (Srp); е) зональные субгедральные зерна магнетита в ассоциации с галенитом (Gn), халькопиритом (Chp) и сфалеритом (Shp), сульфиды выполняют интерстиции между агрегатами магнетита; ж) пространство между агрегатами удлиненного пластинчатого магнетита (Mt-3m) заполняют галенит и халькопирит; з) срастание незональных эвгедральных (Mt-4e) зерен магнетита, галенита и халькопирита в интерстиции более ранних агрегатов магнетита; и) замещение колломорфно-почковидного магнетита нерудными минералами с последующим отложением незонального эвгедрального магнетита в ассоциации с пиритом (Py)

Fig. 3. Morphological types of magnetite from the Aktash deposit: a) apohyaloclastic (Mt-1h) magnetite in the pyroxene (Px) groundmass; b) dendritic (Mt-1d) magnetite in the pyroxene groundmass; c) stromatolite texture of a filamentous (Mt-1f) magnetite growths by colloform-kidney-shaped (Mt-1c) and zoned subhedral (Mt-2s) magnetite; d) colloform-kidney-shaped magnetite cemented by pyroxene; e) radial-radiant (Mt-1r) magnetite in assemblage with pyroxene and garnet (Grt) intersected by veins and cracks filled with serpentine (Srp); f) zoned subhedral grains of magnetite in association with galena (Gn), chalcopyrite (Chp), and sphalerite (Sph); sulfides fill interstices between magnetite aggregates; g) space between the aggregates of elongated lamellar (Mt-3m) magnetite is filled with galena and chalcopyrite; h) intergrowth of nonzonal euhedral grains (Mt-4e) of magnetite, galena, and chalcopyrite in the interstitium of earlier magnetite aggregates; i) replacement of colloformic kidney-shaped magnetite by rock minerals with subsequent precipitation of nonzoned euhedral magnetite

Радиально-лучистые агрегаты магнетита (Mt-1r) содержат меньше Si, Ca, Mn, Mg, As, Sb, Zn, W, Mo, Ni и значительно больше Pb, Bi, Cr, Ba, Sc, Cu, чем колломорфно-почковидные агрегаты магнетита-1c (табл. 1, рис. 4). Низкие количества характерны для Co, Zr, Nb, U, Ag, Sn, Tl, Sc, Y и Au (<1 г/т) (табл. 1). Содержания подавляющего большинства этих элементов не варьируют и остаются такими же, как в колломорфно-почковидном магнетите.

Колломорфно-почковидные выделения магнетита (Mt-1c) по сравнению с магнетитом-1r характеризуются высокими содержаниями Ti, V, Cr, As, Sb, W, Mo и более низкими Sc, Cu (табл. 1, рис. 4). Также отмечаются повышенные концентрации Si, Ca, Mn, Mg, Al, K, Na и наблюдаются значимые содержания Zn, Pb, Ga, Ba, Sr. Остальные элементы-примеси (табл. 1) присутствуют в ничтожных количествах. Возможно, содержания большинства вышеупомянутых элемен-

тов входят в состав рудных и нерудных минеральных включений, представленных силикатами, кальцитом и рудными минералами, в редких случаях пирофанитом (Mn, Ti) и шеелитом (Ca, W), встречающимися в магнетитовых рудах. С другой стороны, кроме меха-

нических примесей инородных частиц, содержания Al, Mg, Mn, Co, Ni, V, Cr могут присутствовать в кристаллической структуре магнетита и замещать двухвалентную и трехвалентную позицию железа.

Таблица 1. Элементы-примеси (з/т) в разновидностях магнетита месторождения Акташ по данным ЛА-ИСП-МС
Table 1. Trace elements (ppm) in magnetite varieties from the Aktash deposit according to LA-ICP-MS data

Тип Type	Параметры Parameters	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Ga
Mt-1h (n=30)	среднее/average	237	4629	1978	18497	572	11264	0,76	178	25	16	2367	0,08	1,88	1,8	44	5,15
	медиана/median	254	3759	1869	16815	666	8480	0,62	154	22	15	2279	0,07	1,38	0,5	44	5,05
	мин/min	61	295	291	2930	100	590	0,09	43	4,4	0,3	1426	0,00	0,37	0,0	12	2,61
	макс/max	372	14370	5220	48400	1076	32100	4,19	884	76	54	3870	0,30	9,3	32	75	8,24
Mt-1d (n=31)	среднее/average	275	1394	782	8511	440	2884	0,62	124	8,3	0,9	1931	0,10	0,41	0,6	47	4,53
	медиана/median	261	1370	843	8880	422	2850	0,59	109	8,9	0,7	1907	0,10	0,37	0,6	45	4,63
	мин/min	92	624	249	3930	103	1110	0,27	29	3,9	0,1	1597	0,01	0,02	0,4	28	2,31
	макс/max	433	2790	1239	13900	832	5270	1,13	273	13	4,5	2493	0,18	0,86	0,8	74	5,77
Mt-1f (n=31)	среднее/average	246	1280	549	9412	428	2748	0,34	15,3	1,8	1,2	2263	0,07	0,19	1,2	43	4,48
	медиана/median	256	1236	539	9550	424	2700	0,30	9,5	1,2	1,0	2222	0,08	0,15	0,4	44	4,35
	мин/min	16	387	119	5790	12	380	0,05	1,3	0,2	0,4	1327	0,01	0,02	0,0	12	2,89
	макс/max	383	2650	1202	14130	979	5640	1,07	55,9	7,9	2,4	3046	0,14	0,78	25,5	68	6,28
Mt-1r (n=34)	среднее/average	261	343	657	3096	345	1049	0,49	51	4,0	2,5	1194	0,14	0,49	2,9	24	4,31
	медиана/median	146	181	236	2235	151	840	0,55	36	3,3	2,2	1078	0,12	0,40	1,7	24	3,53
	мин/min	63	36	103	170	36	80	0,01	9	0,3	0,1	813	0,02	0,04	0,2	4	2,15
	макс/max	659	2260	2071	8800	1114	3140	1,40	128	9,3	6,3	2510	0,65	2,95	16,6	64	8,80
Mt-1c (n=30)	среднее/average	281	1985	1081	14738	528	6167	0,31	65	7,5	2,0	2556	0,06	2,40	0,4	41	4,65
	медиана/median	302	1462	1012	14410	532	4530	0,20	51	6,3	1,9	2503	0,03	0,49	0,3	43	4,86
	мин/min	29	196	82	3880	29	241	0,11	13	1,0	0,6	1339	0,01	0,04	0,1	13	2,27
	макс/max	507	8000	2803	35500	1254	20500	0,93	164	29	6,2	3780	0,50	42,60	0,9	65	6,34
Mt-2s (n=32)	среднее/average	544	886	2168	7647	749	3848	1,31	426	10	8,0	2669	0,17	1,03	79,5	83	5,68
	медиана/median	542	757	1651	6755	729	2120	0,55	111	4,9	2,7	2478	0,15	0,68	2,4	80	5,96
	мин/min	191	143	427	1960	211	10	0,01	19	1,2	0,2	1119	0,01	0,16	0,3	23	3,25
	макс/max	1043	2517	5900	33300	1506	31000	7,60	3470	61	64	5060	0,72	4,00	1640	185	8,90
Mt-3m (n=30)	среднее/average	113	404	863	2608	160	1120	0,47	29	1,9	1,8	2120	0,10	0,37	2,0	100	4,15
	медиана/median	63	98	882	1480	96	825	0,37	16	1,7	1,7	2020	0,08	0,26	1,3	89	3,97
	мин/min	24	31	82	300	24	110	0,01	2	0,1	0,0	1012	0,00	0,04	0,2	23	2,85
	макс/max	481	6100	1824	22500	695	7000	2,60	142	6,2	6,0	3470	0,43	2,70	9	243	6,73
Mt-4e (n=30)	среднее/average	299	4761	1839	16003	645	5200	2,18	1311	20	18,2	4565	0,19	0,60	4,7	131	6,68
	медиана/median	296	3585	1155	14040	589	4305	1,88	679	16	6,7	4405	0,10	0,42	3,3	130	6,75
	мин/min	198	1820	802	9570	248	2260	0,71	199	7	0,2	2001	0,02	0,06	0,4	68	4,37
	макс/max	537	16000	9600	26300	1070	12600	5,43	6230	65	104	7230	3,05	3,08	24	220	8,50
Тип Type	Параметры Parameter	As	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Ag	Sn	Sb	Ba	W	Au	Tl	Pb	Bi	U
Mt-1h (n=30)	среднее/average	227	5,8	0,30	2,26	0,52	0,52	0,2	0,38	25	6,1	190	0,03	0,14	12	0,6	0,42
	медиана/median	248	5,6	0,18	2,05	0,37	0,39	0,1	0,36	24	6,6	122	0,03	0,08	12	0,3	0,40
	мин/min	13	1,5	0,05	0,19	0,02	0,03	0,0	0,17	9	0,8	1,0	0,00	0,01	3,2	0,1	0,02
	макс/max	433	9,3	1,47	12,90	3,58	2,61	1,7	0,82	55	14,3	587	0,07	1,11	31	4,8	0,83
Mt-1d (n=31)	среднее/average	272	6,4	0,31	1,19	0,40	13,55	0,03	0,30	144	9,9	29	0,02	0,08	25,3	0,20	0,13
	медиана/median	266	6,5	0,27	1,19	0,36	11,20	0,02	0,30	136	10,1	23	0,02	0,07	24,5	0,20	0,12
	мин/min	202	3,0	0,09	0,22	0,10	4,88	0,01	0,09	72	5,0	13	0,00	0,04	15,9	0,09	0,06
	макс/max	351	8,6	0,65	2,83	0,91	28,60	0,19	0,60	273	13,3	86	0,06	0,16	37,1	0,27	0,22
Mgt-1f (n=31)	среднее/average	394	6,2	0,11	0,18	0,05	20,82	0,05	0,27	207	8,0	55	0,03	0,08	29	0,20	0,13
	медиана/median	325	6,1	0,09	0,14	0,04	19,10	0,05	0,27	181	7,4	55	0,03	0,08	27	0,20	0,11
	мин/min	82	1,8	0,02	0,01	0,00	0,26	0,01	0,12	79	0,9	1,0	0,00	0,01	3	0,02	0,03
	макс/max	1114	8,6	0,50	0,82	0,13	39,40	0,20	0,42	447	12,9	114	0,08	0,17	59	0,41	0,36
Mt-1r (n=34)	среднее/average	82	6,0	0,21	0,28	0,15	3,58	0,09	0,40	45	8,7	2	0,07	0,08	51	3,8	0,22
	медиана/median	58	3,9	0,15	0,16	0,13	1,45	0,06	0,35	39	5,2	1,8	0,05	0,06	45	3,45	0,12
	мин/min	32	1,5	0,01	0,03	0,01	0,07	0,01	0,05	10	2,2	0,0	0,01	0,00	16	0,12	0,01
	макс/max	228	14,4	1,61	2,64	0,69	21,60	0,47	0,89	92	24,8	5	0,35	0,35	114	9,4	0,88
Mt-1c (n=30)	среднее/average	301	6,8	0,15	0,73	0,24	6,18	0,02	0,33	84	8,0	11	0,06	0,07	18	0,21	0,34
	медиана/median	254	7,0	0,12	0,64	0,18	2,47	0,02	0,31	97	8,7	9	0,05	0,07	15	0,15	0,19
	мин/min	17	1,3	0,02	0,12	0,04	0,13	0,00	0,15	16	0,9	2	0,01	0,01	5	0,01	0,03
	макс/max	862	11,6	0,43	1,60	0,92	35,10	0,07	0,61	249	12,7	35	0,14	0,13	45	0,97	1,48
Mgt-2s (n=32)	среднее/average	83	11,8	0,25	1,75	0,19	0,84	1,0	7,55	19	17,6	7,0	0,09	0,74	225	37	0,07
	медиана/median	73	12,2	0,18	0,58	0,14	0,31	0,50	0,60	16	17,2	3,1	0,08	0,18	100	31	0,06
	мин/min	30	3,0	0,02	0,10	0,02	0,02	0,02	0,17	3	2,5	0,2	0,01	0,01	19	1,37	0,01
	макс/max	263	21,8	0,69	11,30	1,30	4,60	7	58,90	68	35,3	34	0,30	5,30	980	233	0,27
Mgt-3m (n=30)	среднее/average	40	6,6	0,06	0,90	0,17	14,52	0,53	0,74	28	10,4	3022	0,07	0,12	98	20	0,47
	медиана/median	36	6,0	0,04	0,34	0,03	14,45	0,19	0,60	26	10,8	1637	0,06	0,04	89	6,13	0,25
	мин/min	16	1,5	0,01	0,05	0,00	0,13	0,01	0,18	9	1,5	2,3	0,02	0,02	9	1,26	0,02
	макс/max	116	12,8	0,25	5,86	2,74	36,50	3,90	1,57	61	17,8	14000	0,19	1,50	331	360	2,22
Mgt-4e (n=30)	среднее/average	223	8,0	2,83	7,88	2,75	0,16	0,05	0,52	132	11,9	1,63	0,04	0,08	20	1,40	0,11
	медиана/median	169	7,7	2,64	6,50	2,23	0,11	0,05	0,50	129	12,4	0,84	0,03	0,07	18	0,74	0,07
	мин/min	70	4,2	1,08	2,75	0,84	0,04	0,02	0,08	46	5,2	0,29	0,02	0,02	7,3	0,30	0,04
	макс/max	530	12,2	4,54	26,80	8,17	0,92	0,17	1,26	226	18,8	9,40	0,10	0,24	54	8,60	0,62

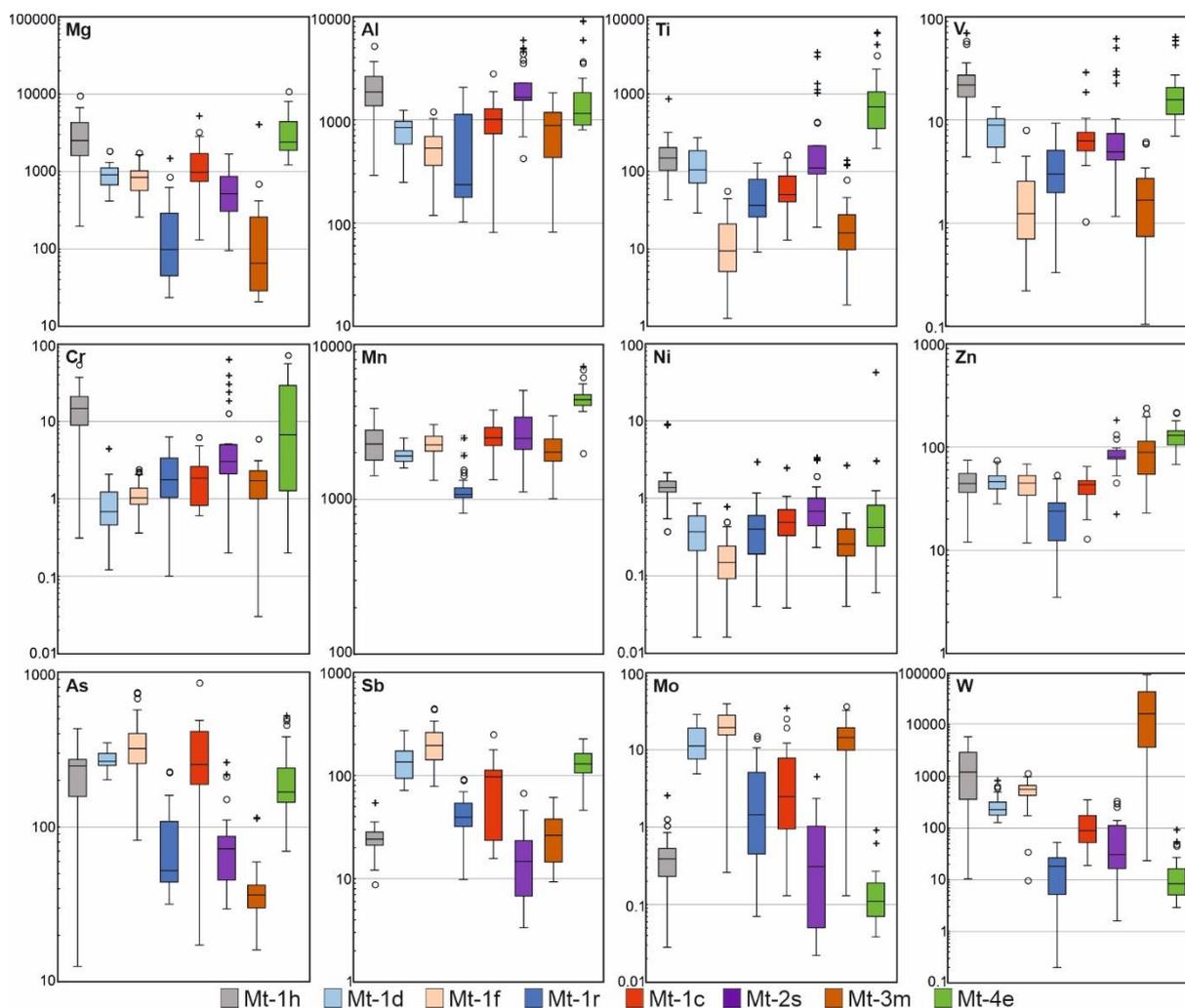


Рис. 4. Распределение элементов-примесей в разновидностях магнетита месторождения Акташ. Окрашенные прямоугольники ограничены по вертикали 25 % (нижняя граница) и 75 % (верхняя граница) квантилями, горизонтальная линия в прямоугольниках – значения медианы. Вертикальные линии, выходящие за пределы ящичков (усы) – минимальные и максимальные значения. Кружочки – аномальные значения за пределами усов, крестики – экстремальные выбросы. Здесь и на рис. 6, 7: Mt-1h – обломковидный магнетит, Mt-1d – дендритовидный магнетит, Mt-1f – нитчатый магнетит, Mt-1c – колломорфно-почковидный магнетит, Mt-1r – радиально-лучистый магнетит, Mt-2s – субгедральный зональный магнетит, Mt-3m – удлиненно-пластинчатый магнетит (мушкетовит), Mt-4e – эвгедральный незональный магнетит

Fig. 4. Distribution of trace elements in magnetite types from the Aktash deposit. The colored rectangles limited by 25 % (lower) and 75 % (upper) quartiles, the horizontal line in rectangles – median value. Vertical lines (whiskers) mark minimum and maximum values. Circles – anomalous values outside the whiskers, crosses – extreme outliers. Here and in Fig. 6, 7: Mt-1h – apohyaloclastic magnetite, Mt-1d – dendritic magnetite, Mt-1f – filamentous magnetite, Mt-1c – collomorphous kidney-shaped magnetite, Mt-1e – radial-radiant magnetite, Mt-2s – subhedral zoned magnetite, Mt-3m – elongated lamellar magnetite (mushketovite), Mt-4e – euhedral nonzonal magnetite

Зональные субгедральные зерна магнетита (Mt-2s) образуют более поздние обрастания вокруг агрегатов раннего колломорфно-почковидного магнетита (Mt-1c). Этот магнетит по сравнению с колломорфно-почковидным магнетитом обогащен большинством элементов-примесей: Al, Na, K, Mn, Ti, Pb, Zn, Bi, Ga, Sr, Cr, Sn, Ba, Ag, Sc, Cu, Zr и характеризуется относительно низкими содержаниями Si, Mg, Ca, As, Sb, W, Mo (табл. 1, рис. 4). Концентрации Co, Nb, Y, Tl, Au, U остаются почти неизменными и сопоставимы с таковыми в более ранних разновидностях магнетита-1. Высокие содержания Pb, Bi, Ag, Cu являются характерными для этого типа магнетита и связаны с мик-

ровключениями галенита и халькопирита. Обычно наблюдается замещение по зональности магнетита-2s галенитом. Аномальные концентрации Si, Mg, Al, Ca, Na, K могут быть связаны с присутствием включений нерудных минералов (гранаты, пироксены и кальцит).

Удлиненно-пластинчатые кристаллы магнетита (Mt-3m, мушкетовит) образованы за счет замещения субгедрального гематита на скарновой стадии. Для магнетита-3m, по сравнению с другими разновидностями магнетита, характерны пониженные содержания Si, Mg, Al, Ca, Na, K, Ti, V, As, Sb и относительно повышенные W, Mn, Mo (табл. 1, рис. 4). Только в магнетите-3m наблюдаются аномально высокие со-

держания W (среднее 3108 г/т), что отличает его от всех остальных разновидностей магнетита (рис. 4). Вероятно, этот магнетит наследовал высокие содержания W от субгедрального гематита.

Эвгедральные незональные метакристаллы магнетита (Mt-4e) образованы в процессе скарнирования при замещении раннего магнетита и, вероятно, железистых разновидностей пироксена и граната. Магнетит-4e, в отличие от других разновидностей, характеризуется высокими содержаниями Si, Mg, Al, Ca, Mn, Ti, V, Cr, Ga, Zn, Nb (табл. 1, рис. 4) и крайне низкими W, Pb и Bi. Аномальное количество Pb наблюдается в двух анализах, скорее всего оно связано с микровключениями галенита. Повышенные содержания Ti, V, Cr являются признаком высокотемпературного магнетита [9].

Обсуждение

Последовательность формирования разновидностей магнетита

Выделенные морфологические разновидности магнетита и взаимоотношения между ними позволяют судить о последовательных процессах преобразования магнетитовых руд.

Предполагается, что формирование магнетитовых руд месторождения Акташ происходило в две стадии: 1) доскарновую – D₃-C₁, соответствующую возрасту формирования карбонатных пород, и 2) скарновую – C₂, связанную с внедрением интрузивов Чокадамбулакского массива.

Предполагается, что на ранней стадии железонакпления (гальмиролиза и диагенеза) образовались обломковидные агрегаты магнетита (Mt-1h) за счет замещения гиадокластитов (рис. 3, а), а дендритовидные, нитчатые и радиально-лучистые агрегаты магнетита образовались за счет замещения бактериоморфных структур (рис. 3, б, в, д).

Обломковидные гематитовые, гематит-магнетитовые и магнетитовые псевдоморфозы по вулканокластам встречаются на многих магнетитовых месторождениях. Особенно хорошо они изучены на колчеданно-магнетитовых месторождениях Южного Урала [1].

Дендритовидные агрегаты магнетита (Mt-1d) похожи на структуру микрофлоры и, возможно, образовались за счет замещения биоморфных структур. Похожие структуры встречаются у биогенного наномангнетита в кирасе бокситоносной коры выветривания базальтов Южного Вьетнама [33].

Нитчатые или волокнистые структуры магнетита (Mt-1f) напоминают структуру фоссилизированных железобактерий в железных рудах [34]. Обильные бактерии сохранились в гематит-магнетитовых гальмиролититах некоторых колчеданных месторождений Урала [1].

Радиально-лучистые агрегаты магнетита (Mt-1r), вероятно, также образуются на ранней стадии железонакпления за счет микроорганизмов. Сходные сфероидально-лучистые структуры железобактерий встречаются в железорудных формациях [35].

На этой же стадии образовались колломорфно-почковидные агрегаты магнетита (Mt-1c) (рис. 3, е).

Аналогичные колломорфные агрегаты магнетита обнаружены на железорудном Чокадамбулакском месторождении (Западный Карамазар), для образования которых предполагается участие коллоидных растворов [27, 36].

Зональные субгедральные кристаллы магнетита (Mt-2s) нарастали на агрегаты колломорфного магнетита, вероятно, уже на стадии позднего диагенеза (рис. 3, е). Аналогичные зональные кристаллы магнетита широко представлены на магнетитовых месторождениях, не ассоциирующих со скарнами [22]. Такие же зональные кристаллы магнетита выросли на псевдоморфозы магнетита по пиритовым рудокластам неметаморфизованного Сибайского месторождения [37]. Вероятно, одновременно с образованием магнетита-2s формировались пластинчатые кристаллы гематита.

На стадии скарнообразования сформировались пластинчатые псевдоморфозы магнетита (Mt-3m) по кристаллам гематита (мушкетовит), причем близодновременно с процессом мушкетовизации происходило замещение магнетита-2s сульфидами и скарнами с образованием незональных эвгедральных метакристаллов магнетита-4e из рудных растворов (рис. 3, ж, з). В зональных субгедральных зернах магнетита-2s наблюдается последовательное замещение колломорфного магнетита-1c нерудным минералом и затем более плотным магнетитом-4e без включений (рис. 3, и).

Вероятные минералого-геохимические ассоциации

Методом максимального корреляционного пути по матрице коэффициентов корреляции [38] для каждой разновидности магнетита определены минералого-геохимические ассоциации, которые могут, предположительно, интерпретироваться как собственные минеральные формы и как изоморфная примесь в минералах (табл. 2). В первом приближении предлагается рассмотреть некоторые минералого-геохимические ассоциации, которые поддаются вероятной интерпретации.

Сам по себе магнетит может содержать изоморфные примеси Ti, Mn, V, Cr, Mg, Al, Co, Ni, Ga и Sc [3]. При вариациях содержаний этих элементов в магнетите после расчетов корреляционных связей они представляются в виде единой или нескольких ассоциаций, например, (Mg+Cr+Sc), (V+Co), (Zn+Sc+Cr), (Ni+Co+Sc), (Mg+Ni), (Sc+Co) и (Al+Mn). Ассоциация (Co+Ni) более характерна для пирита.

Ассоциации (Zn+Mn), (Zn+Ga), (Ti+Cu+Zn) и (Zn+Sn) предполагают наличие сфалерита, а также присутствие изоморфной примеси этих элементов в магнетите. Ассоциации (Na+K+Ga) и (Na+K+Al+Si+Ga), скорее всего, связаны с иллитом, а ассоциации (Si+Ca+Mg) и (Si+Al+Ca+Mg) характерны для включений диопсида, серпентина и гроссуляра. (Na+Sr+K+Ba), (Ga+K+Na+Sr+Ba), (Ba+Sr+Bi), (Sr+Ba+Na+K+Al+Si+Ga), (Na+Sr+K+Ba), (Al+Ti+Ga) и (Ti+Ba+Sr) ассоциации элементов могут быть обязаны реликтам полевых шпатов и гидрослюд, поскольку барит в рудах не обнаружен.

Положительные корреляции элементов с V, U и Mo могут отражать сорбцию на гидроксидах железа, окисляющихся сульфидах и органическом веществе

[39, 40]. Предполагается, что часть элементов, адсорбированных из морской воды органическим веществом и гидроксидами железа, зафиксирована в магнетите в виде следующих ассоциаций: (Mo+Mn), (As+Sb), (Sb+Mo+As+Pb), (W+Mo+Pb+Bi), (Zn+Cr+Bi+W), (W+Mo+Ag), (Cr+Sb+V), (Ca+U), (Sb+Mo), (Y+As+Sb+Mo), (Zn+Cr+Bi+W), (Y+As+Nb-U), (Y+As+V), (Sc+V+U+W) и (Y+Sb+As+Na+Ti+Sr).

Корреляция Ca и W, характерная для магнетита-4е, выявляет включения шеелита.

Группы ассоциаций (Pb+Bi), (Ag+Bi) и (Pb+Ag) принадлежат парагенезису галенита и Bi-Ag-минерализации. В галенитовых агрегатах обнаруже-

ны многочисленные сростания минералов висмута, таких как: самородный висмут, висмутин, галеновисмутин, виттихенит, эмплектит, айкинит, аргентоайкинит, Ag-содержащие виттихенит, фридрихит, залцбургит, бисмит и заварицит [31, 32]. Ассоциация (Bi+Cu+Co+Ni) отражает пирит-халькопиритовый парагенезис с минералами висмута в магнетите-4е.

Ассоциация (Ca+Si+Mg+Al) соответствует включениям эпидота в магнетите-4е. Ассоциации (Ti+Nb+Zr), (Nb+Ti+Zr+V+Ni), (Ni+Y+V+Ti+Nb+Zr), (Nb+Ti+Zr+Sc) и (Nb+Zr+Ti+Mn), вероятно, отражают парагенезис циркона и ниобийсодержащего пиррофанита [41].

Таблица 2. Ассоциации химических элементов в разновидностях магнетита месторождения Акташ

Table 2. Assemblages of chemical elements in magnetite types from the Aktash deposit

Тип магнетита Type of magnetite	Ассоциация/Assemblage
Обломковидный Apothyaloclastic	I(Nb+Ti+Zr+Sc)+II(Mo+Mn)+III(Mg+Si+Ca+W)+IV(Ga+Al)+V(Sr+Na+Ba)+VI(As+Sb)+VII(V+Co)-VIII(Zn+Sn)-IX(Cr+Y+K)-Au-X(Tl+Cu)-U-XI(Ag+Bi)-Pb-Ni
Дендритовидный Dendritic	I(Si+Al+Ca+Mg)+II(Ni+Y+V+Ti+Nb+Zr)+III(Na+K+Ga)+IV(Ba+Sr+Bi)-Ti-Au-V(Zn+Mn)-Ag-VI(Sb+Mo+As+Pb)+W-Sn-Cu-VII(Sc+Co)-U-Cr
Нитчатый Filamentous	I(W+Mo+Pb+Bi)+II(As+Sb)+III(Zn+Mn)+IV(Sr+Ba)+V(Na+K+Al+Si+Ga)+VI(Ca+U)+VII(Nb+Ti+Zr+V+Ni)-Cu-VIII(Mg+Cr+Sc)+Y-IX(Au+Sn)-X(Ag+Ti)-Co
Радиально-лучистый Radial-radiant	I(Na+Sr+K+Ba)+II(Al+Ti+Ga)+III(V+U+Nb)+Ag-IV(Ni+Co)+V(Au+Ti+Cu+Mn)+VI(Mg+Si+Ca)+VII(Zn+Cr+Bi+W)+VIII(Y+As+Sb+Mo)-Sc-Zr-Sn-Pb
Колломорфно-почковидный Collomorphic kidney-shaped	I(Ni+Co+Sc)+II(Cu+Au)-III(Tl+Ba+Sr)+IV(Na+K+Ga)+V(Si+Ca+Mg)+VI(Bi+Al+Ti+Zr)+VII(Y+As+Nb-U)-VIII(Cr+Sb+V)-IX(Zn+Mn)-X(W+Mo+Ag)-XI(Sn-Pb)
Субгедральный Subhedral	I(Ti+V+Sn+Cr)+II(Sc+Zr+Al+Mn)+III(Mg+Ni)-IV(Tl+Cu+Zn)-Bi-Au+V(Ca+Si)+VI(Nb+Y+Ga)+VII(K+Na+Sr+Ba)-VIII(Pb+Ag)+As-IX(Sb+Mo)-U-W-Co
Удлиненно-пластинчатый Elongated lamellar	I(Na+K+Ga)+II(Ti+Nb+Zr)+III(U+W+Sr+Ba)+IV(Al+Mn)+V(Ca+Si+Mg+Ti)-VI(Ag+Bi)-VII(Zn+Sc+Cr+Au)-VIII(Ni+Cu)-Co-IX(Sb+Mo)-X(Y+As+V)-Sn-Pb
Эвгедральные метакристаллы Euhedral metacrystals	I(Nb+Zr+Ti+Mn)+II(Sc+V+U+W)+III(Ca+Si+Mg+Al)-Ag-IV(Cr+K+Ba)+V(Y+Sb+As+Na+Ti+Sr)-Au-Sn-VI(Bi+Cu+Co+Ni)-VII(Pb+Mo)-VIII(Zn+Ga)

Примечание. В скобки заключены ассоциации элементов с повышенными по сравнению с соседними в ряду коэффициентами корреляции. Разделение плюсом означает значимые связи, тире – отсутствие значимых связей.

Note. In parentheses are the assemblages of elements with higher correlation coefficients compared to neighboring ones in the series. A plus means significant connections; a dash means the absence of significant connections.

Формы нахождения элементов-примесей в магнетите

Концентрации большинства элементов-примесей в разновидностях магнетита не сильно отличаются друг от друга, кроме некоторых элементов (табл. 1). Большинство магнетитов, особенно высокотемпературных, характеризуется сложным химическим составом и содержит изоморфные примеси различных элементов – Mg, Al, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Zn и Ga, которые чаще всего занимают в решетке магнетита места шестерной координации, замещая в зависимости от заряда двухвалентное или трехвалентное железо [3, 9, 11, 16, 42, 43]. Изоморфные замещения в магнетитах в основном протекают при высоких температурах [9]. При медленном понижении температуры магнетит стремится очиститься от элементов-примесей, в первую очередь от Mg, Al, и Ti, и приблизиться к обычному для умеренных температур структурному состоянию $Fe^{3+}[4](Fe^{2+}, Fe^{3+})_2 [6]O_4$. Вышеуказанные элементы, первоначально содержащиеся в магнетите в состоянии твердого раствора, выделяются при этом в виде самостоятельных минеральных фаз – ульвешпинели, ильменита, плеонаста, герцинита, магнезиоферрита с образованием своеобразных сетчатых, изометричных, пластинчатых и других структур рас-

пада твердого раствора [9]. Таких структур на месторождении Акташ не обнаружено.

Наши исследования подтверждают сделанные ранее выводы о том, что минеральные включения в агрегатах магнетита широко распространены и их присутствие может отражать минералогию и геохимию вмещающих пород [9, 44, 45].

В магнетите обычно содержатся минеральные включения и их легко можно захватить во время химического анализа, поэтому важно различать элементы, которые встречаются в твердом растворе в магнетите, и те, которые можно отнести к минеральным включениям, такие как силикаты и сульфиды. На диаграммах зависимостей Si с Al и Si с Mg демонстрируют положительную корреляцию (рис. 5, а, б), которая предполагает наличие силикатов и алюмосиликатных включений в магнетите. Полученные соотношения содержаний этих элементов соответствуют стехиометрическим данным по гроссуляру, серпентину, хлориту, диопсиду.

Титан и алюминий в магнетите могут отображать среду образования магнетита [3, 4, 11, 16, 46]. В гидротермальных условиях эти элементы малоподвижны, и их содержания в магнетите в значительной степени контролируются температурой – чем больше темпе-

ратура формирования магнетита, тем больше концентрации [47, 48]. Максимальные содержания Al и Ti, характерные для эвгдрального магнетита (Mt-4e) скарновой стадии, подтверждают этот вывод (табл. 1, рис. 4). Титан показывает положительную корреляцию с V и Cr, что свидетельствует о тесной связи этих элементов в структуре магнетита (рис. 5, в, з).

Отрицательная корреляция Ti по отношению к Mo наблюдается в дендритовидном (Mt-1d), нитчатом (Mt-1f) и пластинчатом (Mt-3m) магнетите, в которых отмечаются повышенные содержания Mo до 20,82 г/т (табл. 1, рис. 5, д). Вероятно, предшествующие оксигидроксиды железа сорбировали Mo из морской воды [49]. Относительно высокие содержания Mo, вероятно, отражают влияние морской воды на состав исходного гематита, колломорфно-почковидного и биоморфного магнетита-1d, 1f, 1r.

Обогащение W является одной из отличительных особенностей магнетита месторождения Акташ (табл. 1, рис. 4). Максимальные содержания W характерны для пластинчатого магнетита-3m, среднее содержание в котором составляет 3022 г/т. На диаграмме наблюдается относительно прямая корреляция W с Ca во всех разновидностях магнетита, но только соотношения содержаний этих элементов в пластинчатых агрегатах магнетита-3m соответствуют стехиометрическим данным по шеелиту (рис. 5, е). Повышенное содержание W в обломковидных агрегатах магнетита, возможно, связано с микровключениями этого минерала. Ранее повышенные содержания W были обнаружены в пластинчатых кристаллах магнетита полиметаллического месторождения Нетаопинг (Китай) [14], что свидетельствует о характерной особенности этой разновидности магнетита.

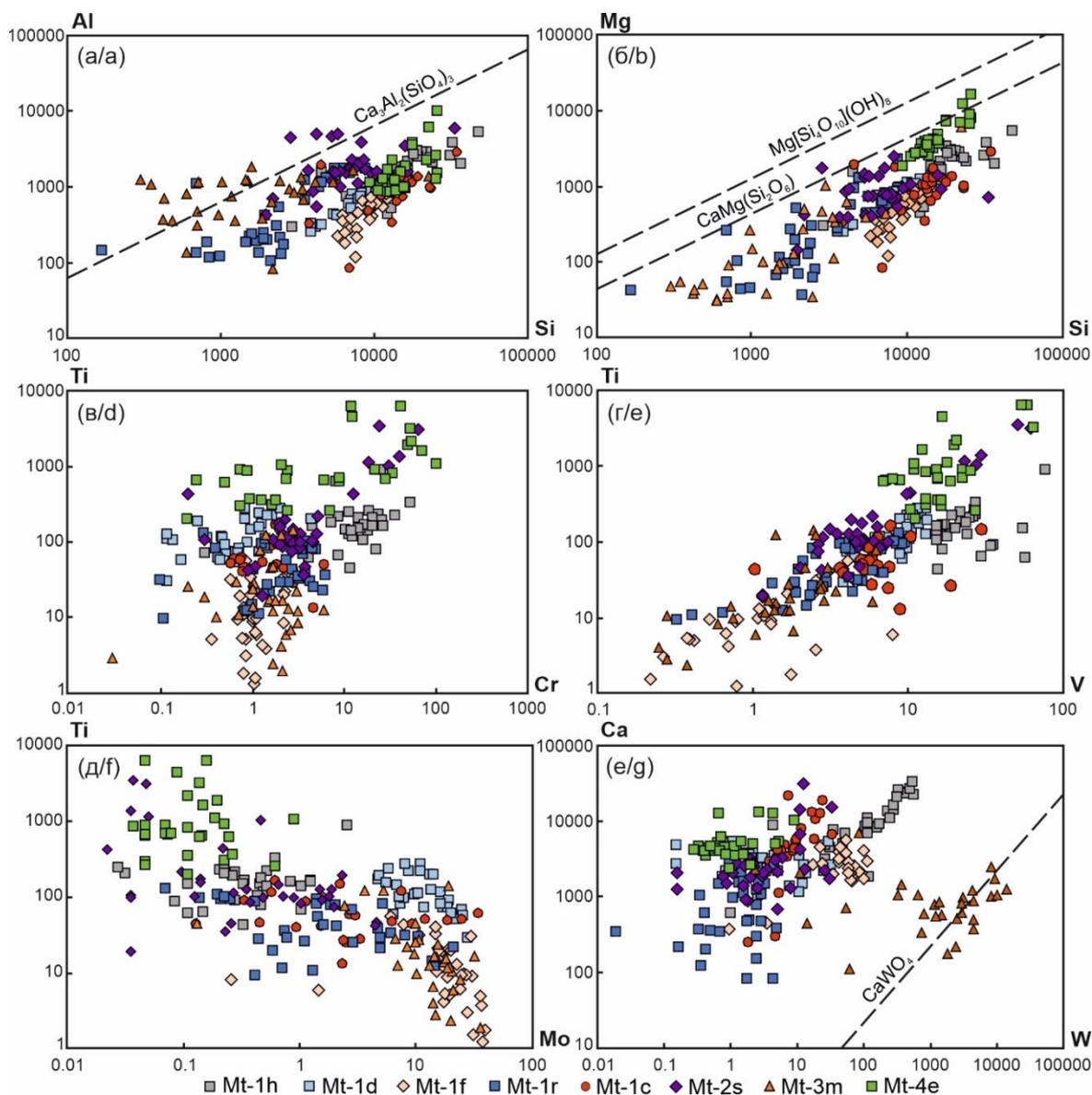


Рис. 5. Диаграммы зависимостей содержаний элементов-примесей Al–Si (а), Mg–Si (б), Ti–Cr (в), Ti–V (з), Ti–Mo (д), Ca–W (е) в разновидностях магнетита по данным ЯА-ИСП-МС (з/т)

Fig. 5. Plots of trace element contents of Al–Si (a), Mg–Si (b), Ti–Cr (c), Ti–V (d), Ti–Mo (e), Ca–W (f) of magnetite types according to LA-ICP-MS (ppm)

Другой отличительной особенностью магнетита месторождения Акташ являются высокие содержания As и Sb. Самые высокие из них зафиксированы в нитчатых агрегатах магнетита (Mt-1c) со средним содержанием As 394 и Sb 207 г/т (табл. 1, рис. 4), что, вероятно, указывает на биофильные свойства этих элементов при железнакоплении. Самые низкие содержания As (среднее 40 г/т) характерны для удлиненно-пластинчатых кристаллов магнетита (Mt-3m), а самые низкие концентрации Sb отмечаются в субгидральных кристаллах магнетита (Mt-2s) (среднее 19 г/т).

Генезис железорудных месторождений

Скарновые железорудные месторождения являются объектами сложного генезиса и до сих пор остаются предметом острых дискуссий. В целом как в мировой, так и в отечественной литературе отчетливо прослеживается тенденция интерпретировать генезис скарново-магнетитовых руд как контактово-метасоматический [50–54] либо относить их к вулканогенно-осадочным отложениям, испытавшим последующий контактовый метаморфизм [55–59]. Действительно, с одной стороны, в железных рудах отмечаются признаки замещения вулканокластиков гематитом или магнетитом, с другой стороны – переслаивание железных руд с вулканокластическим материалом. Эти факты могут быть объяснены с позиции гальмиролитической модели железнакопления, предлагавшейся ранее, но почти забытой. Предполагалось, что образование железных руд, например, района Лан-Дилль в Германии, происходило в результате гальмиролиза-диагенеза базальтовых вулканокластиков [18] с участием гидротермальных растворов, сопровождающих вулканическую деятельность [60–62]. Некоторыми исследователями предполагалось, что взаимодействие вулканического пепла и морской воды является основным процессом формирования южноуральских яшм [63]. Палагонитовая природа сульфидно-магнетитовых руд рассмотрена на примере ряда колчеданных месторождений Южного Урала [19–21, 64]. В последние годы к модели железнакоп-

ления привлекаются процессы биоальмиролиза вулканогенно-осадочных отложений в зонах газовых и гидротермальных просачиваний [1, 65]. Признаки гальмиролиза гиалокластитов некоторых магнетитовых месторождений Тургайского железорудного пояса показаны в работе [22]. На месторождении Акташ тонкодисперсный гематит, отражающий стадию гальмиролиза, пока не обнаружен. Однако замещение гиалокластов магнетитом, вероятно, происходило в более щелочных и восстановительных условиях, чем те, которые типичны для формирования гематита [66].

Ранее для диагностики генетических типов железорудных месторождений были предложены три дискриминационные диаграммы [3, 4, 11, 16, 46].

На дискриминационной диаграмме зависимости содержания Ti+V и Ca+Al+Mn [11] все изученные нами разновидности магнетита занимают поле скарновых месторождений, только радиально-лучистый магнетит попадает в поле полосчатых железорудных формаций и, очевидно, отличается от магнетита, образовавшегося в апатит-магнетитовых месторождениях типа Кируна-Ваара, Ti-Fe магматических и Au-Cu порфировых месторождениях (рис. 6, а). Другие разновидности магнетита-1 и большинство значений субгидрального магнетита-2s располагаются между полями полосчатых железорудных формаций и скарновых месторождений, что показывает последовательное расположение разновидностей магнетита по мере возрастания температур: более ранние разновидности месторождения Акташ ближе к области полосчатых железорудных формаций, а более поздние подходят ближе к полю скарновых месторождений.

Все разновидности магнетита месторождения Акташ показывают низкие значения Ni/(Cr+Mn) на дискриминационной диаграмме Ti+V–Ni/(Cr+Mn) (рис. 6, б) по сравнению с магнетитом других генетических типов месторождений. Содержания этих элементов (в основном, Mn) в магнетите-4e совпали с полем магнетита скарновых месторождений.

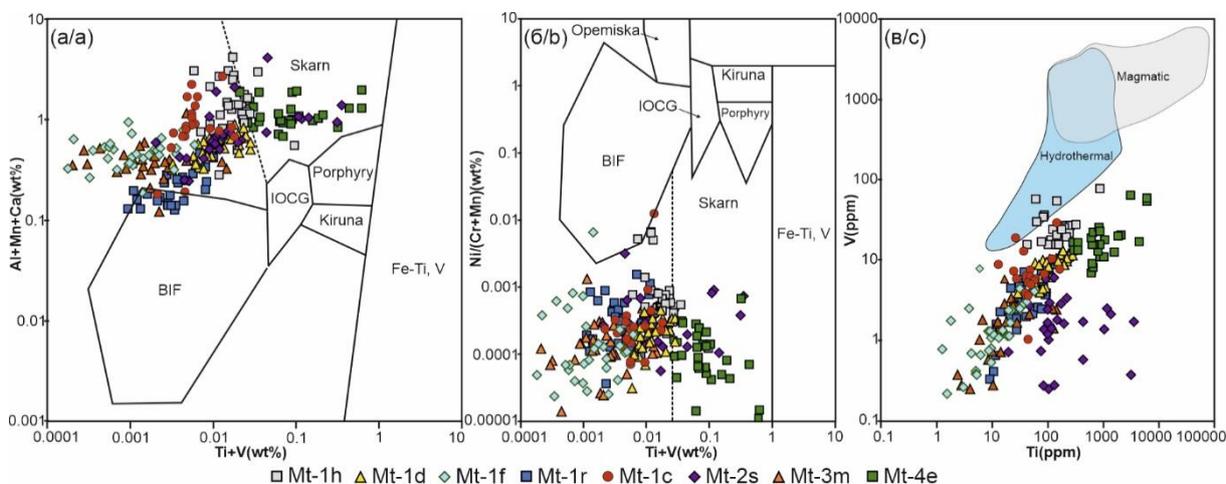


Рис. 6. Магнетитовые дискриминационные диаграммы (а) Al+Mn+Ca и Ti+V, (б) Ni/(Cr+Mn) и Ti+V [3, 11], (в) V и Ti [4, 16] с дополнениями штриховой границы, отделяющей поле скарнов

Fig. 6. Magnetite discrimination diagrams (a) Al+Mn+Ca and Ti+V, (b) Ni/(Cr+Mn) and Ti+V [3, 11], (c) V and Ti [4, 16] with dashed additions border separating the field of skarns

Кроме того, на дискриминационной диаграмме V–Ti разновидности магнетита месторождения Акташ с относительно низкими содержаниями V и изменчивым содержанием Ti, по сравнению с гидротермальным и магматическим магнетитом, образуют отдельное поле (рис. 6, в). В целом наблюдается прямая корреляционная зависимость между содержаниями Ti и V: они возрастают от ранних к поздним разновидностям магнетита, что указывает на образование при различных температурах [2, 13, 16].

Таким образом, результаты ЛА-ИСП-МС исследований различных разновидностей магнетита на месторождении Акташ показывают, что известные дискриминационные диаграммы [3, 4, 11, 16] нуждаются в более детальных уточнениях и дополнениях с использованием данных из других месторождений.

Заключение

На месторождении Акташ распространены сульфидно-магнетитовые руды со слоисто-полосчатой текстурой и широко развитой поздней скарновой силикатной и сульфидной минерализацией. Магнетит в рудах образует следующие морфологические разновидности: обломковидные (Mt-1h), дендритовидные (Mt-1d), нитчатые (Mt-1f), колломорфные (Mt-1c) и лучистые (Mt-1r) агрегаты, зональные субгедральные зерна (Mt-2s), удлиненные пластинчатые кристаллы (Mt-3m, мушкетовит) и незональные эвгедральные метакристаллы (Mt-4e). Большинство элементов-примесей в магнетите унаследованы от ранней разновидности, но при скарнировании в несколько раз увеличиваются концентрации Ti, V, Cr, Mn, Zn, Zr, Sc и уменьшаются содержания Mo и W. Микропористые обломковидные, дендритовидные, нитчатые, колломорфные и лучистые агрегаты магнетита-1 относятся

к первичному магнетиту и, возможно, образовались в процессах гальмиролиза и диагенеза вулканогенно-осадочных отложений с участием микроорганизмов, о чем свидетельствует обнаружение различных биогенных структур магнетита-1 (Mt-1f, 1d и 1r). В них накопились пониженные количества Al, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Zn и высокие содержания As, Mo, W. Более ранние агрегаты магнетита на стадии позднего диагенеза подвергаются изменениям, что приводит к формированию субгедральных зональных зерен магнетита с значительно повышенными содержаниями Al, Ti, Cr, Mn, Ni, Zn и пониженными As, Sb, Mo, W. В мушкетовите скарновой стадии содержания Mg, Al, Ti, V, Cr, Mn, As, Sb относительно низкие, но количества Mo и W довольно высокие. Вероятно, содержания Mo и W унаследованы от первичного гематита. Последовательное замещение колломорфного магнетита нерудными минералами с последующим отложением метакристаллов магнетита, вероятно, связано с контактово-метаморфическими процессами. Метакристаллы магнетита скарновой стадии обогащены значительно больше содержаниями Ti, V, Cr, Mn, Zn, что свидетельствует об их образовании при высоких температурах.

Таким образом, железные руды месторождения Акташ, возможно, образовались при различных условиях рудообразования. Об этом свидетельствуют многообразные морфологические признаки разновидностей магнетита и изменчивые содержания элементов-примесей в них.

Минералого-геохимические исследования проведены при финансовой поддержке РФФ (проект № 22-17-00215). Полевые работы выполнялись в рамках госбюджетной темы Института минералогии ЮВ ФНЦ МиГ УрО РАН (№ 122031600292-6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ferruginous and manganiferous haloes around massive sulphide deposits of the Urals / V.V. Maslennikov, N.R. Ayupova, R.J. Herrington, L.V. Danyushevskiy, R.R. Large // *Ore Geology Reviews*. – 2012. – V. 47. – P. 5–41.
2. Geochemistry of magnetite from hydrothermal ore deposits and host rocks of the Mesoproterozoic Belt Supergroup, United States / P. Nadoll, J.L. Mauk, T.S. Hayes, A.E. Koenig, S.E. Box // *Economic Geology*. – 2012. – V. 107. – P. 1275–1292.
3. The chemistry of hydrothermal magnetite: a review / P. Nadoll, T. Angerer, J. Mauk, D. French, J. Walshe // *Ore Geology Reviews*. – 2014. – V. 61. – P. 1–32.
4. Geochemistry of magnetite from porphyry Cu and skarn deposits in the southwestern United States / P. Nadoll, J.L. Mauk, R.A. Leveille, A.E. Koenig // *Mineralium Deposita*. – 2015. – V. 50. – P. 493–515.
5. Geochemistry of magnetite from Proterozoic Fe-Cu deposits in the Kangdian metallogenic province, SW China / W.T. Chen, M.-F. Zhou, J.-F. Gao, R. Hu // *Mineralium Deposita*. – 2015. – V. 50. – P. 1–15.
6. In-situ LA-ICP-MS trace elemental analyses of magnetite: the late Paleoproterozoic Sokoman Iron Formation in the Labrador Trough, Canada / D. Chung, M.-F. Zhou, J.-F. Gao, W.T. Chen // *Ore Geology Reviews*. – 2015. – V. 65. – P. 917–928.
7. Magnetite chemistry and implications for the magmatic-hydrothermal ore-forming process: an example from the Devonian Yuleken porphyry Cu system, NW China / C. Wu, H. Chen, W. Hong, D. Li, P. Liang, J. Fang, L. Zhang, C. Lai // *Chemical Geology*. – 2019. – V. 522. – P. 1–15.
8. Hydrothermal origin of the Naojiao Fe deposit in Lingxiang district, Eastern China: Evidence from in-situ LA-ICP-MS magnetite trace element analysis / H. Yan, J. Tian, D. Yu, J. Di, J. Li, Z. Liu // *Solid Earth Sciences*. – 2021. – V. 6. – № 3. – P. 268–282.
9. Чернышева Н.Е., Смелянская Г.А., Зайцева Г.Н. Типоморфизм магнетита и его использование при поисках и оценке рудных месторождений. – М.: Недра, 1981. – 236 с.
10. McQueen K.G., Cross A.J. Magnetite as a geochemical sampling medium: application to skarn deposits // *The State of the Regolith* / Ed. by R.A. Eggleton. – Australia: Brisbane Geological Society of Australia, 1998. – P. 194–199.
11. Dupuis C., Beaudoin G. Discriminant diagrams for iron oxide trace element fingerprinting of mineral deposit types // *Mineralium Deposita*. – 2011. – V. 46. – P. 319–335.
12. Dissolution reprecipitation process of magnetite from the Chengchao iron deposit: Insights into ore genesis and implication for in-situ chemical analysis of magnetite / H. Hu, J.W. Li, D. Lentz, Z. Ren, X.F. Zhao, X.D. Deng, D. Hall // *Ore Geology Reviews*. – 2014. – V. 57. – P. 393–405.
13. In-situ LA-ICP-MS trace elements analysis of magnetite: the Fenghuangshan Cu-Fe-Au deposit, Tongling, Eastern China / X. Huang, J. Gao, L. Qi, Y. Meng, Y. Wang, Z. Dai // *Ore Geology Reviews*. – 2016. – V. 72. – P. 746–759.
14. LA-ICP-MS trace element analysis of magnetite and pyrite from the Hetaoping Fe-Zn-Pb skarn deposit in Baoshan block, SW China: implications for ore-forming processes / F. Chen, J. Deng, Q. Wang, J.M. Huizenga, G. Li, Y. Gu // *Ore Geology Reviews*. – 2020. – V. 117. – № 3. – 103309. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2020.103309.
15. Genesis, geochemical evolution and metallogenic implications of magnetite: perspective from the giant Cretaceous Atlas Porphyry

- Cu-Au deposit (Cebu, Philippines) / J. Tian, Y. Zhang, L. Gong, D. Francisco, A. Berard // *Ore Geology Reviews*. – 2021. – V. 133. – 104084. DOI:10.1016/j.oregeorev.2021.104084.
16. Trace elements in magnetite as petrogenetic indicators / S.A.S. Dare, S.J. Barnes, G. Beaudoin, J. Méric, E. Boutroy, C. Potvin-Doucet // *Mineralium Deposita*. – 2014. – V. 49. – P. 785–796.
17. Масленников В.В. Проблемы моделей рудообразования // *Металлогения древних и современных океанов-2022*. – Миасс: ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, 2022. – Т. 28. – С. 3–8.
18. Hümmler K. Die Entstehung eisenreicher Gesteine durch Halmolyse (=submarine Gesteinszersetzung) // *Geologische Rundschau*. – 1922. – V. 13. – P. 40–136.
19. Пуркин А.В., Денисова Т.А. Геологические критерии прогнозирования и поисков на Урале скрытых стратиформных медноколчеданных месторождений, сформированных по продуктам субмаринного выветривания базальтов. – Свердловск: Уралгеология, 1987. – 190 с.
20. Злотник-Хоткевич А.Г. Железистые и кремнисто-железистые осадки колчеданных месторождений // *Кремнисто-железистые отложения колчеданоносных районов*. – Свердловск: УрО АН СССР, 1989. – С. 45–52.
21. Масленников В.В. Гальмиролиз и железнакопление // *Топорковские чтения: Материалы XI Междунар. науч. горно-геол. конф.* – Рудный: РИИ, 2004. – С. 33–45.
22. The formation of magnetite ores of the Glubochenskoe deposit, Turgai iron belt, Russia: new structural, mineralogical, geochemical, and isotopic constraints / N.R. Ayupova, K.A. Novoselov, V.V. Maslennikov, I.Yu. Melekestseva, S.P. Hollis, D.A. Artemyev, S.G. Tessalina // *Mineralium Deposita*. – 2021. – V. 56. – P. 103–123.
23. Вольфсон Ф.И., Титов В.Н. Основные особенности геологического строения Кансайского рудного поля // *Геология свинцово-цинковых месторождений Кансайского рудного поля*. – М.: Наука, 1965. – С. 21–29.
24. Моисеева М.И. Минералогия рудных месторождений северо-восточной части Кураминского хребта и сопредельных районов. – Ташкент: Фан, 1969. – 204 с.
25. Рахимов Ш.Х. Геолого-структурные условия локализации скарново-полиметаллических месторождений Карамазара. – Ташкент: Фан, 1978. – 142 с.
26. Золото-теллуридная минерализация в рудах Pb-Zn-Fe скарнового месторождения Акташ (Западный Карамазар, Таджикистан) / У.А. Ятимов, Н.Р. Аюпова, В.В. Масленников, В.А. Котляров, В. В. Шилловских // *Геология рудных месторождений*. – 2022. – Т. 64. – № 4. – С. 362–381.
27. Геология и рудоносности рудного района / М.И. Власова, М.Д. Котенев, В.П. Матяш, В.М. Мясников // *Геология и минеральные комплексы Западного Карамазара*. – М.: Недра, 1972. – С. 192–229.
28. Геология и рудоносности рудного района / Ю.С. Шихин, В.Н. Байков, Е.Н. Ищенко, Ж.Н. Кузнецов, В.В. Михайлов, А.А. Починков, П.А. Шехтман // *Геология и минеральные комплексы Западного Карамазара*. – М.: Недра, 1972. – С. 18–105.
29. Страхов Н.М. Основы теории литогенеза. – М.: Изд-во Акад. наук СССР, 1962. – 212 с.
30. Белоусов В.А., Полотов В.С. Отчет о доразведке нижних горизонтов рудной зоны № 9 месторождения Акташ. – Кайракум: Фонды Кайракумской ГРЭ, 1981. – 145 с.
31. Висмутовые минералы сульфидно-магнетитовых руд месторождения Акташ (Западный Карамазар, Таджикистан) / У.А. Ятимов, Н.Р. Аюпова, И.А. Блинов, В.А. Котляров // *Минералогия*. – 2019. – Т. 5. – № 4. – С. 39–51.
32. Заварицкит из сульфидно-магнетитовых руд скарнового месторождения Акташ, Западный Карамазар, Северный Таджикистан / У.А. Ятимов, Е.В. Белогуб, В.В. Шилловских, И.А. Блинов // *Записки Российского минералогического общества*. – 2021. – Т. 150. – № 1. – С. 92–100.
33. Биогенный наномагнетит в кирасе бокситоносной коры выветривания базальтов Южного Вьетнама / Н.С. Бортников, В.М. Новиков, А.П. Жухлистов, Н.М. Боева, С.В. Соболева, Е.А. Жегалло // *Доклады Академии наук*. – 2013. – Т. 451. – № 2. – С. 207–210.
34. Цианобактерии(?) в железистых кварцитах Курской магнитной аномалии / А.Ю. Розанов, М.М. Астафьева, Л.В. Зайцева, Н.А. Алфимова, С.Б. Фелицын // *Доклады Академии наук*. – 2016. – Т. 470. – № 3. – С. 360–362.
35. Чухров Ф.В. Некоторые вопросы генезиса осадочных железных руд // *Гипергенные окислы железа в геологических процессах*. – М.: Наука, 1975. – С. 91–111.
36. Онтоев Д.О. О колломорфных образованиях магнетита и о своеобразных пластинчатых и таблитчатых выделениях пирита в магнетитовых рудах // *Труды минералогического музея*. – М.: Изд-во Акад. наук СССР, 1959. – Вып. 9. – С. 74–86.
37. Полезные ископаемые Республики Башкортостан (руды меди, цинка, свинца) / Д.Н. Салихов, В.В. Масленников, И.Б. Серавкин, Г.И. Беликова, Б.Г. Галиуллин, В.Н. Никонов. – Уфа: Изд-во «Гилем», 2010. – 376 с.
38. Смирнов В.И. Корреляционные методы при парагенетическом анализе. – М.: Недра, 1981. – 174 с.
39. Butler I.B., Nesbitt R.V. Trace element distribution in the chalcopyrite wall of a black smoker chimney: insights from laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) // *Earth Planet. Sci. Lett.* – 1999. – V. 167. – P. 335–345.
40. Дубинин А.В. Геохимия редкоземельных элементов в океане. – М.: Наука, 2006. – 359 с.
41. Ятимов У.А., Сафаралиев Н.С., Котляров В.А. Пиррофанит из скарново-сульфидно-магнетитовых руд месторождения Акташ (Западный Карамазар) // *Уральская минералогическая школа*. – Екатеринбург: ИГТ УрО РАН, 2020. – № 26. – С. 138–140.
42. Lindsley D.H. The crystal chemistry and structure of oxide minerals as exemplified by the Fe-Ti oxides // *Oxide minerals* / Ed. by D. Rumble. – Washington DC: Mineralogical Society of America, 1976. – P. 1–60.
43. Wechsler B.A., Lindsley D.H., Prewitt C.T. Crystal structure and cation distribution in titanomagnetites (Fe_{3-x}Ti_xO₄) // *American Mineralogist*. – 1984. – V. 69. – P. 754–770.
44. Tracy R.J. Compositional zoning and inclusions in metamorphic minerals // *Characterization of metamorphism through mineral equilibria (Reviews in Mineralogy Vol 10)* / Ed. by J.M. Ferry. – Washington: Mineralogical Society of America, 1982. – P. 355–397.
45. La Tourette T.Z., Burnett D.S., Bacon C.R. Uranium and minor element partitioning in Fe-Ti oxides and zircon from partially melted granodiorite, Crater Lake, Oregon // *Geochim Cosmochim Acta*. – 1991. – V. 55. – P. 457–469.
46. Trace element geochemistry of magnetite from the giant Beiya gold polymetallic deposit in Yunnan Province, Southwest China and its implications for the ore forming processes / X.M. Sun, H. Lin, Y. Fu, D.F. Li, P. Hollings, T.J. Yang, Z.R. Liu // *Ore Geology Reviews*. – 2017. – V. 91. – P. 477–490.
47. Major- and trace-element magnetite-melt equilibria / R.L. Nielsen, L.M. Forsythe, W.E. Gallahan, M.R. Fisk // *Chemical Geology*. – 1994. – V. 117. – P. 167–191.
48. Toplis M.J., Carroll M.R. An experimental study of the influence of oxygen fugacity on Fe-Ti oxide stability, phase relations, and mineral-melt equilibria in ferro-basaltic systems // *Journal of Petrology*. – 1995. – V. 36. – P. 1137–1170.
49. Molecular-scale mechanisms of distribution and isotopic fractionation of molybdenum between seawater and ferromanganese oxides / T. Kashiwabara, Y. Takahashi, M. Tanimizu, A. Usui // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2011. – V. 75. – № 19. – P. 5762–5784.
50. Коржинский Д.С. Очерк метасоматических процессов // *Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях*. – М.: Изд-во АН СССР, 1953. – С. 335–456.
51. Овчинников Л.Н. Контактво-метасоматические месторождения Среднего и Среднего Урала. – Свердловск: Изд-во УФАИ АН СССР, 1960. – 495 с.
52. Жариков В.А. Скарновые месторождения // *Генезис эндогенных рудных месторождений*. – М.: Недра, 1968. – С. 220–302.
53. Einaudi M.T., Meinert L.D., Newberry R.J. Skarn deposits. *Econ Geol. 75th Anniversary Volume*. – Littleton: Society of Economic Geologists, 1981. – V. 75. – P. 317–391.
54. Meinert L.D. Igneous petrogenesis and skarn deposits // *Geol Assoc Can Special paper* / Ed. by R.V. Kirkham, W.D. Sinclair, R.I. Thorpe, J.M. Duke. – 1993. – V. 40. – P. 569–583.
55. Дербиков И.В. К проблеме генезиса железо-скарновых месторождений Западной Сибири (о вулканогенно-осадочном генезисе некоторых месторождений Казской группы). – Новосибирск: Труды СНИИГТМСА, 1964. – Вып. 35. – С. 82–100.

56. Дымкин А.М., Пругов В.П. Стратиформный тип железоруденения и его генетические особенности. – М.: Наука, 1980. – 200 с.
57. Новые данные о вулканогенно-осадочной природе некоторых магнетитовых руд Урала / Ю.Л. Булашевич, А.М. Дымкин, Б.А. Попов, А.К. Юрков // Доклады Академии наук СССР. – 1981. – Т. 261. – № 6. – С. 1188–1191.
58. О вулканогенно-осадочном происхождении магнетитовых руд Урала / Я.Н. Белевцев, В.П. Бухарев, В.В. Науменко, А.Ф. Гончарук, Б.А. Попов, В.А. Степанов, А.И. Усенко // Геология рудных месторождений. – 1982. – № 1. – С. 53–75.
59. Ивлев А.И. Качарское месторождение железа – новый взгляд на геологическое строение // Топорковские чтения: Материалы XI Междунар. науч. горно-геол. конф. – Рудный: РИИ, 2004. – С. 62–82.
60. Hentschel H. Zur Frage der Bildung der Eisenerze vom Lahn-Dill-Typ // Freib. Forschungsh. – 1960. – V. 79. – P. 82–105.
61. Rösler H.J. Genetische Probleme der Erze des sogenannten erweiterten Lahn-Dill-Typus // Ber. Geol. Des. DDR. – 1964. – V. 9. – P. 445–454.
62. Flick H., Nesbor H.D., Behnisch R. Iron ore of the Lahn-Dill type formed by diagenetic seeping of pyroclastic sequences – a case study on the Schalstein section at Gänsberg (Weilburg) // Geol. Rundschau. – 1990. – V. 79. – № 2. – P. 401–415.
63. Либрович Л.С. Геологическое строение Кизило-Уртазымского района на Южном Урале // Труды ЦНИГРИ. – М.: ОНТИ НКТП СССР, 1936. – 208 с.
64. Рыкус М.В., Рыкус Н.Г., Кондручина Л.С. Магнетитовая минерализация Акжарского колчеданного рудного поля // Минералогия, геохимия и полезные ископаемые Урала. – Уфа: БНЦ УрО АН СССР, 1992. – С. 23–34.
65. Масленников В.В. О возможной роли сипового биогальмиролиза в формировании субмаринных месторождений // Металлогения древних и современных океанов-2021. Сингенез, эпигенез, гипергенез. – Миасс: ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, 2021. – С. 5–9.
66. Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. – М.: Мир, 1968. – 368 с.

Поступила 19.09.2022 г.

Прошла рецензирование 07.10.2022 г.

Информация об авторах

Ятимов У.А., младший научный сотрудник Института минералогии Южно-Уральского федерального научного центра минералогии и геоэкологии УрО РАН.

Масленников В.В., доктор геолого-минералогических наук, профессор, член-корреспондент РАН, главный научный сотрудник Института минералогии Южно-Уральского федерального научного центра минералогии и геоэкологии УрО РАН.

Аюпова Н.Р., кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник Института минералогии Южно-Уральского федерального научного центра минералогии и геоэкологии УрО РАН.

Артемьев Д.А., кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник Института минералогии Южно-Уральского федерального научного центра минералогии и геоэкологии УрО РАН.

UDC 553.064.32(553.311.2)

TRACE ELEMENTS IN MAGNETITE AS INDICATORS OF FORMATION CONDITIONS OF IRON ORE OF AKTASH DEPOSIT, WESTERN KARAMAZAR, TAJIKISTAN

Umed A. Yatimov¹,
umed1990@list.ru

Valery V. Maslennikov¹,
mas@mineralogy.ru

Nuriya R. Ayupova¹,
ayupova@mineralogy.ru

Dmitry A. Artemyev¹,
artemyev@mineralogy.ru

¹ South Urals Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology UB RAS,
Ilmensky reserve, Miass, 456317, Russia.

The relevance. In recent years, the interest in study of the magnetite composition as an indicator of the conditions for forming iron ore deposits has increased due to the mass spectrometry with inductively coupled plasma and laser ablation. The application of mass spectrometry with inductively coupled plasma and laser ablation analysis for the study of magnetite is especially important in Western Karamazar, where magnetite deposits bearing polymetallic mineralization were preserved. The models of the origin of these deposits are still debatable. To solve this problem, we studied the textural and structural features of magnetite ores and the composition of trace elements (per 32 elements) of magnetite types.

The aim of the research is to obtain new mineralogical and geochemical data of magnetite types to develop a model for the evolution of Aktash type iron ores.

The objects of study are eight morphological varieties of magnetite in sulfide-magnetite ore bodies of the Aktash deposit at the Kansai ore field from Western Karamazar.

Methods. The mineral composition of ores was studied in polished sections using an Olympus BX51 optical microscope equipped with an Olympus DP12 digital camera. Minerals were examined using a Tescan Vega 3 sbu scanning electron microscope (Institute of Mineralogy SU FRC MG UB RAS). The contents of trace elements in magnetite were determined by the mass spectrometry with inductively coupled plasma and laser ablation on an Agilent 7700x mass spectrometer with the MassHunter software package and a New Wave Research UP-213 laser (Institute of Mineralogy SU FRC MG UB RAS). International standards were used for calibration and calculation: USGS NIST-610 and USGS GSD-1g glasses. The calculation was carried out in the Lolite program using ⁵⁶Fe as an internal standard.

Results. At the Aktash deposit, magnetite is subdivided into several morphological varieties: apohyaloclastic (Mt-1h), dendritic (Mt-1d), filamentous (Mt-1f), collomorphic kidney-shaped (Mt-1c) and radial-radiant (Mt-1r) magnetite-1 aggregates, zonal subhedral grains of magnetite-2 (Mt-2s), elongated lamellar crystals of magnetite-3 («mushketovite», Mt-3m), and nonzonal euhedral metacrystals of magnetite-4 (Mt-4e). We assumed that the magnetite-1 types were formed at the stages of halmyrolysis and diagenesis of calcareous volcanic-sedimentary deposits in the zones of gas seeps and bacterial chemosynthesis. The apohyaloclastic and collomorphic magnetites were formed after hyaloclasts, the other three types – by bacteriomorphic structures. Relict inclusions of aluminosilicates and accessory minerals are identified by elevated contents of Mg, Al, Zr, Cr, and V in apohyaloclastic magnetite-1h relative to those in bacteriomorphic magnetite (Mt-1d, 1f, 1r) at similar amounts of As. Bacteriomorphic magnetite is characterized by elevated contents of As, Sb, Mo, and W and low contents of Al, Ti, V, Cr, Mn, Ni, and Zn compared to magnetite-2s and -4e. At the stage of late diagenesis, the early aggregates of magnetite-1f, c, r were overgrown with zoned crystals of magnetite-2s. Magnetite-2s is characterized by the lowest contents of As, Sb, Mo, W with increasing concentrations of Al, Ti, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, and Bi due to partial replacement of skarn carbonates, aluminosilicates, sulfides, and pyrophanite with corroding aggregates. Similar to hematite, magnetite-3m formed after hematite crystals and concentrates W, Zn, and Mo. The replacement of early magnetite types by skarn minerals resulted in the formation of magnetite-4e, which isomorphically implied by the maximum amounts of Ti, V, Cr, Mn, Zn, that indicates the high temperature formation.

Key words:

Trace elements, magnetite, skarns, Aktash deposit, Western Karamazar.

Mineralogical and geochemical studies were supported by the Russian Science Foundation (Project no. 22-17-00215). Field work was carried out within the framework of the State Contract of the Institute of Mineralogy SU FRC MG UB RAS (no. 122031600292-6).

REFERENCES

- Maslennikov V.V., Ayupova N.R., Herrington R.J., Danyushevskiy L.V., Large R.R. Ferruginous and manganiferous haloes around massive sulphide deposits of the Urals. *Ore Geology Reviews*, 2012, vol. 47, pp. 5–41.
- Nadoll P., Mauk J.L., Hayes T.S., Koenig A.E., Box S.E. Geochemistry of magnetite from hydrothermal ore deposits and host rocks of the Mesoproterozoic Belt Supergroup, United States. *Economic Geology*, 2012, vol. 107, pp. 1275–1292.
- Nadoll P., Angerer T., Mauk J., French D., Walshe J. The chemistry of hydrothermal magnetite: a review. *Ore Geology Reviews*, 2014, vol. 61, pp. 1–32.
- Nadoll P., Mauk J.L., Leveille R.A., Koenig A.E. Geochemistry of magnetite from porphyry Cu and skarn deposits in the southwestern United States. *Mineralium Deposita*, 2015, vol. 50, pp. 493–515.

5. Chen W.T., Zhou M.-F., Gao J.-F., Hu R. Geochemistry of magnetite from Proterozoic Fe-Cu deposits in the Kangdian metallogenic province, SW China. *Mineralium Deposita*, 2015, vol. 50, pp. 1–15.
6. Chung D., Zhou M.-F., Gao J.-F., Chen W.T. In-situ LA-ICP-MS trace elemental analyses of magnetite: the late Paleoproterozoic Sokoman Iron Formation in the Labrador Trough, Canada. *Ore Geology Reviews*, 2015, vol. 65, pp. 917–928.
7. Wu C., Chen H., Hong W., Li D., Liang P., Fang J., Zhang L., Lai C. Magnetite chemistry and implications for the magmatic-hydrothermal ore-forming process: an example from the Devonian Yuleken porphyry Cu system, NW China. *Chemical Geology*, 2019, vol. 522, pp. 1–15.
8. Yan H., Tian J., Yu D., Di J., Li J., Liu Z. Hydrothermal origin of the Naojiao Fe deposit in Lingxiang district, Eastern China: Evidence from in-situ LA-ICP-MS magnetite trace element analysis. *Solid Earth Sciences*, 2021, vol. 6, no. 3, pp. 268–282.
9. Chernysheva N.E., Smelyanskaya G.A., Zaytseva G.N. *Tipomorfizm magnetita i ego ispolzovanie pri poiskakh i otsenke rudnykh mestorozhdeniy* [Magnetite typomorphism and its use in prospecting and evaluation of ore deposits]. Moscow, Nedra Publ., 1981. 236 p.
10. McQueen K.G., Cross A.J. Magnetite as a geochemical sampling medium: application to skarn deposits. *The State of the Regolith*. Ed. by R.A. Eggleton. Brisbane, Geological Society of Australia, 1998. pp. 194–199.
11. Dupuis C., Beaudoin G. Discriminant diagrams for iron oxide trace element fingerprinting of mineral deposit types. *Mineralium Deposita*, 2011, vol. 46, pp. 319–335.
12. Hu H., Li J.W., Lentz D., Ren Z., Zhao X.F., Deng X.D., Hall D. Dissolution reprecipitation process of magnetite from the Chengchao iron deposit: insights into ore genesis and implication for in-situ chemical analysis of magnetite. *Ore Geology Reviews*, 2014, vol. 57, pp. 393–405.
13. Huang X., Gao J., Qi L., Meng Y., Wang Y., Dai Z. In-situ LA-ICP-MS trace elements analysis of magnetite: The Fenghuangshan Cu-Fe-Au deposit, Tongling, Eastern China. *Ore Geology Reviews*, 2016, vol. 72, pp. 746–759.
14. Chen F., Deng J., Wang Q., Huizenga J.M., Li G., Gu Y. LA-ICP-MS trace element analysis of magnetite and pyrite from the Hetaoping Fe-Zn-Pb skarn deposit in Baoshan block, SW China: Implications for ore-forming processes. *Ore Geology Reviews*, 2020, vol. 117, 103309. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2020.103309.
15. Tian J., Zhang Y., Gong L., Francisco D., Berador A. Genesis, geochemical evolution and metallogenic implications of magnetite: perspective from the giant Cretaceous Atlas Porphyry Cu-Au deposit (Cebu, Philippines). *Ore Geology Reviews*, 2021, vol. 133, 104084. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2021.104084.
16. Dare S.A.S., Barnes S.J., Beaudoin G., Méric J., Boutroy E., Potvin-Doucet C. Trace elements in magnetite as petrogenetic indicators. *Mineralium Deposita*, 2014, vol. 49, pp. 785–796.
17. Maslennikov V.V. Problemy modelej rudoobrazovaniya [Problems of ore formation models]. *Metallogeniya drevnikh i sovremennykh okeanov-2022* [Metallogeny of ancient and modern oceans-2022]. Miass, SU FRC of MG of UB RAS, 2022. pp. 3–8.
18. Hümmler K. Die Entstehung eisenreicher Gesteine durch Halmyrolyse (=submarine Gesteinszersetzung) [Formation of iron-rich rocks through Halmyrolyse (=submarine rock decomposition)]. *Geologische Rundschau*, 1922, vol. 13, pp. 40–137.
19. Purkin A.V., Denisova T.A. *Geologicheskie kriterii prognozirovaniya i poiskov na Uralskoy skrytykh stratiformnykh med-nokolchedannykh mestorozhdeniy, sformirovannykh po produktam submarinnogo vyvetrivaniya bazaltov* [Geological criteria for prediction and prospecting of hidden stratiform copper sulfide deposits formed after products of submarine weathering of basalts at the Urals]. Sverdlovsk, Uralgeologiya Publ., 1987. 190 p.
20. Zlotnik-Khotkevich A.G. Zhelezistyie i kremnisto-zhelezistyie osadki kolchedannykh mestorozhdeniy [Ferruginous and siliceous-ferruginous sediments of massive sulfide deposits]. *Kremnisto-zhelezistyie otlozheniya kolchedanonosnykh raionov* [Siliceous-Ferruginous Deposits of the Sulfide-Bearing Districts]. Sverdlovsk, UB USSR AS Publ., 1989. pp. 45–52.
21. Maslennikov V.V. Galmirolyz i zhelezonakoplenie [Halmyrolysis and iron accumulation]. *Toporkovskie chteniya. Materialy XI Mezhdunarodnoy nauchnoy gorno-geologicheskoy Konferentsii* [Toporkov readings. Proceedings of the XI International scientific mining and geological conference]. Rudny, Rudny Industrial Institute, 2004. pp. 33–45.
22. Ayupova N.R., Novoselov K.A., Maslennikov V.V., Melekestseva I.Yu., Hollis S.P., Artemyev D.A., Tessalina S.G. The formation of magnetite ores of the Glubochenskoe deposit, Turgai iron belt, Russia: new structural, mineralogical, geochemical, and isotopic constraints. *Mineralium Deposita*, 2021, vol. 56, pp. 103–123.
23. Volfson F.I., Titov V.N. Osnovnye osobennosti geologicheskogo stroeniya Kansayskogo rudnogo polya [The main features of the geological structure of the Kansai ore field]. *Geologiya svintsovo-sinkovykh mestorozhdeniy Kansayskogo rudnogo polya* [Geology of lead-zinc deposits of the Kansai ore field]. Moscow, Nauka Publ., 1965. pp. 21–29.
24. Moiseeva M.I. *Mineralogiya rudnykh mestorozhdeniy severo-vostochnoy chasti Kuraminskogo khrebtia i soprodelnykh rayonov* [Mineralogy of ore deposits in the north-eastern part of the Kuraminsky Range and adjacent areas]. Tashkent, Fan Publ., 1969. 204 p.
25. Rakhimov Sh.H. *Geologo-strukturnye usloviya lokalizatsii skarno-polimetallicheskiykh mestorozhdeniy Karamazara* [Geological and structural conditions of localization of skarn-polymetallic deposits of Karamazar]. Tashkent, Fan Publ., 1978. 142 p.
26. Yatimov U.A., Ayupova N.R., Maslennikov V.V., Kotlyarov V.A., Shilovskikh V.V. Gold-telluride mineralization of the Aktash Pb-Zn-Fe skarn deposit (Western Karamazar, Tajikistan). *Geology Ore Deposits*, 2022, vol. 64, no. 4, pp. 362–381. In Rus.
27. Vlasova M.I., Kotenev M.D., Matyash V.P., Myasnikov V.M. Geologiya i rudonosnost' rudnogo rayona [Geology and ore content of the ore region]. *Geologiya i mineralnye komplekсы Zapadnogo Karamazara* [Geology and mineral complexes of Western Karamazar]. Moscow, Nedra Publ., 1972. pp. 192–229.
28. Shikhin Yu.S., Baikov V.N., Ishchenko E.N., Kuznetsov Zh.N., Mikhailov V.V., Pochinok A.A., Shekhtman P.A. Geologiya i rudonosnost' rudnogo rayona [Geology and ore content of the ore region]. *Geologiya i mineralnye komplekсы Zapadnogo Karamazara* [Geology and mineral complexes of Western Karamazar]. Moscow, Nedra Publ., 1972. pp. 18–105.
29. Strakhov N.M. *Osnovy teorii litogeneza* [Fundamentals of the theory of lithogenesis]. Moscow, Acad. Sciences of the USSR Publ., 1962. 212 p.
30. Belousov V.A., Polotov V.S. *Otchet o dorazvedke nizhnikh gorizontov rudnoy zony № 9 mestorozhdeniya Aktash* [Report on the additional exploration of the lower horizons of the ore zone No. 9 of the Aktash deposit]. Kairakkum, Funds of the Kairakkum EE, 1981. 145 p.
31. Yatimov U.A., Ayupova N.R., Blinov I.A., Kotlyarov V.A. Bismuth minerals of sulfide-magnetite ores from the Aktash deposit (Western Karamazar, Tajikistan). *Mineralogy*, 2019, vol. 5, no. 4, pp. 39–51. In Rus.
32. Yatimov U.A., Belogub E.V., Shilovskikh V.V., Blinov I.A. Zavaritskite from sulfide-magnetite ores of the Aktash Skarn deposit (Western Karamazar). *Zapiski Rossiyskogo Mineralogicheskogo Obshchestva*, 2021, vol. 150, no. 1, pp. 92–100. In Rus.
33. Bortnikov N.S., Novikov V.M., Zhukhlistov A.P., Boeva N.M., Soboleva S.V., Zhegallo E.A. Biogenic nanomagnetite in cuirass of the bauxite-bearing crust of weathering in basalt from South Vietnam. *Doklady Earth Sciences*, 2013, vol. 451, no. 1, pp. 754–757.
34. Rozanov A.Y., Astafieva M.M., Zaitseva L.V., Alfimova N.A., Felitsyn S.B. Cyanobacteria(?) in iron banded formations of the Kursk magnetic anomaly. *Doklady Biological Sciences*, 2016, vol. 470, no 1, pp. 231–233.
35. Chukhrov F.V. Nekotorye voprosy genezisa osadochnykh zheleznykh rud [Some questions of the genesis of sedimentary iron ores]. *Gipergennye oksidy zheleza v geologicheskikh processakh* [Hypergene oxides of iron in geological processes]. Moscow, Nedra Publ., 1975. pp. 91–111.
36. Ontoev D.O. O kolloformnykh obrazovaniyakh magnetita i o svoebraznykh plastinchatykh i tablitchatykh vydeleniyakh pirita v magnetitovykh rudakh [On colloform formations of magnetite and peculiar lamellar and tabular pyrite segregations in magnetite ores]. *Trudy mineralogicheskogo muzeya* [Proceedings of the Mineralogical Museum]. Moscow, AS of the USSR Publ., 1959. pp. 74–86.
37. Salikhov D.N., Maslennikov V.V., Seravkin I.B., Belikova G.I., Galiullin B.G., Nikonov V.N. *Poleznye iskopaemye Respubliki*

- Bashkortostan (rudy medi, tsinka, svintsya)* [Mineral resources of the Republic of Bashkortostan (ores of copper, zinc, lead)]. Ufa, Gilem Publ. house, 2010. 376 p.
38. Smirnov V.I. *Korrelyatsionnye metody pri parageneticheskom analize* [Correlation methods in paragenetic analysis]. Moscow, Nedra Publ., 1981. 174 p.
 39. Butler I.B., Nesbitt R.V. Trace element distribution in the chalcopyrite wall of a black smoker chimney: insights from laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS). *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1999, vol. 167, pp. 335–345.
 40. Dubinin A.V. *Geokhimiya redkozemelnykh elementov v okeane* [Geochemistry of rare earth elements in the ocean]. Moscow, Nauka Publ., 2006. 359 p.
 41. Yatimov U.A., Safaraliev N.S., Kotlyarov V.A. Pirofanit iz skarnovo-sulfidno-magnetitovykh rud mestorozhdeniya Aktash (Zapadny Karamazar) [Pyrophanite from skarn-sulfide-magnetite ores from the Aktash deposit (Western Karamazar)]. *Uralskaya mineralogicheskaya shkola* [Ural Mineralogical School]. Ekaterinburg, IGG of UB RAS Publ., 2020. pp. 138–140.
 42. Lindsley D.H. The crystal chemistry and structure of oxide minerals as exemplified by the Fe-Ti oxides. *Oxide minerals*. Ed. by D. Rumble. Washington DC, Mineralogical Society of America, 1976. pp. 1–60.
 43. Wechsler B.A., Lindsley D.H., Prewitt C.T. Crystal structure and cation distribution in titanomagnetites (Fe_{3-x}Ti_xO₄). *American Mineralogist*, 1984, vol. 69, pp. 754–770.
 44. Tracy R.J. Compositional zoning and inclusions in metamorphic minerals. *Characterization of metamorphism through mineral equilibria (Reviews in Mineralogy Vol 10)*. Ed. by J.M. Ferry. Washington, Mineralogical Society of America, 1982. pp. 355–397.
 45. La Tourrette T.Z., Burnett D.S., Bacon C.R. Uranium and minor element partitioning in Fe-Ti oxides and zircon from partially melted granodiorite, Crater Lake, Oregon. *Geochim Cosmochim Acta*, 1991, vol. 55, pp. 457–469.
 46. Sun X.M., Lin H., Fu Y., Li D.F., Hollings P., Yang T.J., Liu Z.R. Trace element geochemistry of magnetite from the giant Beiya gold polymetallic deposit in Yunnan Province, Southwest China and its implications for the ore forming processes. *Ore Geology Reviews*, 2017, vol. 91 pp. 477–490.
 47. Nielsen R.L., Forsythe L.M., Gallahan W.E., Fisk M.R. Major and trace-element magnetite-melt equilibria. *Chemical Geology*, 1994, vol. 117, pp. 167–191.
 48. Toplis M.J., Carroll M.R. An experimental study of the influence of oxygen fugacity on Fe-Ti oxide stability, phase relations, and mineral-melt equilibria in ferro-basaltic systems. *Journal of Petrology*, 1995, vol. 36, pp. 1137–1170.
 49. Kashiwabara T., Takahashi Y., Tanimizu M., Usui A. Molecular-scale mechanisms of distribution and isotopic fractionation of molybdenum between seawater and ferromanganese oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, vol. 75, no. 19, pp. 5762–5784.
 50. Korzhinskiy D.S. Ocherk metasomaticheskikh protsessov [Essay on metasomatic processes]. *Osnovnye problemy v uchienii o magmatogennykh rudnykh mestorozhdeniyakh* [Main problems in the study of magmatogenic ore deposits]. Moscow, Academy of Sciences of the USSR Publ. House, 1953. pp. 335–456.
 51. Ovchinnikov L.N. *Kontaktovo-metasomaticheskie mestorozhdeniya Srednego i Severnogo Urala* [Contact-metasomatic deposits of the Middle and Northern Urals]. Sverdlovsk, Ufa Academy of Sciences of the USSR Publ. House, 1960. 495 p.
 52. Zharikov V.A. Skarnovye mestorozhdeniya [Skarn deposits]. *Genesis endogennykh rudnykh mestorozhdenii* [Genesis of Endogenous Ore Deposits]. Moscow, Nedra Publ., 1968. pp. 220–302.
 53. Einaudi M.T., Meinert L.D., Newberry R.J. Skarn deposits. *Econ. Geol. 75th Anniversary Volume*. Littleton, Society of Economic Geologists, 1981. vol. 75. pp. 317–391.
 54. Meinert L.D. Igneous petrogenesis and skarn deposits. *Geol Assoc Can Special paper*. Eds. R.V. Kirkham, W.D. Sinclair, R.I. Thorpe, J.M. Duke. Littleton, Society of Economic Geologists, 1993. Vol. 40. pp. 569–583.
 55. Derbikov I.V. K probleme genezisa zhelezo-skarnovykh mestorozhdeniy Zapadnoy Sibiri (o vulkanogenno-osadochnom genezise nekotorykh mestorozhdeniy Kazskoy gruppy) [On the problem of the genesis of iron-skarn deposits in Western Siberia (on the volcanogenic-sedimentary genesis of some deposits of the Kaz group)]. *Proceedings of SNIIGiMS*, 1964, Iss. 35, pp. 82–100.
 56. Dymkin A.M., Prugov V.P. *Stratiformny tip zhelezorudneniya i ego geneticheskie osobennosti* [Stratiform type of iron ore and its genetic features]. Moscow, Nauka Publ., 1980. 200 p.
 57. Bulashevich Yu.L., Dymkin A.M., Popov B.A., Yurkov A.K. Novye dannye o vulkanogenno-osadochnoy prirode nekotorykh magnetitovykh rud Urala [New data on the volcanogenic-sedimentary nature of some magnetite ores in the Urals]. *Doklady Akademii nauk SSSR*, 1981, vol. 261, no. 6, pp. 1188–1191.
 58. Belevtsev Ya.N., Bukharev V.P., Naumenko V.V., Goncharuk A.F., Popov B.A., Stepanov V.A., Usenko A.I. O vulkanogenno-osadochnom proiskhozhdenii magnetitovykh rud Urala [On the volcanogenic-sedimentary origin of the magnetite ores of the Urals]. *Geologiya rudnykh mestorozhdeniy*, 1982, no. 1, pp. 53–75.
 59. Ivlev A.I. Kacharskoe mestorozhdenie zheleza – novyy vzglyad na geologicheskoe stroenie [Kachar iron deposit – a new look at the geological structure]. *Toporkovskie chteniya. Materialy XI Mezhdunarodnoy nauchnoy gorno-geologicheskoy konferentsii* [Toporkov Readings. Proceedings of the XI International scientific mining and geological conference]. Rudny, Rudny, Rudny Industrial Institute, 2004. pp. 62–82.
 60. Hentschel H. Zur Frage der Bildung der Eisenerze vom Lahn-Dill-Typ [On the question of the formation of iron ores of the Lahn-Dill type]. *Freib. Forschungsh.*, 1960, vol. 79, pp. 82–105.
 61. Rösler H.J. Genetische Probleme der Erze des sogenannten erweiterten Lahn-Dill-Typus [Genetic problems of ores of the so-called extended Lahn-Dill type]. *Ber. Geol. Des. DDR*, 1964, vol. 9, pp. 445–454.
 62. Flick H., Nesbor H.D., Behnisch R. Iron ore of the Lahn-Dill type formed by diagenetic seeping of pyroclastic sequences – a case study on the Schalstein section at Gännsberg (Weilburg). *Geol. Rundschau*, 1990, vol. 79, no 2, pp. 401–415.
 63. Librovich L.S. *Geologicheskoe stroenie Kizilo-Urtazym'skogo rayona na Yuzhnom Urale* [Geological structure of the Kizilo-Urtazym region in the Southern Urals]. Moscow, ONTI NKTP USSR Publ., 1936. 208 p.
 64. Rykus M.V., Rykus N.G., Kondruchina L.S. Magnetitovaya mineralizatsiya Akzharskogo kolchedannogo rudnogo polya [Magnetite mineralization of the Akzhar pyrite ore field]. *Mineralogiya, geokhimiya i poleznye iskopaemye Urala* [Mineralogy, geochemistry and minerals of the Urals]. Ufa, BNC UB USSR AN Publ., 1992. pp. 23–34.
 65. Maslennikov V.V. O vozmozhnoy roli sipovogo biogalmyroliza v formirovaniy submarinnykh mestorozhdeniy [On the possible role of vulture biohalmyrolysis in the formation of submarine deposits]. *Metallogeniya drevnikh i sovremennykh okeanov-2021. Singenez, epigenez, gipergenez* [Metallogeny of ancient and modern oceans-2021. Syngeneses, epigeneses, hypergenesis]. Miass, SU FRC of MG of UB RAS, 2021. pp. 5–9.
 66. Garrels R.M., Christ C.L. *Rastvory, mineraly, ravnovesiya* [Solutions, Minerals, Equilibria]. Moscow, Mir Publ., 1968. 368 p.

Received: 19 September 2022.

Reviewed: 7 October 2022.

Information about the authors

Umed A. Yatimov, junior researcher, South Urals Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology UB RAS.

Valery V. Maslennikov, Dr. Sc., professor, correspondent member RAS, chief researcher, South Urals Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology UB RAS.

Nuriya R. Ayupova, Cand. Sc., leading researcher, South Urals Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology UB RAS.

Dmitry A. Artemyev, Cand. Sc., researcher, South Urals Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology of UB RAS.

УДК 574.5(571.1):546.296

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАДОНА-222 В ПОЧВАХ ПОЙМЫ И НАДПОЙМЕННЫХ ТЕРРАС РЕК ИРТЫША И ТОБОЛА

Алимова Гульсем Салимовна¹,
gulsem76@mail.ru

Токарева Алёна Юрьевна¹,
aytokareva@list.ru

Уткина Ирина Александровна¹,
utkina.67@bk.ru

Самкова Мария Владимировна¹,
maria-samkova08081602@mail.ru

¹ Тобольская комплексная научная станция Уральского отделения Российской академии наук
Россия, 626152, г. Тобольск, ул. имени академика Юрия Осипова, 15.

Актуальность. Полученные данные по распределению в почвах естественного радионуклида – радона-222, вносящего ключевую радиационную нагрузку для развития рака легких, актуальны как региональные показатели для Тюменской области при оценке потенциальной радоноопасности почв.

Цель: рассмотреть взаимосвязи физических параметров почвы (температуры, глубины) и атмосферного воздуха (температуры, влажности, давления) с плотностью потока радона-222 в почве, определить потенциально радоноопасные участки почв пойм и надпойменных террас рек Иртыша и Тобола.

Объекты: плотность потока радона-222 в почвах пойм и надпойменных террас рек Иртыша и Тобола в границах Тобольского, Вагайского и частично Ярковского районов Тюменской области Российской Федерации.

Методы. Измерение плотности потока радона-222 в почве выполнено методом пассивной сорбции радона-222 на активированном угле с последующим измерением активности сорбированного радона-222 в лабораторных условиях с помощью комплекса «Камера-01». Измерения активности радона-222 в угле выполнялись по β -излучению короткоживущих дочерних продуктов распада радона – свинца-214 и висмута-214, находящихся в состоянии радиоактивного равновесия с радоном-222, сорбированным в угле.

Результаты. Приводятся данные (2018–2021 гг.) по распределению плотности потока радона-222 в почвах пойм и надпойменных террас рек Иртыша и Тобола в границах Тобольского, Вагайского и частично Ярковского районов Тюменской области Российской Федерации. Плотность потока радона-222 с поверхности почвы на 73 из 76 исследуемых участках почв, расположенных в пойме и надпойменных террасах Иртыша и Тобола, не превышает 80 мБк/(м²·с), что относит данные почвы к первому классу радоноопасности в соответствии с ОСПОРБ 99/2010. Поверхность почв данных участков не является потенциально опасной. На глубине почв 0,4–1,0 м плотность потока радона-222 в среднем варьирует от 109,3 до 495 мБк/(м²·с), максимальные значения варьируют в пределах 1085...1280 мБк/(м²·с). Установлено достоверное влияние глубины почвы на распределение плотности потока радона-222 – от глубины к поверхности почвы концентрация радона-222 уменьшается. Плотность потока радона-222 не зависит от незначительных колебаний атмосферного давления, не установлены статистически значимые связи с температурой и влажностью атмосферного воздуха. Выявлено увеличение в почве средних значений плотности потока радона-222 в летний (август) и осенний (сентябрь) месяцы по сравнению с весенним (май) практически в два раза.

Ключевые слова:

Иртыш, Тобол, почва, пойма, надпойменная терраса, плотность потока радона-222.

Введение

На почвах поймы и надпойменных террас таких крупных рек, как Иртыш и Тобол, в Российской Федерации расположены населенные пункты разного типа, фермерские хозяйства, предприятия химической, нефтехимической промышленности, активно развивается строительство жилых, общественных и административных зданий. Во многих странах для обеспечения экологической безопасности таких территорий все больше внимания уделяется естественной радиоактивности [1]. Основной вклад в естественную радиоактивность вносит изотоп радиоактивного газа – радон-222, образуется в результате α -распада нуклида радия-226. Постоянно образуясь в природе при радиоактивном распаде материнских ядер, радон-222 перемешивается с атмосферным воз-

духом и представляет опасность для человека, вызывая рак органов дыхания [2, 3]. Установлено, что около 10 из 100 % зарегистрированных случаев рака легкого в мире связывают с воздействием радона-222 на организм человека [3, 4]. В Российской Федерации на заболеваемость и смертность населения от рака легкого, вызванного действием радона-222, приходится более 3000 новых случаев в год, что составляет около 6 % от общего количества числа новообразований органов дыхания [5]. Величиной, характеризующей активность радона-222, проходящего через единицу площади в единицу времени, является плотность потока радона-222, выражаемая в единицах мБк/(м²·с). В Российской Федерации в настоящее время действует основной нормативный документ – СП 2.6.1.2612-10 «Основные санитарные правила обеспечения радиа-

ционной безопасности» с изменениями на 16 сентября 2013 г. (ОСПОРБ 99/2010), в котором указаны допустимые значения плотности потока радона-222 с поверхности почв и грунтов, предназначенных для строительства жилых зданий, – не более 80 мБк/(м²·с), и не более 250 мБк/(м²·с) для зданий производственного назначения.

Исследуемая территория почв в административно-территориальном отношении находится в пределах Тобольского, Вагайского и Ярковского районов Тюменской области Российской Федерации. По почвенно-экологическому районированию исследуемая территория входит в Бореальный географический пояс, Европейско-Западно-Сибирскую таежно-лесную почвенно-биоклиматическую область [6]. По геоморфологической структуре исследуемая территория почв расположена в центральной части Западно-Сибирской равнины в границах Тобольского материка, в Кондинской и Среднеиртышской низменностях. Рельеф представляет собой четвертичные отложения низких террас озерно-аллювиального генезиса разных возрастов [7, 8]. Четвертичные ледниковые глины относятся к наиболее радиоактивным после юрских глин, в которых сосредоточены природные радиоактивные вещества, являющиеся потенциальным источником радонотделения [9], выявлено, что коэффициент эманирования образцов озерного ила самый высокий (0,56) по сравнению с аргиллитом (менее 0,1) [10].

В основном всплеск радоновых аномалий связывают с индуцированием сейсмотектонических движущих сил [3, 11–13], но в то же время появились публикации о необходимости различать аномалии радона-222 нетектонического происхождения [14]. Недостаточная изученность радоноопасности почв данной территории вызывает необходимость проведения исследований и получения современных данных о потенциально радоноопасных участках.

На скорость эсхалиции радона-222 из почвы могут влиять физические свойства почвы и атмосферного воздуха [15]. Этим исследованиям посвящен ряд публикаций. В одних публикациях выявлено незначительное влияние температуры и влажности атмосферного воздуха на концентрацию почвенного радона-222 [16], в других – слабое влияние температуры почвы [17]. В работе [18] ссылаются на отрицательную корреляцию между температурой воздуха и концентрацией радона-222, а в публикации [19], наоборот, – на положительную корреляцию между этими показателями. Авторы [20] предлагают экспоненциальную модель зависимости концентрации радона-222 от температуры в приземном слое атмосферы, подтвержденную индексом согласия Уиллмотта. Полученные исходные результаты говорят о сложности изучения факторов, влияющих на пути миграции и эсхалиции радона-222 в почвенном газе и атмосферном воздухе. Поэтому необходимо проводить подобные исследования на большем числе территорий, с разными granulометрическим составом и физическими свойствами почвы. Полученные данные полезны для составления карт концентраций радона-222, что позволяет прогнозировать радоновый риск.

Цель работы: изучить влияние физических параметров почвы (температуры, глубины) и атмосферного воздуха (температуры, влажности, давления) на распределение плотности потока радона-222 в почве; выявить потенциально радоноопасные участки почв поймы и надпойменных террас рек Иртыша и Тобола.

Материалы и методы

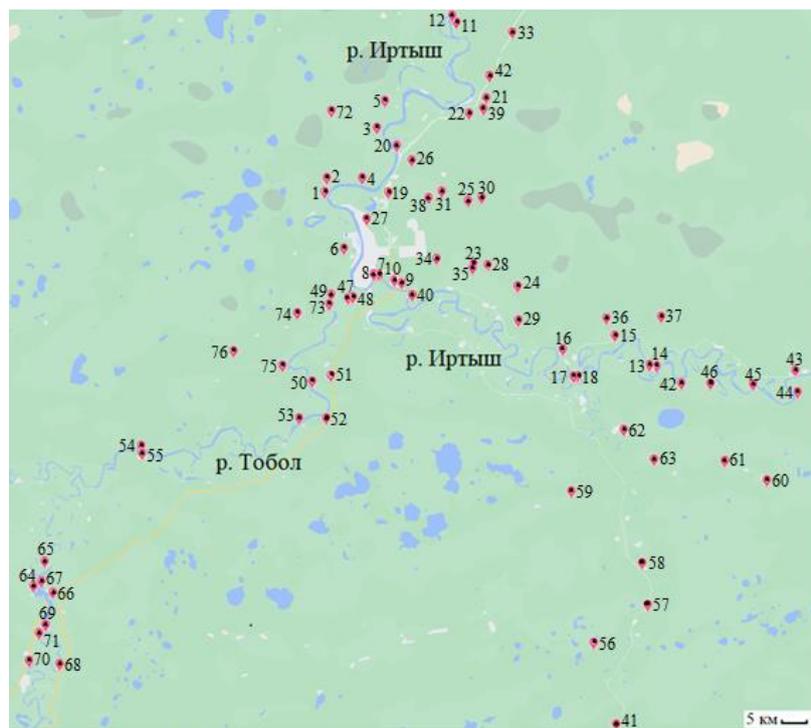
Работа проведена в два этапа. Первым этапом работ были выполнены измерения плотности потока радона-222 в почвах пойм и надпойменных террас рек Иртыша и Тобола в границах Тобольского, Вагайского и частично Ярковского районов Тюменской области Российской Федерации. За четыре года удалось подобрать 76 участков (рис. 1). Общая площадь исследованной территории составила около 15438 км². Участки подбирались в окрестностях, сопряженных с территориями населенных пунктов, расположенных в пойме и надпойменных террасах рек Тобола и Иртыша, также учитывалась их доступность, так как большая часть исследуемой территории является заболоченной [8].

По геоморфологическому районированию участки находятся в пределах Западно-Сибирской низменности: Кондинская низменность (1–6, 72, 76), Тобольский материк (7–46), Среднеиртышская низменность (47–71, 73–75) (рис. 1).

Первый этап исследований проводился в период с июня по июль ежегодно при температуре воздуха 23–30 °С, атмосферном давлении 746–761 мм рт. ст. и влажности воздуха 40–79 %.

Измерения плотности потока радона-222 проводились на участках с поверхности и на глубине 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 м почв. В данных отверстиях и с поверхности почвы выполнены измерения плотности потока радона-222 (средней за 4 часа) методом пассивной сорбции. В качестве пассивного пробоотборника применялась накопительная камера НК-32 (90×70 мм, снаряженная масса не более 50 грамм), содержащая внутри рабочий (сорбирующий) слой активированного угля, пересыпаемый из сорбционной колонки СК-13, которая устанавливается сверху, предотвращая рабочий слой угля от поступления радона-222 из атмосферы. Использование защитной колонки СК-13 делает камеру «открытой» и за время пробоотбора позволяет избежать перепадов давления в атмосфере и в самой камере. Накопительную камеру с сорбционной колонкой устанавливали на заданную глубину почвы.

Измерения плотности потока радона-222 выполнены комплексом для мониторинга радона «КАМЕРА-01» (номер в Госреестре средств измерений Российской Федерации 26748-04). Данный прибор позволяет выполнять измерение плотности потока радона-222 от 3 до 10⁵ мБк/(м²·с) с пределами допускаемой основной относительной погрешности измерений не более 30 %. Регенерация активированного угля для очистки от сорбированных молекул воды и радона-222 проводилась путем его сушки в сушильном шкафу ШСП-0.25-200 при температуре 140 °С в течение 2 часов.



1	58.317367; 68.116950	27	58.266867; 68.263717	53	57.891217; 68.027217
2	58.325733; 68.123583	28	58.180417; 68.684567	54	57.838483; 67.475783
3	58.438033; 68.309200	29	58.077217; 68.791933	55	57.824383; 67.479900
4	58.344583; 68.234400	30	58.307133; 68.664267	56	57.465667; 69.056983
5	58.483133; 68.330867	31	58.318067; 68.524883	57	57.537133; 69.242883
6	58.200733; 68.178483	32	58.532500; 68.692233	58	57.616583; 69.222467
7	58.162983; 68.303583	33	58.613017; 68.770350	59	57.753375; 68.975797
8	58.163617; 68.288067	34	58.192283; 68.507317	60	57.773833; 69.657417
9	58.150283; 68.378617	35	58.174767; 68.632267	61	57.810867; 69.510050
10	58.152283; 68.359283	36	58.081283; 69.099500	62	57.871283; 69.159867
11	58.631717; 68.580383	37	58.084050; 69.290150	63	57.814067; 69.262900
12	58.643883; 68.565333	38	58.306100; 68.478850	64	57.572933; 67.098083
13	57.991433; 69.274083	39	58.470417; 68.671283	65	57.619017; 69.137767
14	57.991433; 69.274067	40	58.124683; 68.422217	66	57.560000; 67.167250
15	58.048733; 69.128350	41	57.261300; 69.126617	67	57.581100; 67.127550
16	58.022250; 68.946900	42	57.958333; 69.360467	68	57.423967; 67.190233
17	57.972783; 68.998933	43	57.982900; 69.758317	69	57.497850; 67.140800
18	57.971821; 68.984982	44	57.942017; 69.766383	70	57.429333; 67.084083
19	58.316817; 68.337733	45	57.956467; 69.609817	71	57.482700; 67.119217
20	58.403833; 68.368483	46	57.958367; 69.462633	72	58.470733; 68.147300
21	58.491833; 68.680650	47	58.118900; 68.197383	73	58.116100; 68.128683
22	58.462483; 68.623517	48	58.120617; 68.213783	74	58.097517; 68.031217
23	58.182667; 68.635133	49	58.125633; 68.139367	75	57.988567; 67.972867
24	58.140950; 68.790083	50	57.959933; 68.071650	76	58.024350; 67.800967
25	58.300533; 68.615050	51	57.971333; 68.136833		
26	58.376717; 68.420550	52	57.891283; 68.120583		

Рис. 1. Расположение участков исследования плотности потока радона-222 в почвах

Fig. 1. Location of research sites of radon-222 flux density in soils

Согласно методике измерения плотности потока радона-222 с поверхности почвы допустимо использование от 1 до 5 накопительных камер; был произведен отбор проб угля с радона-222 в количестве двух на каждом участке [21]. Аппаратурное время измерения суммарной активности радона-222 в угле рабочего слоя НК-32 составило 2525 с.

Вторым этапом проведены исследования по выявлению статистически значимых связей между показателями физических свойств атмосферного воздуха (температуры, давления, влажности), температуры почвы и плотности потока ^{222}Rn по глубине почвы от 0

до 0,6 м. Для этого в 2019 г. на территории Тобольской комплексной научной станции Уральского отделения Российской академии наук, расположенной в центральной части города Тобольска, был выделен экспериментальный участок. В почве участка были выполнены отверстия диаметром 20 см и глубиной 0,2; 0,4; 0,6 м. Одновременно определялись плотность потока радона-222 в трехкратной повторности, физические свойства атмосферного воздуха – температура, влажность – с помощью термогигрометра ИВА-6Н-КП, давление атмосферного воздуха – барометром БАММ-1 и температура почвы – термометром TESTO 830-T1.

Статистический анализ полученных данных проведен в программе Statistica 10.0 (StatSoft Inc., США, 2011) при использовании тестов Колмогорова–Смирнова, критерия Шапиро–Уилка и Н-критерия Краскела–Уоллиса, критерия Стьюдента, коэффициента ранговой корреляции Спирмена K_S .

Результаты и обсуждение

Нормальное распределение выборки данных по критериям Колмогорова–Смирнова (KS) подтверждается уровнем значимости $p > 0,2$ и Шапиро–Уилки (SW) – $p > 0,05$. Полученные на экспериментальном участке выборки данных ($n=311$) плотности потока радона-222 (Q), температуры почвы ($t_{\text{почвы}}$), параметров атмосферного воздуха (температуры (t), давления (P) и влажности (W)) по глубине почвы H , равной 0 ($n=78$), 0,2 ($n=78$), 0,4 ($n=78$), 0,6 ($n=77$) м, не подчиняются закону нормального распределения Гаусса, так как не выполняются указанные выше условия (табл. 1).

Таблица 1. Распределение выборки данных (по критериям Колмогорова–Смирнова (KS) и Шапиро–Уилки (SW))

Table 1. Distribution of data sampling (Q , t_{soil} , W , P , t) by Kolmogorov–Smirnov (KS) and Shapiro–Wilkie (SW) criteria

Q , мБк/(м ² ·с)/ Q , mBq/(m ² ·s)	n	%	
KS=0,12321, $p < 0,01$ KS=0,12321, $p < 0,01$ SW=0,91105, $p=0$ SW=0,91105, $p=0$	0 < $x \leq 50$	113	36,3
	50 < $x \leq 100$	58	18,7
	100 < $x \leq 150$	60	19,3
	150 < $x \leq 200$	37	11,9
	200 < $x \leq 250$	25	8,0
	250 < $x \leq 300$	9	2,9
	300 < $x \leq 350$	7	2,3
350 < $x \leq 400$	2	0,6	
W , %	n	%	
KS=0,13299, $p < 0,01$ KS=0,13299, $p < 0,01$ SW=0,92927, $p=0$ SW=0,92927, $p=0$	35 < $x \leq 40$	35	11,3
	40 < $x \leq 45$	60	19,3
	45 < $x \leq 50$	24	7,7
	50 < $x \leq 55$	48	15,4
	55 < $x \leq 60$	48	15,4
	60 < $x \leq 65$	60	19,3
65 < $x \leq 70$	36	11,6	
t , °C	n	%	
KS=0,17177, $p < 0,01$ KS=0,17177, $p < 0,01$ SW=0,91650, $p=0$ SW=0,91650, $p=0$	5 < $x \leq 10$	36	11,6
	10 < $x \leq 15$	38	12,2
	15 < $x \leq 20$	142	45,7
	20 < $x \leq 25$	95	30,6
$t_{\text{почвы}}/t_{\text{soil}}$, °C	n	%	
KS=0,06242, $p < 0,2$ KS=0,06242, $p < 0,2$ SW=0,97901, $p=0,00016$ SW=0,97901, $p=0,00016$	4 < $x \leq 6$	2	0,6
	6 < $x \leq 8$	14	4,5
	8 < $x \leq 10$	47	15,1
	10 < $x \leq 12$	43	13,8
	12 < $x \leq 14$	76	24,4
	14 < $x \leq 16$	58	18,6
	16 < $x \leq 18$	58	18,6
	18 < $x \leq 20$	13	4,2
P , кПА/кРА	n	%	
KS=0,13311, $p < 0,01$ KS=0,13311, $p < 0,01$ SW=0,95668, $p=0$ SW=0,95668, $p=0$	99,5 < $x \leq 100$	24	7,7
	100 < $x \leq 100,5$	36	11,6
	100,5 < $x \leq 101$	83	26,7
	101 < $x \leq 101,5$	48	15,4
	101,5 < $x \leq 102$	72	23,2
	102 < $x \leq 102,5$	24	7,7
	102,5 < $x \leq 103$	24	7,7

Для оценки корреляционной связи между двумя показателями, у которых выборки данных не имеют нормального распределения, применен корреляционный анализ с использованием коэффициента ранговой корреляции Спирмена K_S (табл. 2)

Оценка статистической значимости коэффициента ранговой корреляции Спирмена K_S выполнена с помощью теста Стьюдента по t-статистике по условию $|t_{\text{набл}}| \geq t_{\text{крит}}$:

$$t_{\text{набл}} = K_S \cdot (N-2)^{1/2} / (1 - K_S^2)^{1/2}.$$

Таблица 2. Корреляции рангового порядка Спирмена (K_S)
Table 2. Spearman rank order correlations (K_S)

Параметр Parameter	K_S	$k(N-2)^{**}$	P	Качественная характеристика силы связи* Qualitative characteristic of the connection strength*	$t_{\text{набл}}$ t_{observed}	$t_{\text{крит}}$ t_{critical}
Q , H	0,80	23,3	0,0000	высокая/high	6,43	3,7
Q , t	0,22	3,9	0,0001	слабая/weak	0,45	8,6
Q , W	0,10	1,8	0,0696	слабая/weak	0,14	5,9
Q , $t_{\text{почвы}}(t_{\text{soil}})$	0,14	2,4	0,0151	слабая/weak	0,22	8,3
Q , P	0,004	0,1	0,9507	незначима insignificant	0,001	6,3

Примечание: *по шкале Чеддока; ** $k(N-2)$ – число степеней свободы, где N – число коррелируемых пар показателей, $t_{\text{набл}}$ и $t_{\text{крит}}$ – значения критерия Стьюдента.

Note: *according to the Cheddock scale; ** $k(N-2)$ – number of degrees of freedom, where N is the number of correlated pairs of indicators, t_{observed} and t_{critical} are values of the Student's test.

В результате коэффициент корреляции является незначимым между величинами плотности потока радона-222 (Q) и показателями почвы, атмосферного воздуха ($t_{\text{почвы}}$, t , W , P). Следует отметить, что в период проведения эксперимента колебания давления атмосферного воздуха были незначительны – от 99,5 до 103 кПа (табл. 1). Возможно, поэтому значимые связи между плотностью потока радона-222 и давлением атмосферного воздуха не выявлены. Так, в работе [22] указано, что резкие скачки атмосферного давления вызывают изменение значений плотности потока радона-222 с поверхности почвы: при резком падении атмосферного давления поток воздуха направлен из почв в атмосферу, что вызывает увеличение плотности потока радона-222 с поверхности почвы.

Статистически значимая корреляционная зависимость наблюдается только между значениями плотности потока радона-222 и глубиной почвы (табл. 2).

На диаграмме Тьюки показано уменьшение значения медианы плотности потока радона-222 к поверхности почвы (рис. 2).

Для выявления статистически значимых различий между значениями Q и периодом отбора проб почвенного воздуха на экспериментальном участке использован непараметрический метод с применением рангового Н-критерия Краскела–Уоллиса, при котором выраженные корреляции значимы при $p < 0,05$ (табл. 3, 4).

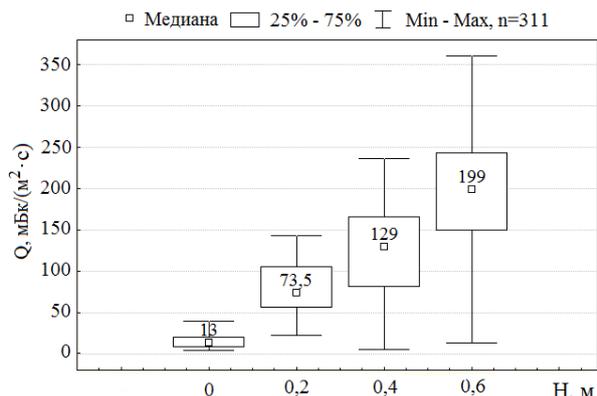


Рис. 2. Диаграмма Тьюки значений плотности потока радона-222 по глубине почвы, полученных на экспериментальном участке

Fig. 2. Tukey diagram of the radon-222 flux density values for the soil depth obtained at the experimental site

Таблица 3. Анализ парных различий (по дате отбора проб почвенного воздуха для определения Q) с использованием H-критерия Краскела–Уоллиса

Table 3. Analysis of paired differences (by the date of sampling of soil air to determine Q) using the Kruskal–Wallis H-criterion

№ пары/Pair no.	Месяц (парные различия) Month (paired differences)	n	Сумма рангов Sum of ranks	H-критерий Краскела–Уоллиса для выборки данных Q Kruskal–Wallis H-criterion for the sample data Q	Уровень значимости, p Significance level, p
1	Май/May	131	12267,50	29,8	0,0000
	Август August	96	13610,50		
2	Май/May	131	11701,00	30,2	0,0000
	Сентябрь September	84	11519,00		
3	Август August	96	8717,00	0,007	0,9337
	Сентябрь September	84	7573,00		

Таблица 4. Средние значения плотности потока радона-222, полученные на экспериментальном участке в 2019 г.

Table 4. Average values of the radon-222 flux density obtained at the experimental site in 2019

Глубина почвы, м Depth of soil, m	Средние значения плотности потока радона-222, полученные на экспериментальном участке в 2019 г., мБк/(м²·с) Average values of radon-222 flux density obtained at the experimental site in 2019, mBq/(m²·s)		
	Май/May	Август/August	Сентябрь/September
0	10,7	16,8	20,0
0,2	52,8	101,5	92,9
0,4	69,9	152,3	160,4
0,6	127,3	249,6	231,0

Выявлено увеличение средних значений плотности потока радона-222 в летний (август) и осенний (сентябрь) месяцы по сравнению с весенним (май) практически в два раза по всей глубине почвы – от 0 до 0,6 м, при этом условия проведения эксперимента (территория, тип почвы, глубина) оставались неиз-

менными (табл. 3, 4). Возможно, распределение плотности потока ^{222}Rn в почве зависит от других факторов, например, от сезонных колебаний влажности почв или атмосферных осадков. В работе [23] установлено увеличение концентрации радона-222 в водной фракции почв в конце лета и осенью при высокой влажности почв. Сезонная динамика выделения радона-222 из почвы, где пиковое значение выхода радона-222 регистрировалось осенью, отмечена в работах и других авторов [24, 25].

На рис. 3 и в табл. 5 приведены средние значения и параметры распределения плотности потока радона-222 с поверхности и по глубине почвы в пределах Тобольского материка, Кондинской и Среднеиртышской низменностей. Не на всех 76 участках удалось отобрать пробы угля с радон-222, на глубинах почвы 0,4 м (75 участков), 0,6 м (74 участка), 0,8 м (67 участков), 1,0 м (48 участков) (табл. 5). Это обусловлено наличием грунтовых вод на глубине уже 0,6 м или наличием труднокопаемых тяжелых почвенных горизонтов с преобладанием глинистой фракции.

По результатам проведенных измерений с поверхности почв на 73 из 76 исследуемых участках средние значения плотности потока радона-222 не превышают 31,2 мБк/(м²·с) (рис. 3, табл. 5), за исключением участков 45, 46 и 50. Здесь наблюдается превышение допустимого значения плотности потока радона-222 с поверхности почв – более 80 мБк/(м²·с).

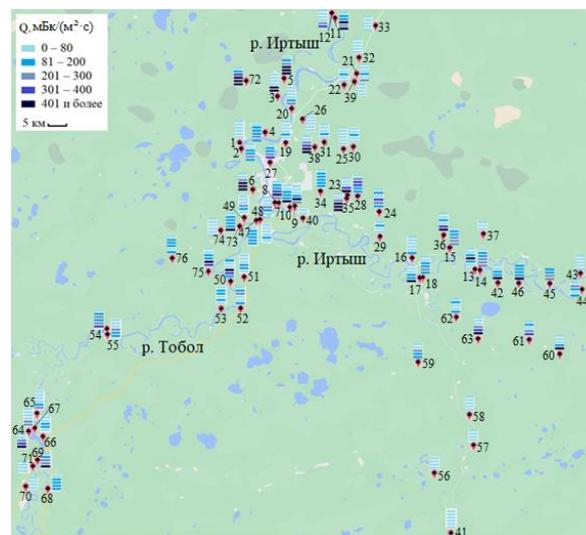


Рис. 3. Карта-схема распределения плотности потока ^{222}Rn в пойме и надпойменных террасах рек Иртыша и Тобола по глубине почвы – 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 м

Fig. 3. Schematic map of radon-222 flux density distribution in the floodplain and fluvial terraces above floodplain of the Irtysh and Tobol Rivers by soil depth – 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 m

Участки 45 (Тобольский материк) и 46 (Среднеиртышская низменность) расположены в прирусловой пойме р. Иртыш вблизи деревень Быкова и Лукина Вагайского района Тюменской области, где с поверхности почвы зафиксированы максимальные значения плотности потока радона-222 – 135,5 и 112,0 мБк/(м²·с),

соответственно. Участок 50 (Среднеиртышская низменность) находится в прирусловой пойме р. Тобол в окрестностях деревни Большая Блинникова Тобольского района Тюменской области, где на поверхности почвы выявлено 157 мБк/(м²·с) (рис. 3, табл. 5). Возможно, здесь играют роль взвешенные наносы с рек, ежегодно попадающие на пойму в период паводка, которые могут приносить разные химические соединения, в том числе и радионуклиды ряда распада урана-238.

Таблица 5. Параметры распределения плотности потока радона-222 с поверхности и по глубине почв в пределах Тобольского материка, Кондинской и Среднеиртышской низменностей

Table 5. Parameters of radon-222 flux density distribution from the surface and by soil depth within Tobolsk mainland, Kondinskaya and Medium-Irtyshskaya lowlands

Геоморфологическая структура Geomorphological structure	Глубина почвы, м Soil depth, m	Количество участков Number of sites	Плотность потока радона-222, мБк/(м ² ·с) Radon-222 flux density, mBq/(m ² ·s)			
			Среднее Average	Минимум Minimum	Максимум Maximum	Среднеквадратичное отклонение Standard deviation
			Кондинская низменность Kondinskaya lowland	0	8	17,0
	0,2	8	98,6	13,0	182,0	61,8
	0,4	8	204,0	27,0	450,0	156,1
	0,6	8	257,5	37,0	652,0	249,7
	0,8	8	349,5	30,0	775,0	255,9
	1,0	8	495,0	17,0	1200,0	474,4
Тобольский материк Tobolsk mainland	0	40	28,4	5,0	135,5	28,1
	0,2	40	80,2	8,0	239,5	60,2
	0,4	39	113,8	7	279,0	79,3
	0,6	38	165,8	22,3	494,5	127,9
	0,8	35	237,2	25,5	1085	228,6
	1,0	25	319,5	7,0	1280	307,5
Среднеиртышская низменность Sredneirtyshskaya lowland	0	28	31,2	7,0	157,0	32,9
	0,2	28	71,9	2,5	138,0	42,3
	0,4	28	109,3	7,0	298,0	85,3
	0,6	28	133,8	7,5	460,0	111,6
	0,8	24	210,6	27,0	606,5	149,3
	1,0	15	214,1	2,0	571,0	187,1

На глубине 0,4–1 м, как на экспериментальном участке (рис. 2), так и на исследуемых участках 1–76 (рис. 3, табл. 5), средние значения плотности потока радона-222 составляют уже более 80 мБк/(м²·с) и находятся в диапазоне 200...495 мБк/(м²·с), а максимальные – до 1280 мБк/(м²·с).

Рассеивание радона-222 от глубины к поверхности почв связано со свойствами газа. Образовавшись из материнских пород, радон-222, как инертный газ, поднимается вверх через слои почвы, не вступая в химические взаимодействия с её компонентами. Приближаясь к поверхности почвы, газ частично растворяется в молекулах воды, присутствующих в почве, частично адсорбируется частицами почвы различного гранулометрического состава. Достигая поверхности почвы, радон-222 диффузно перемешивается с атмосферным воздухом, но в силу своего большого атом-

ного веса (в 7–8 раз тяжелее воздуха) не поднимается в верхние слои атмосферы.

На некоторых участках максимальные значения плотности потока радона-222 на глубине почвы 0,8–1 м достигают до 1085...1280 мБк/(м²·с) (табл. 5). Это участок 6, надпойменная терраса р. Иртыш (38 м над уровнем моря) вблизи поселка Савинский Затон Тобольского района на глубине 1 м почвы – 1200 мБк/(м²·с), возможно, это связано с переносом радона-222 из подземных вод скважины (№ 8РГ, дата ликвидации 22.06.2015 г.), расположенной здесь. Это участок 35, надпойменная терраса р. Иртыш (94 м над уровнем моря) в окрестностях села Абалак Тобольского района на глубине 1 м почвы – 1280 мБк/(м²·с), и участок 42, надпойменная терраса р. Иртыш (51 м над уровнем моря) вблизи деревни Трушников Вагайского района на глубине 0,8 м – 1085 мБк/(м²·с). По суммарной величине плотности потока радона-222 почв участка № 35 (2686 мБк/(м²·с)) и участка 42 (1422 мБк/(м²·с)) можно сделать выводы о высоком, по сравнению с другими территориями, содержании материнских радионуклидов радона-222 в подстилающих породах. То есть максимальные значения плотности потока радона-222 до 1280 мБк/(м²·с) на глубине почв 0,8–1 м исследуемых участков можно объяснить геологией, тектонической структурой и подстилающими породами данных территорий.

Все исследуемые участки почв расположены на крупной тектонической структуре – Западно-Сибирской платформе, на ней чехол из осадочных пород, представляющий собой Западно-Сибирскую плиту, на плите расположена Западно-Сибирская низменность – по форме рельефа равнина различной высоты. В долине Иртыша, в пределах Тобольского материка, где расположены участки № 35 и 42 (с максимальной плотностью потока радона-222), верхний отдел (олигоцен) палеогеновой системы кайнозойской эратемы представлен верхними горизонтами туртасской свиты с мощностью от 6 до 105 м [26]. Одним из её признаков является наличие в минералогическом спектре глауконитоподобных зерен, глин (гидролюда–монтмориллонит), радиоактивность которых на 50 % обусловлена содержащимся в этих породах радия [26, 27]. Также суглинки и глины присутствуют в тобольской свите (начало среднего неоплейстоцена) с мощностью от 3 до 10 м, в делювиальных отложениях (dIII–Н, верхнее звено неоплейстоцена – голоцен) с мощностью до 6 м.

Тектоническая схема платформы в границах исследуемых участков включает в себя Тобольское поднятие, которое является линейной структурой Уральского складчатого пояса, возможно, сформированной на каледонидах Казахстана с последующей их переработкой герцинской складчатостью. Об этом свидетельствуют не только линейный («уральский») характер поднятия и наличие гранитоидов средне-позднепалеозойского возраста (источников урана и, соответственно, радона-222), но и отчетливо проявленный в грави- и магнитных полях типично порцевой характер сочленения этой структуры с крупными региональными структурами: Казахстанской и Ал-

тайской (Салымской) складчатых систем. С помощью региональной сейсморазведки выявлены разломы на границе этих систем, сопрягающихся в районе города Тобольска и села Абалак (исследуемый участок почв № 35) практически под прямым углом, через которые радон-222 может поступать естественным путем в окружающую среду [26].

На исследуемой территории высокие концентрации радона-222 зависят и от гранулометрического состава исследуемых почв. Почвы Кондинской низменности в большинстве представлены супесями, легкими и средними суглинками. Тобольский материк и Среднеиртышская низменность характеризуются суглинистыми почвами (легкими, средними и тяжелыми суглинками) [28]. Частицы глины, в силу своих высоких сорбционных свойств, выступают сорбентами радона-222, препятствуя тем самым выходу газа на поверхность почвы, образуя природный барьер [10]. К подобным выводам пришли другие исследователи [29, 30]. Распределение плотности потока радона-222 на исследуемых участках выглядит следующим образом: Кондинская низменность > Тобольский материк > Среднеиртышская низменность (табл. 5).

Таким образом, на исследуемых участках поверхность почв (за исключением 45, 46 и 50) к потенциально радоноопасной не относится. В то же время уже на глубине почв 0,4 м большинства участков плотность потока радона-222 превышает допустимое значение – 80 мБк/(м²·с). Поскольку исследуемые участки почв расположены вблизи населенных пунктов (деревень и поселков), где основные жилища – это одноэтажные частные строения, часто имеющие погреб или подвал, следует учитывать, что радоноопасными жилищами будут являться частные строения с неизолированным грунтом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. The first version of the Pan-European indoor radon map / J. Elío, G. Cinelli, P. Bossew, J. L. Gutiérrez-Villanueva, T. Tollefsen, M. de Cort, A. Nogarotto, R. Braga // *Natural Hazards and Earth System Sciences*. – 2019. – V. 19. – P. 2451–2464.
2. World Health Organization: WHO handbook on indoor radon: a public health perspective. Ed. by H. Zeeb, F. Shannoun. – France: World Health Organization, 2009. URL: https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/44149/9789241547673_eng.pdf?sequence=1 (дата обращения 06.07.2022).
3. Perrier F., Girault F. Harmonic response of soil radon-222 flux and concentration induced by barometric oscillations // *Geophysical Journal International*. – 2013. – V. 195. – P. 945–971.
4. Attributable to residential radon / J. Gaskin, D. Coyle, J. Whyte, D. Krewski // *Global Estimate of Lung Cancer Mortality Environmental Health Perspectives*. – 2018. – V. 126. – P. 1–8.
5. Ярмошенко И.В., Малиновский Г.П., Васильев А.В. Обобщение онкоэпидемиологических исследований связи рака легкого с радоном // *Медицина труда и промышленная экология*. – 2019. – Т. 59. – № 2. – С. 92–96.
6. Единый государственный реестр почвенных ресурсов России // Почвенный институт им. В.В. Докучаева. 2014. URL: <http://egpr.esoil.ru/content/3reg.html> (дата обращения 10.01.2022).
7. Каретин Л.Н. Почвы Тюменской области / отв. ред. С.С. Трофимов. – Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1990. – 283 с.
8. Константинова Е.Ю. Почвы области сопряжения высоких террас реки Иртыш с краевой частью возвышенности Тобольский материк // *Вестник Томского государственного университета. Биология*. – 2016. – № 2 (34). – С. 6–18.

Заключение

Плотность потока радона-222 с поверхности почвы на 73 из 76 исследуемых участков почв, расположенных в пойме и надпойменных террасах Иртыша и Тобола, не превышает 80 мБк/(м²·с). Поверхность почв данных участков не является потенциально опасной. На участках почв, расположенных в прирусловой пойме р. Иртыш в окрестностях деревень Быкова (№ 45) и Лукина (№ 46) Вагайского района Тюменской области, с поверхности почвы зафиксированы максимальные значения плотности потока радона-222 – 135,5 и 112,0 мБк/(м²·с) соответственно, в прирусловой пойме р. Тобол вблизи деревни Большая Блинникова (№ 50) Тобольского района Тюменской области – 157 мБк/(м²·с).

На глубине почв 0,4–1,0 м плотность потока радона-222 в среднем варьирует от 109,3 до 495 мБк/(м²·с), максимальные значения варьируют в пределах 1085...1280 мБк/(м²·с).

Установлено достоверное влияние глубины почвы на распределение плотности потока радона-222 – от глубины к поверхности почвы концентрация радона-222 уменьшается. Плотность потока радона-222 не зависит от температуры почвы и основных параметров атмосферного воздуха (температуры, незначительного перепада давления и влажности).

Выявлено увеличение в почве средних значений плотности потока радона-222 в летний и осенний месяцы по сравнению с весенним практически в два раза.

Работа выполнена в рамках фундаментальных научных исследований по теме: «Региональные особенности пространственно-временной дифференциации почв юга Тюменской области» (Регистрационный номер НИОКТР 122011900105-8).

9. Дорожко А.Л. Природный радон: проблемы и решения // *Разведка и охрана недр*. – 2010. – № 8. – С. 50–56.
10. Микляев П.С. Научные основы оценки потенциальной радоноопасности платформенных территорий: дис. ... д-ра геол.-минерал. наук. – М., 2015. – 307 с.
11. Friedmann H. Radon in earthquake prediction research // *Radiation Protection Dosimetry*. – 2011. – V. 149 (2). – P. 177–184.
12. Long range correlation in earthquake precursory signals / H. Chaudhuri, C. Barman, A.N.S. Iyengar, D. Ghose, P. Sen, B. Sinha // *The European Physical Journal Special Topics*. – 2013. – V. 222. – P. 827–838.
13. Riggio A., Santulin M. Earthquake forecasting: a review of radon as seismic precursor // *Bollettino di Geofisica Teorica ed Applicata*. – 2015. – V. 56 (2). – P. 95–114.
14. Novel determination of radon-222 velocity in deep subsurface rocks and the feasibility to using radon as an earthquake precursor / H. Zafrir, U. Malik, C. Chemo, Y. Ben Horin, Z. Zalevsky // *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*. – 2016. – V. 121 (9). – P. 6346–6364.
15. Радон: от фундаментальных исследований к практике регулирования / С.М. Киселев, М.В. Жуковский, И.П. Стамат, И.В. Ярмошенко. – М.: Изд-во «ФГБУ ГНЦ ФМБЦ им. А.И. Бурназяна ФМБА России», 2016. – 432 с.
16. Preliminary study on the variation of radon-222 inside greenhouse of Shouguang county, China / X. Li, X. Xu, W. Li, F. Wang, C. Hai // *Journal of environmental radioactivity*. – 2016. – V. 153. – P. 120–125.
17. Hiraó S., Yamazawa H., Moriizumi J. Estimation of the global ²²²Rn flux density from the Earth's surface // *Japanese Journal of Health Physics*. – 2010. – V. 45 (2). – P. 161–171.

18. Radon-222: environmental behavior and impact to (human and non-human) biota / M. Čujić, L. Janković Mandić, J. Petrović, R. Dragović, M. Đorđević, M. Đokić, S. Dragović // International journal of biometeorology. – 2020. – V. 65. – P. 69–83.
19. Radon variability in borehole from multi-parametric geophysical observatory of NW Himalaya in relation to meteorological parameters / L. Kamra, V.M. Choubey, N. Kumar, G. Rawat, D.D. Khandelwal // Applied Radiation and Isotopes. – 2013. – V. 72. – P. 137–144.
20. Podstawczyńska A., Pawlak W. Soil heat flux and air temperature as factors of radon (Rn-222) concentration in the near-ground air layer // Nukleonika. – 2016. – V. 61 (3). – P. 231–237.
21. Немтинов А.В. Методика измерения плотности потока радона с поверхности земли и строительных конструкций. – М.: НТЦ «НИТОН», 1993. – 6 с.
22. Механизмы формирования потока радона с поверхности почв на платформенных территориях (на примере г. Москвы) / П.С. Микляев, Т.Б. Петрова, Ю.А. Баннов, Н.Г. Анисимова // Сергеевские чтения. Международный год планеты Земля: задачи геоэкологии, инженерной геологии и гидрогеологии: материалы годичной сессии Научного совета РАН по проблемам геоэкологии, инженерной геологии и гидрогеологии. – М.: ООО «Издательство Геос», 2008. – С. 235–240.
23. Гулябянц Л.А., Калайдо А.В. Противорадоновая защита жилых и общественных зданий / под ред. И.Л. Шубина. – М.: Берлин: Директ-Медиа, 2020. – 232 с.
24. Multiple seasonality in soil radon time series / M. Siino, S. Scudero, V. Cannelli, A. Piersanti, A. D'Alessandro // Scientific Reports. – 2019. – V. 9:8610. – P. 1–13.
25. Лешуков Т.В. Радоновая опасность территорий добычи угля подземным способом (на примере Кузнецкого угольного бассейна): дис. ... канд. геол.-минерал. наук. – Грозный, 2021. – 105 с.
26. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:1000000 (третье поколение). Серия Западно-Сибирская. Лист О-42 – Тобольск. Объяснительная записка. – СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 2009. – 300 с.
27. Лебедев С.В. Радиоактивность осадочных пород и экологическая обстановка на территории Саблинского памятника природы // Вестник СПбГУ. Сер. 7. – 2012. – Вып. 2. – С. 22–32.
28. Alimova G.S., Tokareva A.Yu. The radon-222 field parameters in the floodplain and above-floodplain terrace soils of the Irtysh and Tobol Rivers // Ambient Science. – 2021. – V. 08 (1). – P. 20–23.
29. Сорбционные материалы на основе бентонитовой глины месторождения «Острожанское» для обеспечения безопасного обращения с радиоактивными отходами / Л.Н. Москальчук, А.А. Баклай, Т.Г. Леонтьева, Д.К. Стреленко // Труды БГТУ. Химия и технология неорганических веществ. – 2015. – № 3. – С. 70–77.
30. Comparative analysis of the measuring results of the radon flux density and Ra-226 specific activity for different soils types / K. Stavitskaya, N. Ryzhakova, A. Udalov, P. Almyakov // AIP Conference Proceedings. – 2019. – V. 2101. – P. 020013.

Поступила 05.09.2022 г.

Прошла рецензирование 26.09.2022 г.

Информация об авторах

Алимова Г.С., кандидат технических наук, заведующий химико-экологической лабораторией Отдела экологических исследований Тобольской комплексной научной станции Уральского отделения Российской академии наук.

Токарева А.Ю., научный сотрудник химико-экологической лаборатории Отдела экологических исследований Тобольской комплексной научной станции Уральского отделения Российской академии наук.

Уткина И.А., старший лаборант химико-экологической лаборатории Отдела экологических исследований Тобольской комплексной научной станции Уральского отделения Российской академии наук.

Самкова М.В., старший лаборант химико-экологической лаборатории Отдела экологических исследований Тобольской комплексной научной станции Уральского отделения Российской академии наук.

UDC 574.5(571.1):546.296

RADON-222 DISTRIBUTION IN THE SOILS OF THE FLOODPLAIN AND FLUVIAL TERRACES ABOVE FLOODPLAIN OF THE IRTYSH AND TOBOL RIVERS

Gulsem S. Alimova¹,
gulsem76@mail.ru

Alena Yu. Tokareva¹,
aytokareva@list.ru

Irina A. Utkina¹,
utkina.67@bk.ru

Maria V. Samkova¹,
maria-samkova08081602@mail.ru

¹ Tobolsk complex scientific station of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 15, Academician Yuri Osipov street, Tobolsk, 626152, Russia.

The relevance of the obtained data on distribution in the soils of the natural radionuclide – radon-222, which contributes to the key radiation load for lung cancer development, are relevant as regional indicators for the Tyumen region in assessing the potential radon danger of soils.

The main aim of the research is to consider interrelation of physical parameters of soil (temperature, depth) and atmospheric air (temperature, humidity, pressure) with radon-222 flux density in soil, to define potentially radon dangerous sections of soils in floodplains and above floodplain terraces of the Irtysh and Tobol rivers.

Objects: radon-222 flux density in soils of floodplains and above floodplain terraces of the Irtysh and Tobol rivers within Tobolsk, Vagaysk and partially Yarkovo districts of the Tyumen region of the Russian Federation.

Methods. Radon-222 density in soil was measured by passive sorption of radon-222 on activated carbon with further measurement of activity of sorbed radon-222 in laboratory conditions by means of complex «Camera-01». Radon-222 activity in coal was measured by β -radiation of short-lived decay products of radon – lead-214 and bismuth-214 which are in radioactive equilibrium with radon-222 sorbed in coal.

Results. The paper introduces the data (2018–2021) on radon-222 flux density distribution in soils of floodplains and fluvial terraces above floodplain of the Irtysh and Tobol rivers within the boundaries of Tobolsk, Vagaysk and partially Yarkovsky districts of the Tyumen Region of the Russian Federation. Radon-222 flux density from the soil surface does not exceed 80 mBq/(m²·s) in 73 out of 76 investigated plots of soils, located in the floodplain and fluvial terraces above floodplain of the Irtysh and Tobol rivers which corresponds to the first radon hazard class according to Basic Sanitary Rules for Radiation Safety (BSRERS 99/2010), approved in the Russian Federation. The surface of the soils of these sites is not potentially dangerous. Radon-222 flux density at soil depth of 0,4–1,0 m averages 109,3...495 mBq/(m²·s), maximum values vary within the limits of 1085...1280 mBq/(m²·s). The reliable influence of soil depth on distribution of radon-222 flux density was detected – radon-222 concentration decreases from the depth to the soil surface. Radon-222 flux density does not depend on insignificant variations in atmospheric pressure, no statistically significant relations with temperature and atmospheric air humidity were established. The average values of radon-222 flux density in soil in summer (August) and autumn (September) months increased nearly twice as much as in spring (May).

Key words:

Irtysh, Tobol, soil, floodplain, fluvial terrace above floodplain, radon-222 flux density.

The research was carried out within the fundamental scientific research on the subject: «Regional features of space-time differentiation of soils in the south of Tyumen region» (Registration number R&D 122011900105-8).

REFERENCES

1. Elío J., Cinelli, G., Bossew P., Gutiérrez-Villanueva J.L., Tollefsen T., De Cort M., Nogarotto A., and Braga R. The first version of the Pan-European indoor radon map. *Natural Hazards and Earth System Sciences*, 2019, vol. 19, pp. 2451–2464.
2. *World Health Organization: WHO handbook on indoor radon: a public health perspective*. Eds. H. Zeeb, F. Shannoun. France, World Health Organization, 2009. Available at: https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/44149/9789241547673_eng.pdf?sequence=1 (accessed 6 July 2022).
3. Perrier F., Girault, F. Harmonic response of soil radon-222 flux and concentration induced by barometric oscillations. *Geophysical Journal International*, 2013, vol. 195, pp. 945–971.
4. Gaskin J., Coyle D., Whyte J., Krewski D. Global estimate of lung cancer mortality attributable to residential radon. *Environmental Health Perspectives*, 2018, vol. 126, pp. 1–8.
5. Yarmoshenko I.V., Malinovskiy G.P., Vasilyev A.V. A meta-analysis of oncoepidemiological data on possible link between radon exposure and lung cancer. *Russian Journal of Occupational Health and Industrial Ecology*, 2019, vol. 2, pp. 92–96. In Rus.
6. *Ediny gosudarstvennyy reestr pochvennykh resursov Rossii* [Unified State Register of Soil Resources of Russia]. 2014. Available at: <http://egrpr.esoil.ru/content/3reg.html> (accessed 10 January 2022).
7. Karetin L.N. *Pochvy Tyumenskoy oblasti* [Soils of the Tyumen region]. Ed. by S.S. Trofimov. Novosibirsk, Nauka, Siberian branch Publ., 1990. 283 p.
8. Konstantinova E.Yu. Soils of the area of the conjugation of the high terraces of the Irtysh River with the edge of the Tobolsk mainland upland. *Tomsk State University Journal of Biology*, 2016, vol. 2 (34), pp. 6–18. In Rus.
9. Dorozhko A. L. Prirodny radon: problemy i resheniya [The natural radon: problems and solutions]. *Razvedka i okhrana nedr*, 2010, no. 8, pp. 50–56.
10. Miklyaev P.S. *Nauchnye osnovy otsenki potentsialnoy radonopasnosti platformennykh territoriy*. Diss. Dokt. nauk [Scientific basis for assessing the potential radon hazard of platform territories. Dr. Diss.]. Moscow, 2015. 307 p.

11. Friedmann H. Radon in earthquake prediction research. *Radiation Protection Dosimetry*, 2011, vol. 149 (2), pp. 177–184.
12. Chaudhuri H., Barman C., Iyengar A.N.S., Ghose D., Sen P., Sinha B. Long range correlation in earthquake precursory signals. *The European Physical Journal Special Topics*, 2013, vol. 222, pp. 827–838.
13. Riggio A., Santulin M. Earthquake forecasting: a review of radon as seismic precursor. *Bollettino di Geofisica Teorica ed Applicata*, 2015, vol. 56 (2), pp. 95–114.
14. Zafrir H., Malik U., Chemo C., Ben Horin Y., Zalevsky Z. Novel determination of radon-222 velocity in deep subsurface rocks and the feasibility to using radon as an earthquake precursor. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2016, vol. 121 (9), pp. 6346–6364.
15. Kiselev S.M., Zhukovsky M.V., Stamat I.P., Yarmoshenko I.V. *Radon: ot fundamentalnykh issledovaniy k praktike regulirovaniya* [Radon: from fundamental research to regulation practice]. Moscow, FGBU SRC Burnasyan FMBC, FMBA of Russia Publ. house, 2016. 432 p.
16. Li X., Xu X., Li W., Wang F., Hai C. Preliminary study on the variation of radon-222 inside greenhouse of Shouguang county, China. *Journal of environmental radioactivity*, 2016, vol. 153, pp. 120–125.
17. Hirao S., Yamazawa H., Moriizumi J. Estimation of the global ^{222}Rn flux density from the Earth's surface. *Japanese Journal of Health Physics*, 2010, vol. 45 (2), pp. 161–171.
18. Čujić M., Janković Mandić L., Petrović J., Dragović R., Đorđević M., Đokić M., Dragović S. Radon-222: environmental behavior and impact to (human and non-human) biota. *International journal of biometeorology*, 2020, vol. 65 (1), pp. 69–83.
19. Kamra L., Choubey V.M., Kumar N., Rawat G., Khandelwal D.D. Radon variability in borehole from multi-parametric geophysical observatory of NW Himalaya in relation to meteorological parameters. *Applied Radiation and Isotopes*, 2013, vol. 72, pp. 137–144.
20. Podstawczyńska A., Pawlak W. Soil heat flux and air temperature as factors of radon (Rn-222) concentration in the near-ground air layer. *Nukleonika*, 2016, vol. 61 (3), pp. 231–237.
21. Nemtinov A.V. *Metodika izmereniya plotnosti potoka radona s poverkhnosti zemli i stroitelnykh konstruksiy* [Methodology for measuring radon flux density from the ground surface and building structures]. Moscow, STC «NITON» Publ., 1993. 6 p.
22. Miklyaev P.S., Petrova T.B., Bannov Yu.A., Anisimova N.G. *Mekhanizmy formirovaniya potoka radona s poverkhnosti pochv na platformennykh territoriyakh (na primere g. Moskvy)* [Mechanisms of radon flux formation from soil surface in platform areas (by example of Moscow)]. *Sergeevskie chteniya. Mezhdunarodnyy god planety Zemlya: zadachi geologii, inzhenernoy geologii i gidrogeologii. Materialy godichnoy sessii Nauchnogo soveta RAN po problemam geologii, inzhenernoy geologii i gidrogeologii* [Sergeyev Readings. International Year of Planet Earth: Tasks of Geoecology, Engineering Geology and Hydrogeology. Proc. of the annual session of the RAS Scientific Council on Geoecology, Engineering Geology and Hydrogeology]. Moscow, Geos Publ. House, 2008. pp. 235–240.
23. Gulabyanc L.A., Kalaydo A.V. *Protivoradonovaya zashchita zhi-lykh i obshchestvennykh zdaniy* [Anti-radon protection of residential and public buildings]. Moscow, Berlin, Direkt-Media Publ., 2020. 232 p.
24. Siino M., Scudero S., Cannelli V., Piersanti A., D'Alessandro A. Multiple seasonality in soil radon time series. *Scientific Reports*, 2019, vol. 9:8610, pp. 1–13.
25. Leshukov T.V. *Radonovaya opasnost territoriy dobychi uglia podzemnym sposobom (na primere Kuznetskogo ugolnogo basseyna)*. Diss. Kand. nauk [Radon hazards in areas of underground coal mining (the example of the Kuznetsk coal basin). Cand. Diss.]. Grozny, 2021. 105 p.
26. *Gosudarstvennaya geologicheskaya karta Rossiyskoy Federatsii. Masshtab 1:1000000 (trete pokolenie). Seriya Zapadno-Sibirskaya. List O-42 – Tobolsk. Obyasnitelnaya zapiska* [State Geological Map of the Russian Federation. Scale 1:1000000 (third generation). West Siberian series. Sheet O-42 – Tobolsk. Explanatory note]. St-Petersburg, Kartograficheskaya fabrika VSEGEI Publ., 2009. 300 p.
27. Lebedev S.V. Radioaktivnost osadochnykh porod i ekologicheskaya obstanovka na territorii Sablinskogo pamyatnika prirody [Radioactivity of sedimentary rocks and the environmental situation on the territory of the Sablinsky Nature Monument]. *Vestnik SPbGU. Ser. 7*, 2012, no. 2, pp. 22–32.
28. Alimova G.S., Tokareva A.Yu. The radon-222 field parameters in the floodplain and above-floodplain terrace soils of the Irtysh and Tobol Rivers. *Ambient Science*, 202, vol. 08 (1), pp. 20–23.
29. Moskalchuk L.N., Baklay A.A., Leonteva T.G., Strelenko D.K. Sorption materials based on bentonite clay from Ostrozhanskoe deposit to ensure the safe management of radioactive waste. *The works of BGTU. Chemistry and technology of inorganic substances*, 2015, vol. 3, pp. 70–77. In Rus.
30. Stavitskaya K., Ryzhakova N., Udalov A., Almyakov P. Comparative analysis of the measuring results of the radon flux density and Ra-226 specific activity for different soils types. *AIP Conference Proceedings*, 2019, vol. 2101, p. 020013.

Received: 5 September 2022.
Reviewed: 26 September 2022.

Information about the authors

Gulsem S. Alimova, Cand. Sc., head of the Chemical-Ecological Laboratory, Tobolsk complex scientific station of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences.

Alena Yu. Tokareva, researcher, Tobolsk complex scientific station of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences.

Irina A. Utkina, senior laboratory assistant, Tobolsk complex scientific station of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences.

Maria V. Samkova, senior laboratory assistant, Tobolsk complex scientific station of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences.

УДК 622.276

АНАЛИЗ ОСОБЕННОСТЕЙ ПРИМЕНЕНИЯ ТЕХНОЛОГИИ CO₂ HUFF-N-PUFF

Соромотин Андрей Витальевич¹,
mrsavip@gmail.com

Лекомцев Александр Викторович¹,
alex.lekomtsev@mail.ru

Илюшин Павел Юрьевич¹,
ilushin-pavel@yandex.ru

¹ Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
Россия, 614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29.

Актуальность. Перспективным направлением разработки нефтяных месторождений является применение нетрадиционных способов добычи трудноизвлекаемых запасов. Особый интерес уделяется технологиям использования углекислого газа в условиях политики снижения углеродного следа в мировом энергобалансе. Диоксид углерода является одним из наиболее эффективных вытесняющих агентов для повышения нефтеотдачи пластов, который может растворяться в легкой и средней фракции нефти, способствуя ее набуханию, уменьшая вязкость и увеличивая подвижность. В связи с этим актуальной задачей является поиск и практическое применение эффективных решений. Одной из таких технологий использования углекислого газа является Huff-n-Puff.

Цель: провести оценку мирового опыта применения технологии CO₂ Huff-n-Puff; проанализировать факторы, влияющие на эффективность метода; установить взаимосвязь технологических факторов при использовании CO₂ Huff-n-Puff

Объект: технология CO₂ Huff-n-Puff.

Методы: литературный обзор; анализ параметров технологии.

Результаты. Технология CO₂ Huff-n-Puff отличается эффективностью в широком спектре свойств пласта и нефти. В ходе исследований выявлены основные критерии эффективности технологии Huff-n-Puff, наиболее важным из которых является достижение полной растворимости углекислого газа в нефти. Основными факторами, влияющими на эффективность данного процесса, являются режимные технологические параметры, естественная и искусственная трещиноватость, молекулярная диффузия. Оценен эффект прироста нефтеотдачи от влияния геометрии и длины трещин. Авторами статьи для анализа параметров технологии и выявления статистических зависимостей использована тепловая карта и характеристики распределения. Также применен градиентный бустинг (метод машинного обучения) с использованием библиотеки SHAP для определения влияния технологических параметров на эффективность CO₂ Huff-n-Puff. Установлен прирост нефтеотдачи от применения рассматриваемой технологии до 5,4%.

Ключевые слова:

углекислый газ, повышение нефтеотдачи пластов, высоковязкие нефти, Huff-n-Puff, интенсификация добычи нефти.

Введение

Процесс добычи пластовой жидкости сопровождается естественным снижением пластовой энергии, уменьшаются дебиты скважин, повышается обводненность добывающих скважин. В настоящее время в связи с сокращением запасов легких углеводородов вопрос разработки объектов высоковязкой нефти становится более актуальным. Традиционные методы не могут обеспечить высокий коэффициент извлечения в условиях отрицательной динамики пластового давления, наклонно-направленных профилей ствола скважин и высоковязкой нефти. Поэтому появляется потребность применения современных технологий. Термические методы повышения нефтеотдачи характеризуются эффективностью и экономичностью для добычи тяжелой нефти, но не могут применяться в глубоких коллекторах или пластах с малопроницаемыми продуктивными зонами из-за значительной величины тепловых потерь, поэтому технологии использования углекислого газа являются актуальными для внедрения на нефтяных месторождениях.

Перспективным направлением повышения нефтеотдачи пластов является применение технологии CO₂ Huff-n-Puff. Она показывает высокую эффективность

интенсификации притока тяжелой нефти. При реализации технологии углекислый газ закачивается в пласт через добывающую скважину, которую впоследствии закрывают для физико-химического взаимодействия с нефтью в призабойной зоне пласта. После выдержки в течение определенного периода времени скважина открывается для добычи.

Согласно исследованиям [1–5] использование CO₂ для повышения продуктивности и производительности добывающих скважин вызывает особый интерес в условиях политики снижения углеводородного следа в мировом энергобалансе. Среди используемых газов диоксид углерода является одним из наиболее эффективных вытесняющих агентов для повышения нефтеотдачи пластов (EOR – enhanced oil recovery), который может растворяться в легкой и средней фракции нефти, способствуя ее набуханию, уменьшая вязкость и увеличивая подвижность нефти. Углекислый газ имеет преимущество низкого минимального давления смесимости по сравнению с другими газами, такими как метан, азот и воздух и, следовательно, может быть проще достигнут режим смешивающегося заводнения (режим растворения газа в нефти). Смесимость газовой и нефтяной фаз может быть обеспечена

за счет однократного смешивания двух фаз при одно-контактном процессе [6, 7]. Также имеет место многоконтактная смешиваемость, которая подразделяется на два процесса – конденсации и испарения газа, – смесимость достигается за счет нескольких контактов между закачиваемым газом и сырой нефтью. При многоконтактном процессе закачиваемый газ обогащается за счет экстракции легких и промежуточных летучих компонентов сырой нефти, затем обогащенный газ растворяется (конденсируется) в сырой нефти, где образуется зона смешиваемости (переходная зона) между газовой и нефтяной фазами [8, 9].

Основными параметрами, влияющими на минимальное давление растворимости (смесимости), являются: пластовая температура, молекулярная масса компонентов нефти, мольная доля летучих компонентов нефти, мольная доля компонентов нефти (C₂–C₆) и мольные доли газового потока CO₂, H₂S, C₁ и N₂ [10]. В нанопорах легкие компоненты находятся в паровой фазе за счет увеличения температуры или уменьшения давления. Прогнозируемое капиллярное давление в наноканале (100 нм) почти на два порядка выше, чем в микроканале (10 мкм) [11]. Минимальное давление

растворимости углекислого газа в нефти зависит в большей степени от температуры в сравнении с составом. Легкие компоненты уменьшают интенсивность увеличения минимального давления растворимости в зависимости от температуры, в то время как наличие тяжелых компонентов приводит к обратному тренду [12]. Целью данной статьи является анализ и обобщение мирового опыта лабораторных исследований, моделирования и опытно-промышленных испытаний метода CO₂ Huff-n-Puff, а также выявление ключевых параметров, определяющих эффективность технологии.

Методология

Анализ результатов поиска по запросу «Утилизация CO₂» в базе данных Science Direct с 1988 по 2022 гг. показал 2950 упоминаний из 2295 исследовательских статей. График (рис. 1) иллюстрирует растущий положительный тренд количества публикаций по указанной тематике, что свидетельствует об увеличивающемся интересе исследователей к снижению углеродного следа в мировом энергобалансе. В настоящем обзоре рассматриваются преимущественно исследовательские статьи, опубликованные после 2010 г.

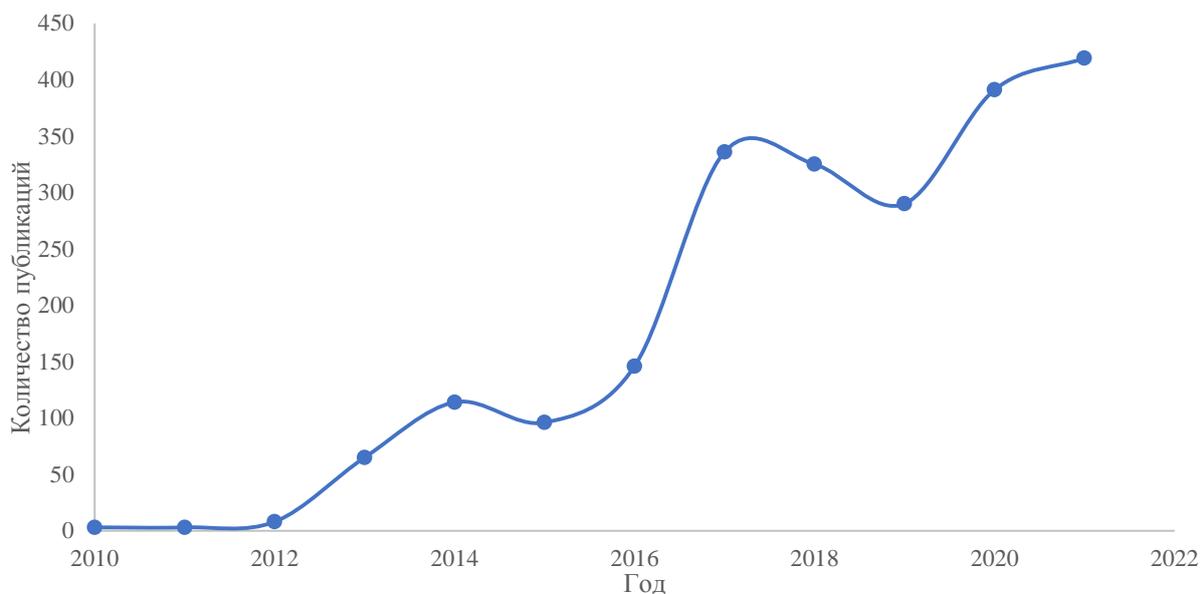


Рис. 1. Увеличение количества публикаций с 2010 г. на тему «Утилизация CO₂»

Fig. 1. Increase in the number of publications on the topic «Utilization of CO₂» since 2010

Для анализа параметров технологии и выявления статистических зависимостей использована тепловая карта и характеристики распределения параметров для оценки их влияния на дополнительную добычу нефти. Тепловая карта представляет собой графическое отображение корреляционной матрицы с выбранным методом корреляции Пирсона. В выборку попали следующие параметры:

- дополнительная добыча нефти (Incremental oil);
- объем закаченного агента (CO₂ injected);
- количество циклов (No of cycles);
- количество дней пропитки (Days of soak);
- пористость пласта (Porosity);
- проницаемость пласта (Permeability);

- плотность нефти (Oil gravity);
- вязкость нефти (Oil viscosity);
- толщина пласта (Thickness);
- глубина пласта (Depth).

Для оценки всех параметров применен градиентный бустинг – техника машинного обучения для задач классификации и регрессии, которая строит модель предсказания в форме ансамбля слабых предсказывающих моделей, обычно деревьев решений. Задача решалась посредством использования библиотеки SHAP и выявления вклада каждого из вышеприведенных параметров в конечное предсказание искомой величины – дополнительной добычи нефти. SHapley Additive exPlanations (SHAP) – это метод на основе

вектора Шепли, позволяющий выявить значение каждого признака. Для определения важности параметра происходит оценка предсказаний модели с и без данного признака [13].

Материалы

Растворение (смесимость) CO₂ в сырой нефти является доминирующим процессом массопереноса, на который приходится 90 % общего изменения состава. Основными факторами, влияющими на эффективность данного процесса, являются режимные технологические параметры, естественная и искусственная трещиноватость, молекулярная диффузия [11].

Режимные технологические параметры

Значительное влияние на эффективность технологии CO₂ Huff-n-Puff оказывает оценка корреляции технологических параметров, характеризующихся временными интервалами закачки и добычи. Выявление точных математических зависимостей нефтеотдачи от количества циклов, времени закачки, выдержки и до-

бычи позволит добиться максимального эффекта от проведения технологии CO₂ Huff-n-Puff [14–18].

Опытно-промышленные испытания технологии CO₂ Huff-n-Puff на 28 скважинах в Техасе подтвердили, что период выдержки не оказывает значительного влияния на извлечение нефти, если растворения углекислого газа в нефти не достигнуто (рис. 2).

В несмешиваемых условиях (газ находится в свободной фазе) процесс характеризуется более интенсивным растворением углекислого газа в воде с образованием угольной кислоты, чем при условиях смесимости углекислого газа с нефтью. Исследование в Южной Луизиане показало, что такой процесс может значительно изменить распределение насыщения и снизить обводненность скважин с 90 до 33 % благодаря ослаблению конусообразования воды [15]. Ключевым параметром оценки эффективности технологии Huff-n-Puff является удельный прирост добычи нефти к объему закачиваемого газа – Incremental Oil Production Per Volume Of Injection Gas (IOP).

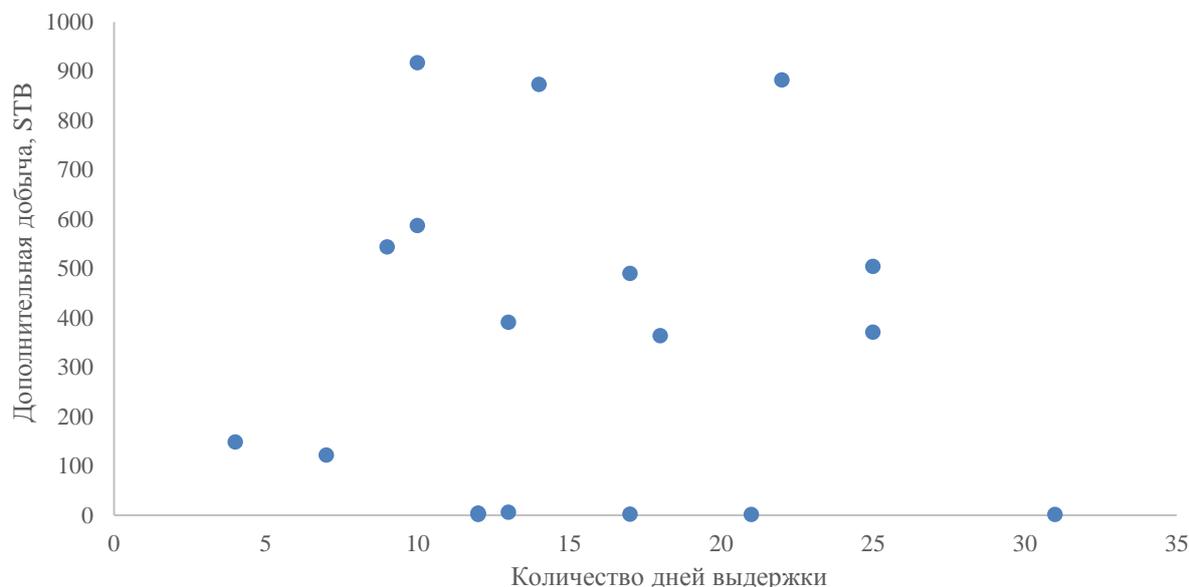


Рис. 2. Зависимость дополнительной добычи нефти от количества дней выдержки в несмешивающихся условиях [14], STB (stock tank barrel) – число баррелей нефти, приведённых к нормальным условиям

Fig. 2. Dependence of incremental oil production on the number of days of soak under immiscible conditions [14], STB (stock tank barrel) – the number of oil barrels brought to normal conditions

В условиях обводненных горизонтальных скважин с проницаемостью 100 мД и вязкостью нефти 1 мПа·с показано, что время фазы остановки и общий объем закачки газа оказывают меньшее влияние на конечную добычу в сравнении со скоростью закачки и временем закачки. Кратчайшее время закачки в 10 дней дает наилучшее значение IOP для всех случаев скорости закачки, значение IOP не имеет прямой связи с общим объемом закачки газа (табл. 1). Оптимальная скорость закачки, время закачки и время остановки составляют 11,3 млн м³/сут, 10 суток и 60 суток, соответственно [16].

В работе [17] приведены результаты экспериментальных исследований в условиях вязкости нефти 1,5 мПа·с и керновых моделей формаций Mancos и Ea-

gle Ford со значениями пористости 5 и 7,7 % соответственно. Отмечено влияние периода выдержки, давления выдержки и количества циклов. По результатам проведенных экспериментов коэффициент вытеснения нефти увеличился с 20 % при давлении 5,52 МПа до 65 % при минимальном давлении растворимости 10,34 МПа для керновой модели Eagle Ford и с 10 до 29 % для керновой модели Mancos. При давлении 24,13 МПа увеличение времени выдержки с 6 до 24 часов привело к увеличению коэффициента вытеснения на 9 % (Mancos) и 12 % (Eagle Ford). Закачка углекислого газа при минимальном давлении растворимости и выше приводит к увеличению коэффициента вытеснения при одинаковом количестве циклов.

Таблица 1. Показатель IOP/удельный прирост добычи нефти к объему закачиваемого газа при различных параметрах закачки газа [16]

Table 1. IOP/Incremental oil production per volume of injection gas index for various gas injection parameters [16]

Время остановки скважины, сут Soak time, days	Скорость закачки, млн м ³ /сут Injection rate, million m ³ /day	Время закачки газа, сут Gas injection time, days		
		10	30	60
10	11,3	2,64	2,37	2,02
	33,9	2,7	1,93	1,36
	11,3 (2 цикла/2 cycles)	2,83	2,38	2,06
	33,9 (2 цикла/2 cycles)	2,96	1,98	1,41
30	11,3	2,76	2,29	2
	33,9	2,71	1,93	1,37
	11,3 (2 цикла/2 cycles)	2,8	2,36	2,06
	33,9 (2 цикла/2 cycles)	2,87	2,01	1,41
60	11,3	2,6	2,09	1,92
	33,9	2,64	1,9	1,36
	11,3 (2 цикла/2 cycles)	3	2,32	2,02
	33,9 (2 цикла/2 cycles)	2,67	1,99	1,4

Исследования [18] подтверждают влияние проницаемости и скорости закачки CO₂ по технологии Huff-n-Puff на повышение коэффициента вытеснения нефти. Коэффициент извлечения нефти по истечении 20 лет увеличивается на 2,4; 3,8 и 4,9 % для проницаемости 0,001; 0,01 и 0,1 мД, соответственно и на 1,0; 3,6 и 5,4 % для скорости закачки 2,83; 28,3 и 283 млн м³/сут, соответственно. Более высокое время закачки определяет меньшее время добычи. Временной интервал времени, характеризующий растворение углекислого газа, не оказывает влияния на эффективность технологии. Вклад в совокупную добычу нефти после 7000 дней составил около 3,1; 3,2 и 3,3 % для трех случаев CO₂ Huff-n-Puff со временем выдержки в 7, 14 и 21 суток соответственно [19]. Высокая скорость закачки оказывает положительное влияние на эффективность технологии. Для обеспечения данного параметра необходимо наличие высокопроницаемых каналов фильтрации.

Осложняющим фактором при реализации технологии Huff-n-Puff является выпадение асфальтенов в пластовых условиях. Возможное образование асфальтенов

при технологии закачки CO₂ снижает проницаемость коллектора. Эффективность технологии CO₂ Huff-n-Puff чувствительна к возможному снижению проницаемости коллектора в связи с выпадением асфальтенов в системе «нефть – порода – углекислый газ». Возможен процесс инверсии смачиваемости породы с гидрофильной на гидрофобную [20–28]. Данный процесс математически смоделирован в масштабе зерна, и количественно оценен эффект снижения проницаемости из-за отложения асфальтенов по результатам экспериментальных исследований. Снижение проницаемости на 48,5 % наблюдалось после 6 циклов нагнетания CO₂, причем после первого цикла закачки проницаемость снизилась на 26,8 %, что указывает на интенсивное отложение асфальтенов на начальной стадии закачки. Результаты моделирования показали, что осаждение и отложение асфальтенов во время нагнетания CO₂ привело к снижению коэффициента извлечения нефти на 3,5 % после 6 циклов [29].

Эффект естественной и искусственной трещиноватости

В работах [30–32] приведены результаты исследований эффективности технологии CO₂ Huff-n-Puff в условиях естественной трещиноватости и трещин после ГРП с учетом их параметров и геометрии. Наличие трещин значительно увеличивает эффективность технологии CO₂ Huff-n-Puff ввиду более интенсивного вытеснения и снижения влияния параметра проницаемости матрицы. Естественные трещины коллектора – основные пути фильтрации углекислого газа. Проводимость трещины и время выдержки оказывают меньшее влияние [33]. Геометрия трещин оказывает влияние на технологию CO₂ Huff-n-Puff в связи с эффектом интерференции. Прирост коэффициента извлечения в случае наличия естественной трещиноватости неплоской системы трещин и проницаемости менее 0,01 мД составил 1,6 % в сравнении с неплоской системой трещин без естественной трещиноватости [34]. При условиях полного растворения углекислого газа в нефти значение проницаемости не оказывает влияния на коэффициент нефтеизвлечения (рис. 3).

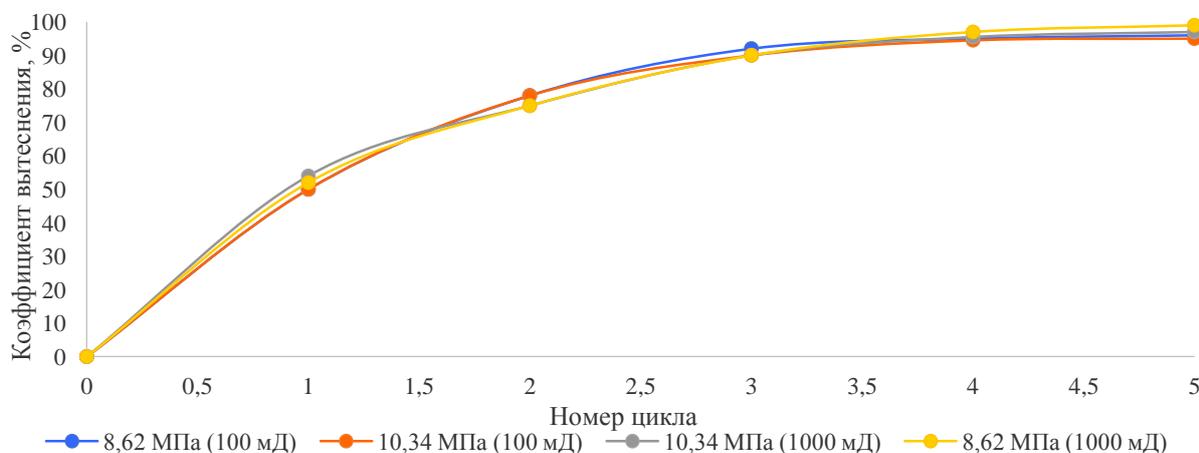


Рис. 3. Сравнение вытеснения нефти из зерна с низкой и высокой проницаемостью при условиях полного растворения углекислого газа в нефти [35]

Fig. 3. Comparison of oil displacement from a core with low and high permeability under conditions of complete miscibility of carbon dioxide in oil [35]

Технология CO₂ Huff-n-Puff обладает потенциалом увеличения добычи нефти в условиях горизонтальных скважин [36]. Трещины, полученные в результате применения технологии ГРП, могут обеспечить эффективную фильтрацию и большую площадь контакта углекислого газа с нефтью [37].

Эффективность процесса закачки при применении технологии CO₂ Huff-n-Puff характеризуется пятью факторами чувствительности, оцененными методом встроенной дискретной модели EDFM (embedded discrete fracture method), которая позволяет эффективно моделировать технологию CO₂ Huff-n-Puff в условиях коллектора с низкой проницаемостью и множественными трещинами гидроразрыва пласта [19]. Математическое моделирование технологии CO₂ Huff-n-Puff в условиях описания системы двойной пористости дает неточные значения в связи с влиянием стохастически распределенных трещин [38].

Авторами работы [39] исследовано влияние проницаемости коллектора, полудлины трещины, количества циклов, неоднородности коллектора и коэффициента диффузии углекислого газа на коэффициент нефтеотдачи при применении технологии CO₂ Huff-n-Puff. Коэффициент прироста нефтеотдачи за 30 лет добычи составляет 0,10; 1,40 и 3,25 %, что соответствует коэффициенту диффузии CO₂ 0,0001; 0,001 и 0,01 см²/с. Коэффициент прироста нефтеотдачи через 30 лет добычи составляет 1,40; 2,12 и 2,43 %, что соответствует количеству циклов 1, 2 и 3. Коэффициент прироста нефтеотдачи за 30 лет добычи составляет 0,13; 1,40 и 2,79 % для полудлины трещины 34, 64 и 95 м, соответственно.

Таким образом, эффект влияния естественной трещиноватости и геометрии трещин на увеличение нефтеотдачи при применении технологии CO₂ Huff-n-Puff может достигать более 2 %. Перспективным является применение технологии в условиях горизонтальных скважин совместно с ГРП для достижения большой площади контакта углекислого газа с нефтью.

Молекулярная диффузия

Важным механизмом массопереноса между флюидами в матрице и трещинах, особенно когда проницаемость матрицы менее 0,1 мД, является молекулярная диффузия [40–44]. Положительное влияние на нефтеотдачу данного процесса подтверждается в коллекторе с проницаемостью менее 0,1 мД и может составлять 0,2–0,3 % [43, 44]. Значение коэффициента молекулярной диффузии влияет на конечную нефтеотдачу. При молекулярной диффузии CO₂ на уровне 0,001 см²/с наблюдается отрицательный эффект [19].

Значение коэффициента молекулярной диффузии зависит от компонентов нефти, вязкости, температуры, давления и находится в диапазоне порядка 10⁻¹⁰–10⁻⁹ м²/с. Более высокое значение проницаемости нефти по шкале API (American Petroleum Institute) определяет более высокую концентрацию легких компонентов и, следовательно, более высокое значение коэффициента молекулярной диффузии [44]. В диапазоне значений 6–14 °API коэффициент диффузии изменяется незначительно и составляет 5·10⁻¹⁰ м²/с. Наблюдается резкое

увеличение коэффициента диффузии до 6·10⁻⁹ м²/с при плотности нефти более 15 °API.

Моделирование технологии

Дополнительной оценкой влияния физических процессов на увеличение добычи нефти при применении технологии CO₂ Huff-n-Puff является анализ корреляции практик моделирования технологии с фактическими эффектами воздействия. В направлении оптимизации параметров CO₂ Huff-n-Puff воздействия проведено математическое моделирование, определяющее влияние физических процессов на эффективность технологии [45, 46]. Математическое моделирование эффективности технологии CO₂ Huff-n-Puff в коллекторах сланцевой нефти учитывало молекулярную диффузию в углеводородной фазе, фазовое поведение смеси CO₂-нефть, вязкость компонентов и степень набухания нефти [47–50]. Примеры моделирования технологии CO₂ Huff-n-Puff в условиях различного типа коллектора, проницаемости, пористости, естественной и искусственной системы трещин приведено в табл. 2 [47].

Для формации Бакен (крупнейшая формация легкой нефти низкопроницаемых коллекторов на территории нефтегазозапасного бассейна Уиллистон в Северной Америке) эффективная проницаемость естественной трещины рассчитывалась с помощью ряда коэффициентов Дикстра–Парсона (DP) – индекс неоднородности коллектора и длин пространственной корреляции. Метод Дикстра–Парсона основан на том факте, что проницаемость многих пластов характеризуется логнормальным распределением. Коэффициент вертикальной неоднородности по проницаемости пласта рассчитывают в соответствии с теорией Дикстра–Парсона по формуле (1). Неоднородность коллектора оказывает существенное влияние как на первичный, так и на затяжной процесс воздействия. Нефтеотдача сильно зависит от коэффициента DP, но нечувствительна к длине корреляции. Модели с двойной пористостью/проницаемостью рекомендуются для коллекторов с естественной трещиноватостью [47].

$$V_{DP} = \frac{k_{50} - k_{84.1}}{k_{50}}, \quad (1)$$

где k_{50} – значение проницаемости, мД (50 % величин проницаемости больше данного значения); $k_{84.1}$ – значение проницаемости, мД (84,1 % величин проницаемости больше данного значения).

С помощью математического моделирования исследовано влияние неоднородности коллектора на нефтеотдачу во время технологии CO₂ Huff-n-Puff в коллекторах с проницаемостью менее 0,1 мД. Совокупный анализ лабораторных экспериментов и математического моделирования позволяет оценить влияние давления закачки на производительность закачки углекислого газа. Давление закачки должно быть выше, чем минимальное давление смеси, оцененное с помощью тестов slimtube [58] для получения высокой нефтеотдачи. Увеличение добычи коррелирует с эффектом смеси с коэффициентом детерминации более 0,95, оцененным экспериментальными работа-

ми и математическим моделированием. Для условий керновых моделей диаметром 1,5 дюйма и длиной 2 дюйма при значении пористости 6–8 %, проницаемости 0,0003–0,0005 мД эффект полной смесимости достигнут при давлении 11,2 МПа. Эффективное давление составило 12,4 МПа. Дальнейшее увеличение давления не приводит к повышению нефтеотдачи [58].

Аналогичные исследования [59] показывают сравнительно высокую эффективность CO₂ Huff-n-Puff при непрерывной закачке. Производительность выше в условиях коллектора с проницаемостью менее 0,03 мД. В диапазоне значений проницаемости от 0,001 до 0,1 мД дополнительная добыча нефти от CO₂ Huff-n-Puff составила около 3 %.

Таблица 2. Результаты моделирования CO₂ Huff-n-Puff [47]

Table 2. Simulation results for CO₂ Huff-n-Puff [47]

Источник Authors	Пористость, % Porosity, %	Проницаемость, мД·10 ⁻³ Permeability, mD·10 ⁻³	Естественная трещиноватость, мД Natural fracture, mD	Искусственная трещиноватость, мД Hydraulic fracture, mD	Модель Model
K.K. Mohanty, C. Chen, M.T. Balhoff [41]	6	0,1	–	83,3	Монопористость Single porosity
Tao Wan [51]	6	0,01	–	83,3	
W. Pu, T. Hoffman [52]	6,88	50	–	23	
Fai-Yengo [53]	10	50	–	100000	
C. Chen, M.T. Balhoff, K.K. Mohanty [42]	8 (матрица/matrix), 43 (трещины/fracture)	10	–	50	
D. Sanchez-Rivera, K.K. Mohanty, M.T. Balhoff [33]	8 (матрица/matrix), 43 (трещины/fracture)	10	1	50	
W. Yu, H. Lashgari, K. Sepehrnoori [54]	5,6	5	–	10	
W. Yu, H.R. Lashgari, K. Wu, K. Sepehrnoori [39]	7	0,01	–	50	
J. Sun, A. Zou, E. Sotelo, D. Schechter [38]	6 (матрица/matrix), 45 (трещины/fracture)	0,1	30	100	Дискретная сеть трещин Discrete fracture network
Yi Xiong [55]	5,6	0,3	0,1	4000	Комплекс моно- и двойной пористости Hybrid of double and single porosity
N. Alharthy, T.W. Teklu, H. Kazemi, R.M. Graves, S.B. Hawthorne, J. Braunberger, B. Kurtoglu [56]	5,6 (матрица/matrix), 0,22 (трещины/fracture)	0,5	0,005	100	Двойная пористость – двойная проницаемость Double porosity – double permeability
L. Li, J.J. Sheng, M. Watson [57, 58]	5,6 (матрица/matrix), 0,22 (трещины/fracture)	0,3	2,16·10 ⁻³	100	
P. Zuloaga-Molero, W. Yu, Y. Xu, K. Sepehrnoori, B. Li [34, 59]	7 (матрица/matrix)	10	5	Встроенное дискретное моделирование трещин Embedded discrete fracture modeling	
Y. Zhang, W. Yu, K. Sepehrnoori, Y. Di [60]	5,6 (матрица/matrix)	71	4,6		
B. Jia, J.S. Tsau, R. Barati [47]	6 (матрица/matrix), 0,3 (трещины/fracture)	1	0,03	100	Двойная пористость – двойная проницаемость Double porosity – double permeability

Результаты и обсуждения

В качестве определения параметров технологии и выявления корреляций был проанализирован опыт 33 практик [61]. Построена тепловая карта (рис. 5) и характеристики распределения параметров (рис. 4) для оценки влияния на дополнительную добычу нефти и их взаимовлияния.

Светлый цвет квадрата тепловой карты (рис. 5) характеризует положительную корреляцию; темный – отрицательную корреляцию. При вязкости нефти менее 10 мПа·с отмечаются положительные зависимости дополнительной добычи нефти от глубины пласта, температуры, коэффициента подвижности, плотности

нефти и отрицательная зависимость от вязкости нефти. При вязкости нефти более 10 мПа·с, наоборот, отмечается положительная корреляция дополнительной добычи нефти от вязкости нефти и отрицательные зависимости от глубины пласта, температуры, плотности нефти, коэффициента подвижности. Важно отметить противоположные корреляции дополнительной добычи нефти для вязкости нефти менее и более 10 мПа·с (рис. 5).

На рис. 6, 7 методом машинного обучения с помощью библиотеки SHAP отражен вклад параметров на дополнительную добычу нефти для двух выборок вязкости нефти – менее и более 10 мПа·с.

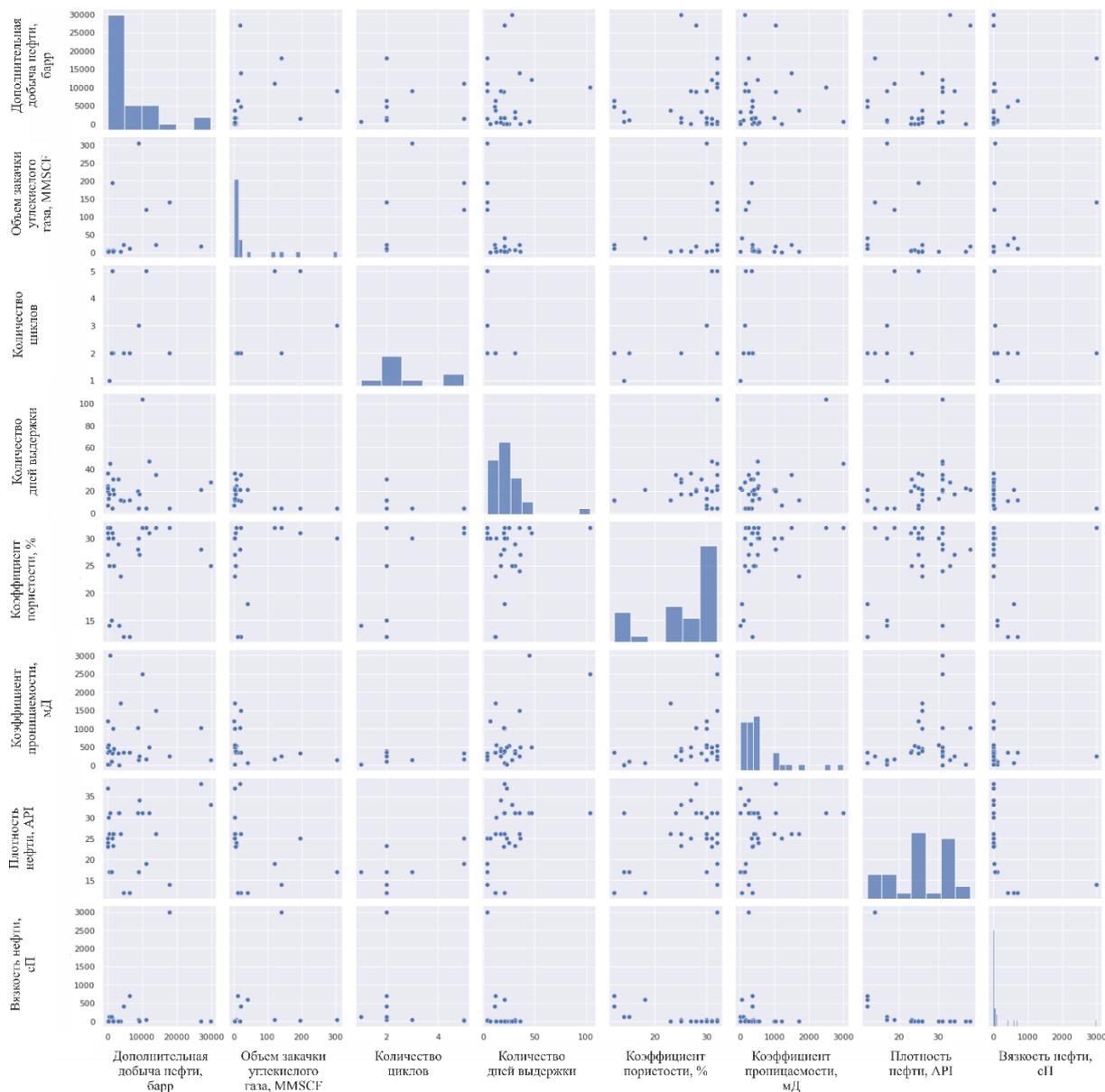


Рис. 4. Характеристики распределения параметров технологии CO₂ Huff-n-Puff

Fig. 4. Characteristics of the distribution of parameters of CO₂ Huff-n-Puff technology

При вязкости менее 10 мПа·с наибольшее влияние на дополнительную добычу нефти оказывает плотность (рис. 6); наименьшее – объем закаченного газа. Причиной данного распределения может являться ограниченность снижения исходной вязкости нефти и достижение эффекта от внедрения технологии CO₂ Huff-n-Puff будет зависеть от интенсивности изменения проницаемости пласта ввиду двух процессов: уменьшения проницаемости вследствие осаждения асфальтенов при взаимодействии нефти с углекислым газом и увеличения проницаемости вследствие взаи-

модействия породы с угольной кислотой. Для данных условий эффективность технологии определяется физико-химическим взаимодействием системы «нефть – углекислый газ – горная порода».

При вязкости нефти более 10 мПа·с определяющее влияние на дополнительную добычу нефти оказывает пористость пласта и объем закаченного газа; наименьшее – количество циклов и плотность нефти (рис. 7). Для данных условий эффективность технологии определяется объемом и временем взаимодействия флюидов в пласте.

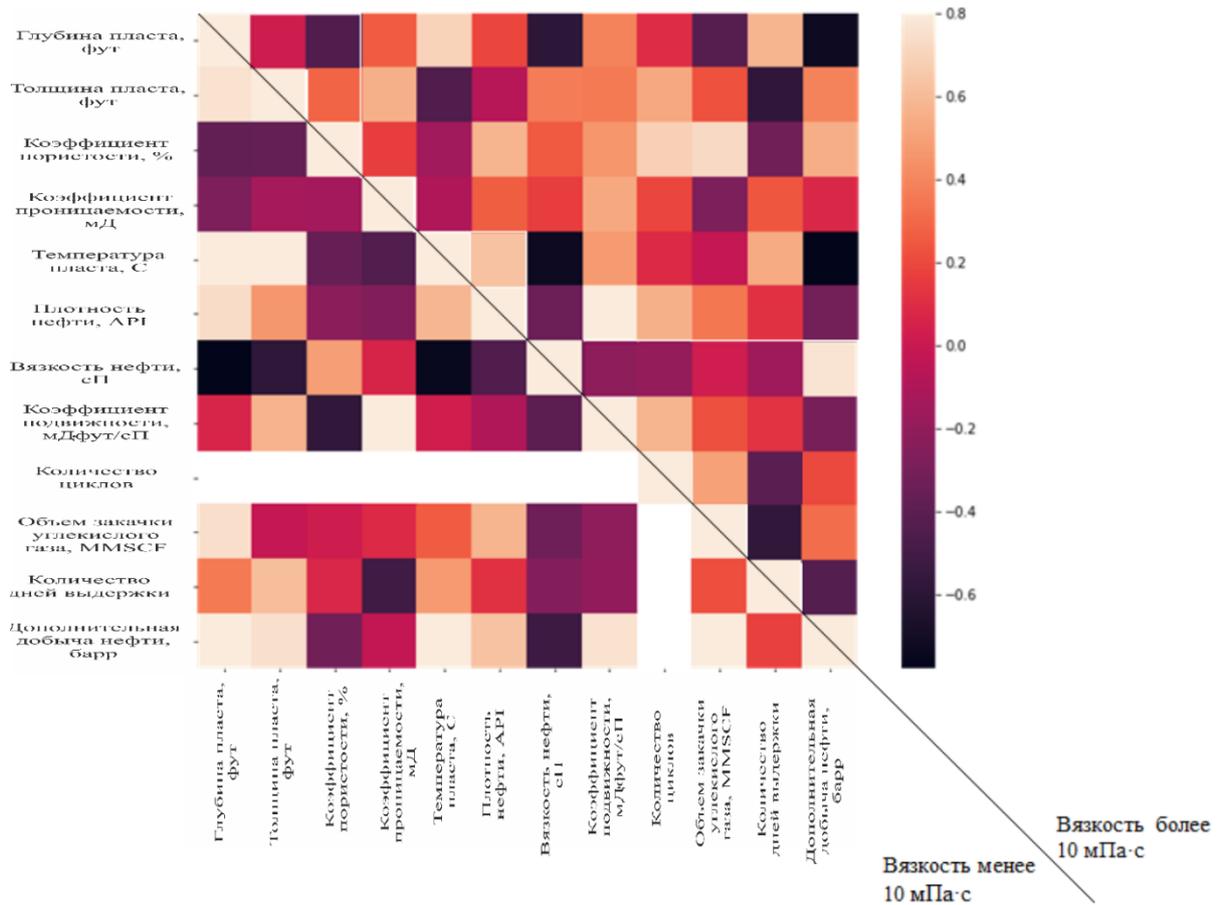


Рис. 5. Тепловая карта параметров опыта технологии CO₂ Huff-n-Puff
 Fig. 5. Heat map of experimental parameters of CO₂ Huff-n-Puff technology

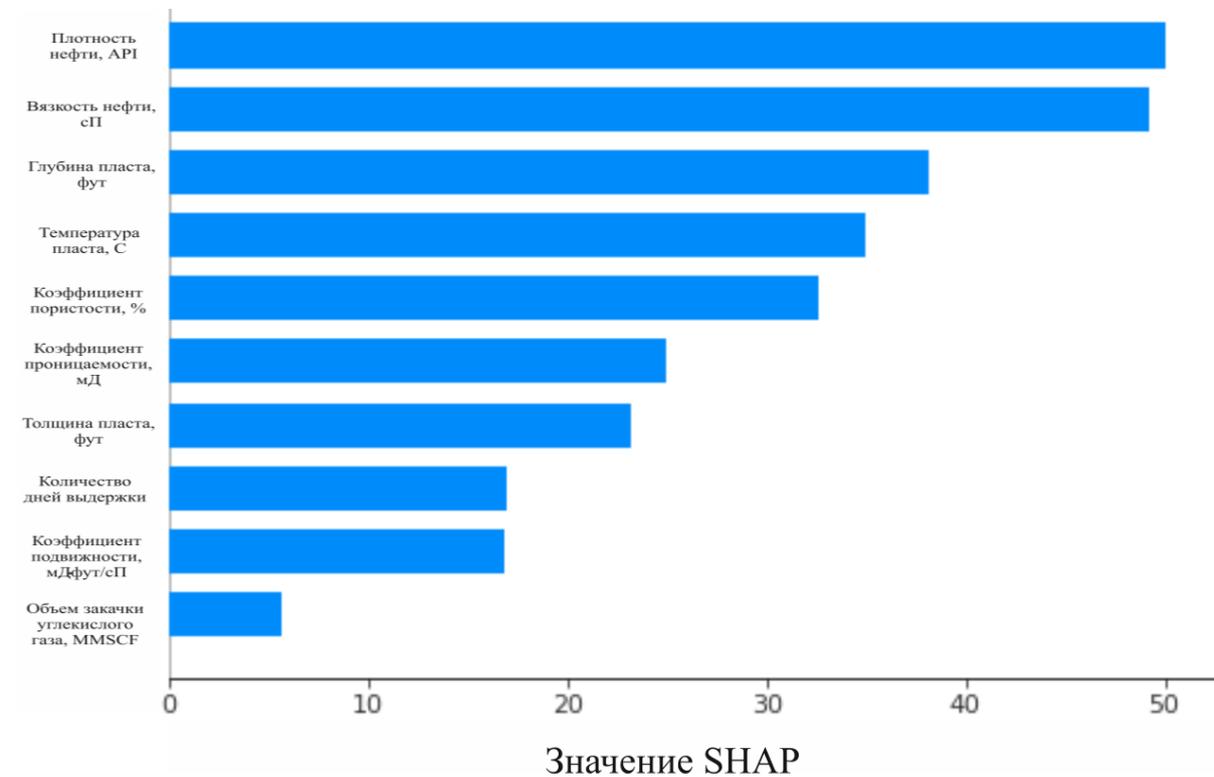


Рис. 6. Влияние параметров на дополнительную добычу нефти с вязкостью менее 10 мПа·с
 Fig. 6. Influence of parameters on incremental oil production with a viscosity of less than 10 MPa·s

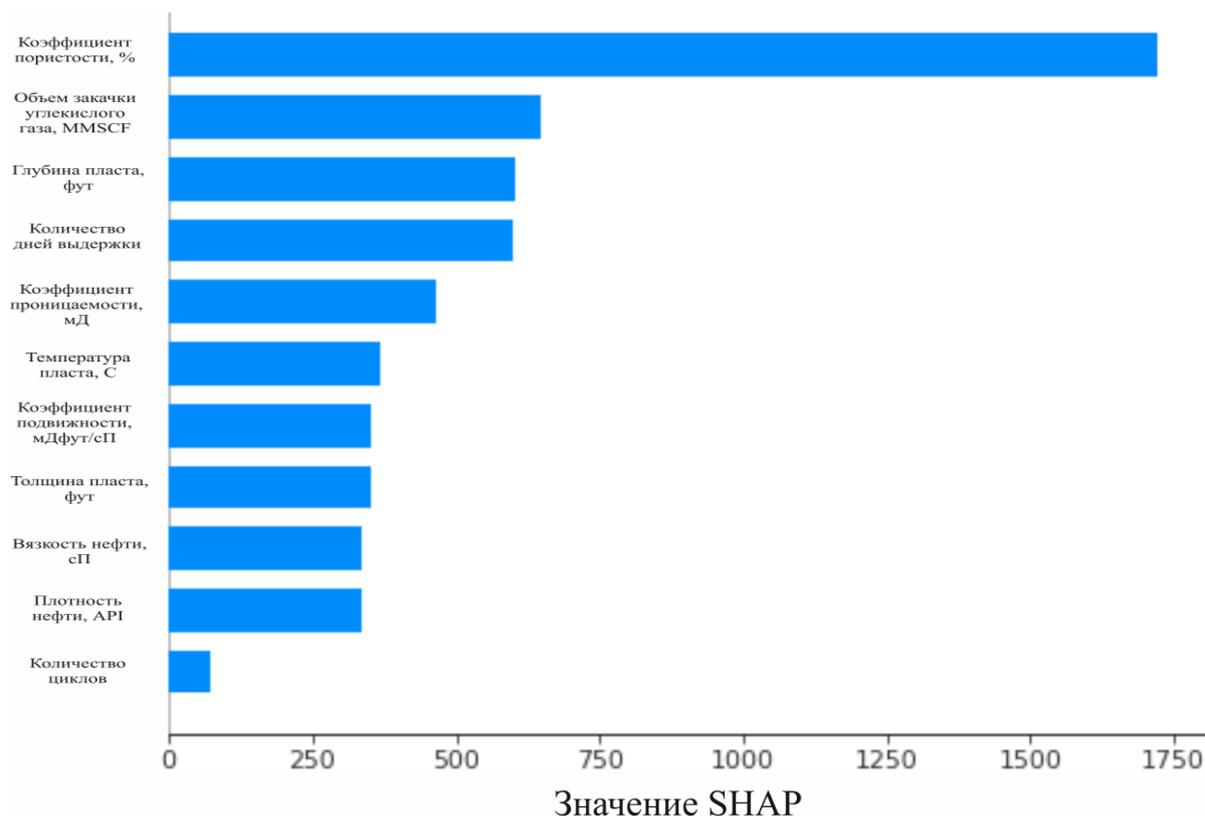


Рис. 7. Влияние параметров на дополнительную добычу нефти с вязкостью более 10 мПа·с
Fig. 7. Influence of parameters on incremental oil production with a viscosity of more than 10 MPa·s

Выводы

1. Анализ мирового опыта применения технологии CO₂ Huff-n-Puff доказывает, что технология показывает эффективность при различных свойствах пласта и нефти. Наиболее важным требованием положительного эффекта внедрения технологии CO₂ Huff-n-Puff является достижение полной растворимости углекислого газа в нефти.
2. В целях моделирования технологии в условиях коллектора с проницаемостью менее 0,1 мД необходимо учитывать физический процесс молекулярной диффузии. Для коллекторов с наличием естественной трещиноватости рекомендуются модели двойной пористости-проницаемости. В условиях высокой проницаемости трещин возможно применение модели дискретных трещин. Наличие искусственной и естественной трещиноватости благоприятно влияет на эффективность технологии CO₂ Huff-n-Puff. При применении технологии CO₂ Huff-n-Puff эффект влияния естественной трещиноватости и геометрии трещин на увеличение нефтеотдачи может достигать более 2 %.
3. В диапазоне значений проницаемости от 0,001 до 0,1 мД дополнительная добыча нефти от CO₂ Huff-n-Puff составила около 3%. Параметр проницаемости не влияет на эффективность технологии в условиях смесимости углекислого газа с нефтью, за исключением необходимости достижения эффективного давления растворимости углекислого газа в нефти и обеспечения заданных значений скорости закачки.
4. В условиях обводненных горизонтальных скважин показано, что время фазы остановки и общий объем закачки газа оказывают меньшее влияние на конечную добычу в сравнении со скоростью закачки и временем закачки. Отношение прироста добычи нефти к объему закачиваемого газа не имеет прямой связи с общим объемом закачки газа.
5. Прирост нефтеотдачи при увеличении времени выдержки с 10 до 50 часов составляет около 10 %; с 7 до 21 дня – 0,2 %. Процесс растворения происходит в начальный период времени, дальнейшее увеличение впитывания незначительно влияет на прирост нефтеотдачи.
6. Эффект снижения проницаемости при выпадении асфальтенов из-за взаимодействия флюидов может достигать 49 % за 6 циклов и 27 % за первый цикл закачки углекислого газа.
7. С помощью машинного обучения выявлены признаки, наиболее сильно влияющие на эффективность метода. Сравнительный анализ SHAR-значений признаков для двух выборок подтверждает гипотезу о разном характере протекания технологии CO₂ Huff-n-Puff при вязкости нефти менее и более 10 мПа·с.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Правительства Пермского края в рамках научного проекта № С-26/510.

REFERENCES/СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Choi J.-W., Nicot J.-P., Hosseini S.A., Clift S.J., Hovorka S.D. CO₂ recycling accounting and EOR operation scheduling to assist in storage capacity assessment at a U.S. gulf coast depleted reservoir. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2013, vol. 18, pp. 474–484.
2. Wei N., Li X., Dahowski R.T., Davidson C.L., Liu S., Zha Y. Economic evaluation on CO₂-EOR of onshore oil fields in China. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2015, vol. 37, pp. 170–181.
3. Pham V., Halland E. Perspective of CO₂ for storage and enhanced oil recovery (EOR) in Norwegian North Sea. *Energy Procedia*, 2017, vol. 114, pp. 7042–7046.
4. Bachu S. Identification of oil reservoirs suitable for CO₂-EOR and CO₂ storage (CCUS) using reserves databases, with application to Alberta, Canada. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2016, vol. 44, pp. 152–165.
5. Nguyen-Trinh H.A., Ha-Duong M. Perspective of CO₂ capture & storage (CCS) development in Vietnam: Results from expert interviews. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2015, vol. 37, pp. 220–227.
6. Al-Wahaibi Y.M. First contact miscible and multicontact-miscible gas injection within a channeling heterogeneity system. *Energy & Fuels*, 2010, vol. 24 (3), pp. 1813–1821.
7. Perera M., Gamage R., Rathnaweera T., Ranathunga A., Koay A., Choi X. A review of CO₂-enhanced oil recovery with a simulated sensitivity analysis. *Energies*, 2016, vol. 9 (7), pp. 1–22.
8. Gu Y., Hou P., Luo W. Effects of four important factors on the measured minimum Miscibility pressure and first-contact miscibility pressure. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2013, vol. 58 (5), pp. 1361–1370.
9. Al Hinai N.M., Myers M.B., Dehghani A.M., Wood C.D., Valdez R., Jin F., Saedi A. Effects of oligomers dissolved in CO₂ or associated gas on IFT and miscibility pressure with a gaslight crude oil system. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2019, vol. 181, pp. 1–12.
10. Chen G., Gao H., Fu K., Zhang H., Liang Z., Tontiwachwuthikul P. An improved correlation to determine minimum miscibility pressure of CO₂-oil system. *Green Energy & Environment*, 2018, vol. 5 (1), pp. 97–104.
11. Zhang K., Jia N., Zeng F., Luo P. A new diminishing interface method for determining the minimum miscibility pressures of light oil-CO₂ systems in bulk phase and nanopores. *Energy & Fuels*, 2017, vol. 31 (11), pp. 12021–12034.
12. Las Minimum miscibility pressure of CO₂ and crude oil during CO₂ injection in the reservoir. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2017, vol. 127, pp. 121–128.
13. Lundberg S.M., Lee S.I. A unified approach to interpreting model predictions. *Proc. Of the Conf. on Advances in Neural Information Processing Systems*. Long Beach, USA, 2017. pp. 4768–4774.
14. Haskin H.K., Alston R.B. An evaluation of CO₂ Huff-n-Puff tests in Texas. *Journal of Petroleum Technology*, 1989, vol. 41, pp. 177–184.
15. Scheneverk P.A., Thomas J., Bassiounib Z.A., Wolcott J. Evaluation of a South Louisiana CO₂ Huff-n-Puff field test. *Proceedings of the SPE-24143-MS Enhanced Oil Recovery Symposium*. Tulsa, Oklahoma, USA, 1992. pp. 417–421.
16. Wang C., Gaoming L. Huff-n-Puff recovery technique on waterout horizontal wells. *Proceedings of the SPE-104491*. Canton, Ohio, USA, 2006. 7 p.
17. Gamadi T.D., Sheng J.J., Soliman M.Y., Menouar H., Watson M.C., Emadibaladehi H. An experimental study of cyclic CO₂ injection to improve shale oil recovery. *Proceedings of the SPE-169142 Improved Oil Recovery Symposium*. New Orleans, LA, USA, 2014. 9 p.
18. Zhang Y., Yu W., Li Z., Sepehrnoori K. Simulation study of factors affecting CO₂ Huff-n-Puff process in tight oil reservoirs. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2018, vol. 163, pp. 264–269.
19. Sun R., Yu W., Xu F., Pu H., Miao J. Compositional simulation of CO₂ Huff-n-Puff process in Middle Bakken tight oil reservoirs with hydraulic fractures. *Fuel*, 2019, vol. 236, pp. 1446–1457.
20. Andersen S.I. Effect of precipitation temperature on the composition of n-heptane asphaltenes. *Fuel Science and Technology International*, 1994, vol. 12 (1), pp. 51–74.
21. Borton D., Pinkston D., Hurt M., Tan X., Azyat K., Scherer A., Tykwinski R., Gray M., Qian K., Kenttämaa H. Molecular structures of asphaltenes based on the dissociation reactions of their ions in mass spectrometry. *Energy & Fuels*, 2010, vol. 24 (10), pp. 5548–5559.
22. Zanganeh P., Ayatollahi S., Alamdari A., Zolghadr A., Dashti H., Kord S. Asphaltene deposition during CO₂ injection and pressure depletion: a visual study. *Energy & Fuels*, 2012, vol. 26 (2), pp. 1412–1419.
23. Cao M., Gu Y. Oil recovery mechanisms and asphaltene precipitation phenomenon in immiscible and miscible CO₂ flooding processes. *Fuel*, 2013, vol. 109, pp. 157–166.
24. Ju B., Fan T., Jiang Z. Modeling asphaltene precipitation and flow behavior in the processes of CO₂ flood for enhanced oil recovery. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2013, vol. 109, pp. 144–154.
25. Jafari B.T., Ghotbi C., Taghikhani V., Shahrabadi A. Investigation of asphaltene adsorption in sandstone core sample during CO₂ injection: experimental and modified modeling. *Fuel*, 2014, vol. 133, pp. 63–72.
26. Zanganeh P., Dashti H., Ayatollahi S. Visual investigation and modeling of asphaltene precipitation and deposition during CO₂ miscible injection into oil reservoirs. *Fuel*, 2015, vol. 160, pp. 132–139.
27. Fang T., Wang M., Li J., Liu B., Shen Y., Yan Y., Zhang J. Study on the asphaltene precipitation in CO₂ flooding: a perspective from molecular dynamics simulation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, vol. 57 (3), pp. 1071–1077.
28. Zanganeh P., Dashti H., Ayatollahi S. Comparing the effects of CH₄, CO₂, and N₂ injection on asphaltene precipitation and deposition at reservoir condition: a visual and modeling study. *Fuel*, 2018, vol. 217, pp. 633–641.
29. Shen Z., Sheng J.J. Experimental and numerical study of permeability reduction caused by asphaltene precipitation and deposition during CO₂ Huff-n-Puff injection in Eagle Ford shale. *Fuel*, 2018, vol. 211, pp. 432–445.
30. Torabi F., Firouz A.Q., Karousi A., Asghari K. Comparative evaluation of immiscible, near miscible, and miscible CO₂ Huff-n-Puff to enhance oil recovery from a single matrix-fracture system (experimental and simulation studies). *Fuel*, 2012, vol. 93, pp. 443–453.
31. Wan T., Sheng J. Compositional modeling of the diffusion effect on EOR process in fractured shale-oil reservoirs by gas flooding. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 2015, vol. 54 (2), pp. 107–115.
32. Iino A., Datta-Gupta A. Optimizing CO₂ and field gas injection EOR in unconventional reservoirs using the fast-marching method. *Proceedings of the SPE-190304-MS Improved Oil Recovery Conference*. Tulsa, Oklahoma, USA, 2018. 21 p.
33. Sanchez-Rivera D., Mohanty K.K., Balhoff M.T. Reservoir simulation and optimization of Huff-n-Puff operations in the Bakken shale. *Fuel*, 2015, vol. 147, pp. 82–94.
34. Zuloaga-Molero P., Yu W., Xu Y., Sepehrnoori K., Li B. Simulation study of CO₂-EOR in tight oil reservoirs with complex fracture geometries. *Scientific Reports*, 2016, vol. 6 (1), 33445.
35. Torabi F., Asghari K. Effect of operating pressure, matrix permeability and connate water saturation on performance of CO₂ Huff-n-Puff process in matrix-fracture experimental model. *Fuel*, 2010, vol. 89 (10), 2985–2990.
36. Yang C., Gu Y. Diffusion coefficients and oil swelling factors of carbon dioxide, methane, ethane, propane, and their mixtures in heavy oil. *Fluid Phase Equilibria*, 2006, vol. 243 (1–2), pp. 64–73.
37. Hejazi S.H., Assef Y., Tavallali M., Popli A. Cyclic CO₂-EOR in the Bakken Formation: variable cycle sizes and coupled reservoir response effects. *Fuel*, 2017, vol. 210, pp. 758–767.
38. Sun J., Zou A., Sotelo E., Schechter D. Numerical simulation of CO₂ Huff-n-Puff in complex fracture networks of unconventional liquid reservoirs. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2016, vol. 31, pp. 481–492.
39. Yu W., Lashgari H.R., Wu K., Sepehrnoori K. CO₂ injection for enhanced oil recovery in Bakken tight oil reservoirs. *Fuel*, 2015, vol. 159, pp. 354–363.
40. Alavian S.A., Whitson C.H. Scale dependence of diffusion in naturally fractured reservoirs for CO₂ injection. *Proceedings of the SPE Improved Oil Recovery Symposium*. Tulsa, Oklahoma, USA, 2010. 11 p.

41. Mohanty K.K., Chen C., Balhoff M.T. Effect of reservoir heterogeneity on improved shale oil recovery by CO₂ Huff-n-Puff. *Proceedings of the SPE Unconventional Resources Conference*. USA, 2013. 16 p.
42. Chen C., Balhoff M.T., Mohanty K.K. Effect of reservoir heterogeneity on primary recovery and CO₂ Huff-n-Puff recovery in shale-oil reservoirs. *Proceedings of the SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 2014, vol. 17 (03), pp. 404–413.
43. Alfarge D., Wei M., Bai B. CO₂-EOR mechanisms in Huff-n-Puff operations in shale oil reservoirs based on history matching results. *Fuel*, 2018, vol. 226, pp. 112–120.
44. Zhou X., Yuan Q., Peng X., Zeng F., Zhang L. A critical review of the CO₂ Huff-n-Puff process for enhanced heavy oil recovery. *Fuel*, 2018, vol. 215, pp. 813–824.
45. Hsu H.H., Brugman R.J. CO₂ Huff-n-Puff simulation using a compositional reservoir simulator. *Proceedings of the SPE 15503 Annual Technical Conference and Exhibition*. New Orleans, Louisiana, USA, 1986. 11 p.
46. Denoyelle L.C., Lemonnier P. Simulation of CO₂ Huff-n-Puff using relative permeability hysteresis. *Proceedings of the SPE-16710-MS Annual Technical Conference and Exhibition*. Dallas, Texas, 1987. pp. 109–119.
47. Jia B., Tsau J.S., Barati R. Role of molecular diffusion in heterogeneous shale reservoirs during CO₂ Huff-n-Puff. *Proceedings of the SPE-185797-MS Europec featured at 79th EAGE Conference and Exhibition*. Paris, France, June 2017. 29 p.
48. Pankaj P., Mukisa H., Solovyeva I., Xue H. Boosting oil recovery in naturally fractured shale using CO₂ Huff-n-Puff. *Proceedings of the SPE-191823-MS Argentina Exploration and Production of Unconventional Resources Symposium*. Neuquen, Argentina, 2018. 15 p.
49. Torres J.A., Jin L., Bosshart N.W., Pekot L.J., Sorensen J.A., Peterson K., Anderson P.W., Hawthorne S.B. Multiscale modeling to evaluate the mechanisms controlling CO₂-based enhanced oil recovery and CO₂ storage in the Bakken formation. *Proceedings of the 6th Unconventional Resources Technology Conference*. Austin, Texas, USA, 2018. 20 p.
50. Yu W., Zhang Y., Varavei A., Sepehrnoori K., Zhang T., Wu K., Miao J. Compositional simulation of CO₂ Huff-n-Puff in Eagle Ford tight oil reservoirs with CO₂ molecular diffusion, nanopore confinement and complex natural fractures. *Proceedings of the SPE-190325-MS Improved Oil Recovery*. Tulsa, Oklahoma, USA, 2018. 26 p.
51. Tao Wan B.S. *Evaluation of the EOR potential in shale oil reservoirs by cyclic gas injection*. Master's thesis. Lubbock, Texas, USA, 2013. 153 p.
52. Pu W., Hoffman T. EOS modeling and reservoir simulation study of Bakken gas injection improved oil recovery in the Elm Coulee Field, Montana. *Proceedings of the second Unconventional Resources Technology Conference*. Denver, Colorado, USA, 2014. 12 p.
53. Fai-Yengo V.A., Rahnema H., Alfi M. Impact of light component stripping during CO₂ injection in Bakken formation. *Proceedings of the second Unconventional Resources Technology Conference*. Denver, Colorado, USA, 2014. 16 p.
54. Yu W., Lashgari H., Sepehrnoori K. Simulation study of CO₂ Huff-n-Puff process in Bakken tight oil reservoirs. *In Proceedings of the SPE-169575-MS Western North American and Rocky Mountain Joint Meeting*. Denver, Colorado, USA, 2014. 16 p.
55. Xiong Y. *Development of a compositional model fully coupled with geomechanics and its application to tight oil reservoir simulation*. Ph.D. Dissertation. Colorado, USA, 2015. 164 p.
56. Alharthy N., Teklu T.W., Kazemi H., Graves R.M., Hawthorne S.B., Braunberger J., Kurtoglu B. Enhanced oil recovery in liquid-rich shale reservoirs: laboratory to field. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 2018, vol. 21 (01), pp. 137–159.
57. Li L., Sheng J.J., Watson M. Experimental and numerical upscale study of cyclic methane injection to enhance shale oil recovery. *Proceedings of the AIChE Annual Meeting*. Texas, USA, 2015. 12 p.
58. Li L., Sheng J.J., Xu J. Gas selection for Huff-n-Puff EOR in shale oil reservoirs based upon experimental and numerical study. *Proceedings of the SPE-185066-MS Unconventional Resources Conference*. Alberta, Canada, 2017. 15 p.
59. Zuloaga P., Yu W., Miao J., Sepehrnoori K. Performance evaluation of CO₂ Huff-n-Puff and continuous CO₂ injection in tight oil reservoirs. *Energy*, 2017, vol. 134, pp. 181–192.
60. Zhang Y., Yu W., Sepehrnoori K., Di Y. A comprehensive numerical model for simulating fluid transport in nanopores. *Scientific Reports*, 2017, vol. 7 (1), 11 p.
61. Mohammed-Singh L.J., Singhal A. K., Sim, S.S.-K. Screening criteria for CO₂ Huff-n-Puff operations. *Proceedings of the SPE-100044 Symposium on Improved Oil Recovery*. Tulsa, Oklahoma, USA, 2006. 10 p.

Поступила 04.04.2022 г.

Прошла рецензирование 15.09.2022 г.

Информация об авторах

Соромотин А.В., магистрант Пермского национального исследовательского политехнического университета.

Лекомцев А.В., кандидат технических наук, доцент кафедры нефтегазовых технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета.

Илюшин П.Ю., кандидат технических наук, доцент кафедры нефтегазовых технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета.

UDC 622.276

ANALYSIS OF THE FEATURES OF CO₂ HUFF-N-PUFF TECHNOLOGY

Andrey V. Soromotin¹,
mrsavip@gmail.com

Alexander V. Lekomtsev¹,
alex.lekomtsev@mail.ru

Pavel Yu. Ilyushin¹,
ilushin-pavel@yandex.ru

¹ Perm National Research Polytechnic University,
29, Komsomolsky avenue, Perm, 614990, Russia.

The relevance. A promising direction for the development of oil fields is the use of unconventional methods for extraction of hard-to-recover oil reserves. Carbon dioxide technologies are of particular interest in the context of a policy to reduce the hydrocarbon footprint in the global energy balance. Carbon dioxide is one of the most effective displacing agents for enhanced oil recovery, which can dissolve in light and medium fractions of oil, contributing to its swelling, reducing viscosity and increasing mobility. In this regard, the search for and practical application of effective solutions is an urgent task. One such carbon dioxide technology is Huff-n-Puff.

The main aim: to assess the world experience in the application of CO₂ Huff-n-Puff technology; analyze the factors affecting the effectiveness of the method; establish the relationship of technological factors when using CO₂ Huff-n-Puff.

Object: CO₂ Huff-n-Puff technology.

Methods: literature review; analysis of technology parameters.

Results. CO₂ Huff-n-Puff technology is effective in a wide range of reservoir and oil properties. The research revealed the main criteria for the effectiveness of Huff-n-Puff technology, the most important of which is to achieve complete solubility of carbon dioxide in oil. The main factors affecting the efficiency of this process are the operating technological parameters, natural and artificial fracturing, and molecular diffusion. The effect of increased oil recovery from the influence of the geometry and length of fractures is estimated. The authors analyze the parameters of the technology and identify statistical dependencies, a heat map and distribution characteristics were used. Gradient boosting (machine learning method) was also applied using the SHAP library to determine the effect of the parameter on the efficiency of CO₂ Huff-n-Puff. An increase in oil recovery from the use of the technology in question was established to 5,4 %.

Key words:

carbon dioxide, enhanced oil recovery, high viscosity oils, Huff-n-Puff, stimulation of oil production.

The reported study was supported by the Government of Perm Krai, research project no. C-26/510.

*Received: 4 April 2022.
Reviewed: 15 September 2022.*

Information about the authors

Andrey V. Soromotin, student, Perm National Research Polytechnic University.

Alexander V. Lekomtsev, Cand. Sc., associate professor, Perm National Research Polytechnic University.

Pavel Yu. Ilyushin, Cand. Sc., associate professor, Perm National Research Polytechnic University.

УДК 662.7; 662.641

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВЧ-ПИРОЛИЗА ТВЕРДЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ТОПЛИВ

Табакаев Роман Борисович¹,
r.b.tabakaev@utmn.ru

Димитрюк Игорь Дмитриевич¹,
i.d.dimitryuk@utmn.ru

Калинич Иван Константинович²,
ikk5@tpu.ru

Астафьев Александр Владимирович¹,
a.v.astafev@utmn.ru

Гиль Андрей Владимирович²,
angil@tpu.ru

Ибраева Канипа Талгатовна¹,
k.ibraeva@utmn.ru

Чумерин Павел Юрьевич²,
chumerinpy@tpu.ru

¹ Тюменский государственный университет,
Россия, 625003, г. Тюмень, ул. Володарского, 6.

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

Актуальность исследования обусловлена необходимостью поиска технологий, позволяющих повысить экологичность использования органических топлив в процессе энергообеспечения.

Цель: исследование СВЧ-пиролиза твердых органических топлив, имеющих различную степень метаморфического преобразования.

Объект: твердые органические топлива, имеющие разную степень метаморфического преобразования, а именно древесные отходы (сосновые опилки), низинный торф (месторождение Суховское, Томская область), бурый уголь (месторождение Таловское, Томская область), каменный уголь (марка Д, Кузнецкий бассейн, Кузбасс).

Методы. Характеристики исходного топлива определены согласно общепринятым методикам: влажность – ГОСТ Р 52917-2008, выход летучих веществ – по ГОСТ Р 55660-2013. Зольность опилок определяли согласно ГОСТ Р 56881-2016, торфа – ГОСТ 11306-2013, углей – ГОСТ Р 55661-2013. Принципиальная разница использованных стандартов в части определения зольности заключается в предписанных параметрах процедуры анализа (температура, скорость, время). Определение теплоты сгорания осуществляли при помощи калориметра АБК-1В (РЭТ, Россия) согласно ГОСТ 147-2013. Элементный состав исходного сырья и твердого углеродистого остатка после его переработки (С, Н, N, S) устанавливали при помощи анализатора Vario Micro Cube (Elementar, Германия), используя в качестве поверки стандартный образец (Sulfanilamide). Исследование переработки рассматриваемых топлив методом традиционного медленного пиролиза в слое осуществлено методом синхронного термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии при помощи прибора STA 449 F3 Jupiter (Netzsch, Germany). СВЧ-пиролиз реализован на специально разработанном экспериментальном стенде (мощность магнетрона 750 Вт, несущая частота 2,45 ГГц). Состав пиролизного газа (содержание таких компонентов, как H₂, CH₄, CO, CO₂) в режиме реального времени регистрировался при помощи газоанализатора Тест-1 (Бонэр, Россия).

Результаты. Методом дифференциального-термического анализа установлено, что температура окончания термического преобразования для биомассы (опилки и торф) составляет 600–650 °С, для бурого угля – 850 °С, каменного угля – 900 °С. При сравнении результатов медленного слоевого и СВЧ видов пиролиза отмечено, что при СВЧ-пиролизе топлива образуется на 9,5–11,7 % меньше твердого углеродистого остатка, увеличивается выход летучих (жидких и газообразных продуктов). При этом генерируемый в процессе СВЧ-пиролиза пиролизный газ практически не содержит в своем составе балластного CO₂, что в совокупности с низким выходом углеродистого остатка свидетельствует о более высоком КПД термической переработки топлива по сравнению с медленным слоевым пиролизом. Отмечено, что с увеличением степени метаморфизма топлива в процессе СВЧ-пиролиза снижается доля генерируемого синтез-газа (H₂+CO) по отношению к получаемому количеству метана, что связано с составом исходного перерабатываемого сырья: изменение (CO+H₂)/CH₄ в пиролизном газе коррелирует с изменением (H+O)/C в исходных топливах.

Ключевые слова:

Энергетика, твердое топливо, термическая переработка, СВЧ-пиролиз, медленный слоевой пиролиз, пиролизный газ.

Введение

Процесс получения тепло- и электроэнергии из органического сырья связан с большим количеством вредных выбросов и парниковых газов [1–3], приводящих к антропогенному загрязнению окружающей среды и изменению климата. При этом, согласно многочисленным прогнозам экспертов [4–7], органическое топливо еще на протяжении длительного времени будет занимать существенную долю в энергетической отрасли. В связи с этим актуален поиск техноло-

гий, позволяющих повысить экологичность использования ископаемых топлив в процессе энергообеспечения. С этой точки зрения перспективным направлением видится предварительная термическая переработка органических ресурсов в энергетически ценные жидкие и газообразные топлива в совокупности с селективной побочного продукта – твердого углеродистого остатка. Данный подход позволяет сократить количество золошлаковых отходов и выбросов углекислого газа, являющегося одной из основных при-

чин глобального потепления. При этом особый интерес при термической переработке органических ресурсов возникает к преобразованию биомассы как возобновляемого и CO_2 -нейтрального сырья.

Одним из наиболее распространенных способов переработки органических топлив является пиролиз. Пиролиз представляет собой процесс термической деструкции органических веществ под действием температуры при отсутствии окислительной среды. В отличие от газификации данный процесс реализуется при относительно низких температурах (менее 450–900 °С), что требует меньших энергозатрат и позволяет реализовывать процесс, используя доступные конструкционные материалы (например, низколегированная жаропрочная сталь перлитного класса 12Х1МФ). При этом получаемые продукты (жидкость, газ и твердый остаток) имеют наибольшую теплотворную способность. Обычно пиролиз классифицируют: по величине температуры процесса (низкотемпературный – 450–550 °С, среднетемпературный 600–750 °С, высокотемпературный – 750–900 °С); скорости нагрева (медленный – до 60 °С/мин, промежуточный – от 1 до 10 °С/с, быстрый – от 10 до 200 °С/с и мгновенный – свыше 1000 °С/с); и способу превращения различных видов энергии в тепловую, для осуществления нагрева (например, превращения электрической энергии в тепловую путем омического нагрева, индукционного нагрева, ВЧ и СВЧ нагрева, электрической дугой и т. п.) и др. [8, 9].

В последнее время особое внимание уделяется СВЧ-пиролизу, который имеет ряд преимуществ перед наиболее распространенным медленным слоевым пиролизом [10]. Во-первых, передача энергии сырью происходит мгновенно и во всем объеме, при этом КПД преобразования СВЧ-энергии в тепловую равен практически 100 % [11]. Это снижает ресурсные затраты процесса и позволяет добиться большей степени разложения сырья. Во-вторых, полученные продукты обладают улучшенными характеристиками по сравнению с аналогичными продуктами медленного вида пиролиза. Например, углеродистый остаток содержит на 20 % больше углерода и имеет более высокую пористость и развитую поверхность (высокое значение удельной поверхности) [12], что является положительным фактором при использовании в качестве сорбента. Получаемый газ является низкозабалластным, так как в его составе содержится лишь небольшое количество негорючего CO_2 (не более 5,5 %) [13], а также отличается высокой концентрацией компонентов синтез-газа ($\text{H}_2 + \text{CO}$) [13, 14].

При этом стоит отметить, что существенное влияние на процесс СВЧ-переработки оказывают как вид и характеристики исходного сырья (степень метаморфизма, доля неорганической части и её состав, состав органической части и др.), так и параметры самого процесса (мощность излучения, частота, время воздействия и др.). Например, в работе [15] изучены соотношения выхода продуктов переработки кукурузной соломы при изменении температуры и времени реакции, а также размера частиц исходного топлива. Подобные исследования проведены Т.О. Крапив-

ницкой [12, 16] применительно к переработке торфа и M.S. Said и др. [17] по отношению к гроздьям плодов масличной пальмы. В работе [18] изучено влияние массы образца на количество необходимой энергии для его СВЧ-переработки. Установлено, что при увеличении массы навески с 5 до 100 г энергозатраты снижаются практически вдвое, после чего остаются на постоянном уровне. Представлены исследования [19, 20], отражающие влияние целого ряда рабочих параметров (температура процесса, время выдержки, добавление катализатора и др.) на количественный выход жидких продуктов микроволнового пиролиза некоторых видов биомассы. Кроме того, показана возможность получения товарных продуктов из илового осадка сточных вод и угля посредством СВЧ-пиролиза [11–13, 19].

Из вышеперечисленного следует отметить, что на данный момент существует ряд работ по изучению микроволнового воздействия на специфические для конкретных регионов виды органического сырья. Для дальнейшего развития технологий СВЧ-пиролиза актуальной задачей исследований является изучение процессов СВЧ-переработки различных по составу, доли минерализации и характеристикам видов органического сырья и влияния параметров процесса на его эффективность, выход и характеристики конечных продуктов. В связи с этим целью настоящей работы является исследование СВЧ-пиролиза твердых органических топлив, находящихся на разной стадии метаморфизма.

Методика исследования

Объект исследования

В качестве объектов исследования рассмотрены твердые органические топлива, имеющие различную степень метаморфизма: древесные отходы (сосновые опилки), низинный торф (месторождение Суховское, Томская область), бурый уголь (месторождение Таловское, Томская область), каменный уголь (марка Д, Кузнецкий бассейн, Кузбасс). Топлива выдержаны до воздушно-сухого состояния и проанализированы согласно аттестованным методикам (ГОСТ): влажность – ГОСТ Р 52917-2008 «Топливо твердое минеральное. Методы определения влаги в аналитической пробе», выход летучих веществ – по ГОСТ Р 55660-2013 «Топливо твердое минеральное. Методы определения выхода летучих веществ». Зольность опилок определяли согласно ГОСТ Р 56881-2016 «Биомасса. Определение зольности стандартным методом», торфа – ГОСТ 11306-2013 «Торф и продукты его переработки. Методы определения зольности», углей – ГОСТ Р 55661-2013 «Топливо твердое минеральное. Определение зольности». Принципиальная разница использованных стандартов в части определения зольности заключается в предписанных параметрах процедуры анализа (температура, скорость, время). Определение теплоты сгорания осуществляли при помощи калориметра АБК-1В (РЭТ, Россия) согласно ГОСТ 147-2013 «Топливо твердое минеральное. Определение высшей теплоты сгорания и расчет низшей теплоты сгорания».

Элементный состав образцов (C, H, N, S) устанавливали при помощи анализатора Vario Micro Cube (Elementar, Германия). Непосредственно перед каждым анализом проводили проверку работоспособности прибора по стандартному образцу *Sulfanilamide* (C=41,68 %; H=4,04 %; N=8,05 %; S=18,47 %).

Содержание кислорода определяли по остатку, % мас.:

$$O^d = 100 - C^d - H^d - N^d - S^d - A^d, \%$$

где C^d , H^d , N^d , S^d – содержание углерода, водорода, азота и серы в высушенном топливе, %; A^d – зольность топлива в пересчете на его сухую массу, %.

Дифференциально-термический анализ

Синхронные термогравиметрический анализ (ТГ) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) проведены на дифференциально-термическом анализаторе STA 449 F3 Jupiter (Netzsch, Germany) с целью имитации условий медленного слоевого пиролиза. Параметры осуществления анализа включали: масса образца – 5 мг, скорость нагрева – 10 °С/мин, температура нагрева 25–1000 °С. Все эксперименты проводились в инертной среде аргона (50 мл/мин).

СВЧ-пиролиз топлива

Перед началом эксперимента исследуемое топливо измельчали до размера менее 200 мкм в планетарной мельнице VM6 Pro (POWTEQ, Китай), после чего смачивали до значения влажности 20 % и прессовали в гранулы диаметром 12 мм и массой $1 \pm 0,1$ г. Гранулы сушили в сушильном шкафу ШС-80-01 (Смоленское СКТБ, Россия) при 40 °С для удаления внешней влаги, затем взвешивали. Аналитическую влажность гранул определяли при помощи влагомера «Элвис-2С» (ЭЛИЗА, Россия): влажность опилок (W^a) непосредственно перед экспериментом составила 7,2 %, торфа – 9,6 %, бурого угля – 8,9 %, каменного угля – 10,6 %.

Полученные гранулы взвешивали на весах PX224 (OHAUS, Швейцария), после чего размещали их в реакторе экспериментальной установки СВЧ-пиролиза (рис. 1).

Реактор представлял собой цилиндрический резонатор стоячей волны с внутренним диаметром 90 мм, ограниченный с одной стороны отверстием связи, а с другой – поршнем в виде подвижной металлической мембраны. Положение мембраны выбиралось таким образом, чтобы в области трубки образовывалась пучность стоячей волны. С помощью отверстия связи в резонаторе возбуждалась волна типа H_{11} . Внутри реактора на расстоянии четверть длины волны от мембраны перпендикулярно линиям электрического поля располагалась кварцевая трубка (внешний диаметр – 15 мм, внутренний диаметр – 10 мм). Топливо располагали по центру кварцевой трубки. Концы кварцевой трубки герметично закрывались штуцерами для подачи азота и отвода газообразных продуктов реакции. При помощи магнетронного генератора с несущей частотой – 2,45 ГГц и мощностью – 750 Вт в систему подавалось СВЧ-излучение. Часть энергии излучения, не поглощенная образцом, отражалась от отверстия связи и с помощью циркулятора направля-

лась в нагрузку, где поглощалась и преобразовывалась в тепло. Избыточное тепловыделение снималось с циркулятора и нагрузки при помощи проточной системы с водой.

Поглощая СВЧ-излучение, гранула нагревалась, что приводило к выделению жидких и газообразных продуктов (летучих), которые удалялись из реактора через специально выполненное отверстие за счет продувки инертным газом (азотом) с расходом 1 л/мин. Из реактора летучие продукты попадали в водоохлаждаемый холодильник, затем через гидрозатвор и марлевый фильтр поступали в трубку с активированным углем. На каждом этапе происходило осаждение части смолопродуктов реакции термического разложения топлива.

Очищенный газ разделялся на 2 потока: первый принудительно направлялся в газоанализатор Тест-1 (Бонэр, Россия) при помощи встроенного в него насоса с расходом 0,3 л/мин, второй естественным путем удалялся в атмосферу. Газоанализатор Тест-1 в режиме реального времени регистрировал состав газов (H_2 , CH_4 , CO , CO_2 , O_2) на протяжении всего эксперимента. Как только концентрация газов достигала значений, близких к нулю, процесс нагрева завершали. После остывания реактора до приемлемых температур (менее 60 °С) гранулу извлекали из реактора и взвешивали на весах для дальнейшего определения выхода углеродистого остатка по следующей формуле:

$$\omega = \frac{m_0 \cdot \left(\frac{100 - W^a}{100} \right) - m_k}{m_0 \cdot \left(\frac{100 - W^a}{100} \right)} \cdot 100 \%,$$

где m_0 – исходная масса топлива, кг; W^a – аналитическая влажность топлива, %; m_k – масса твердого углеродистого остатка, полученного в результате СВЧ-пиролиза топлива, кг.

Эксперимент для одного и того же вида топлива проводился не менее трёх раз для обеспечения схожести результатов.

Характеристики твердого углеродистого остатка после СВЧ-пиролиза.

Элементный состав твердого углеродистого остатка, образующегося после СВЧ-пиролиза топлива, определен аналогично исходному сырью. Зольность остатка установлена посредством термогравиметрического анализа при использовании дифференциально-термического анализатора STA 449 F3 Jupiter (Netzsch, Germany). При этом использована окислительная среда кислорода (100 мл/мин).

Результаты исследования

Характеристики исходного топлива

Характеристики топлива приведены в табл. 1. Видно, что топлива имеют довольно высокий выход летучих веществ в пересчете на сухую беззольную массу (V^{daf} более 37 %) и довольно высокое содержание водорода ($H^d=3,55-6,03$ %), что указывает на их термическую нестабильность. При этом ожидаемо, что выход летучих веществ снижается с ростом степени метаморфического преобразования топлива:

опилки→торф→бурый уголь→каменный уголь. Можно заметить, что зольность рассматриваемых видов топлива представлена довольно широким диапазоном – от 0,9 % (опилки) до 25,7 % (торф). Столь значительный разброс в величине зольности, обусловленный разным происхождением и условиями

формирования каждого из рассматриваемых топлив в отдельности, не позволяет получить зависимости в изменении теплоты сгорания, характерные для находящихся на разной степени метаморфизма топлив: как правило, с ростом степени метаморфизма теплота сгорания увеличивается [21].

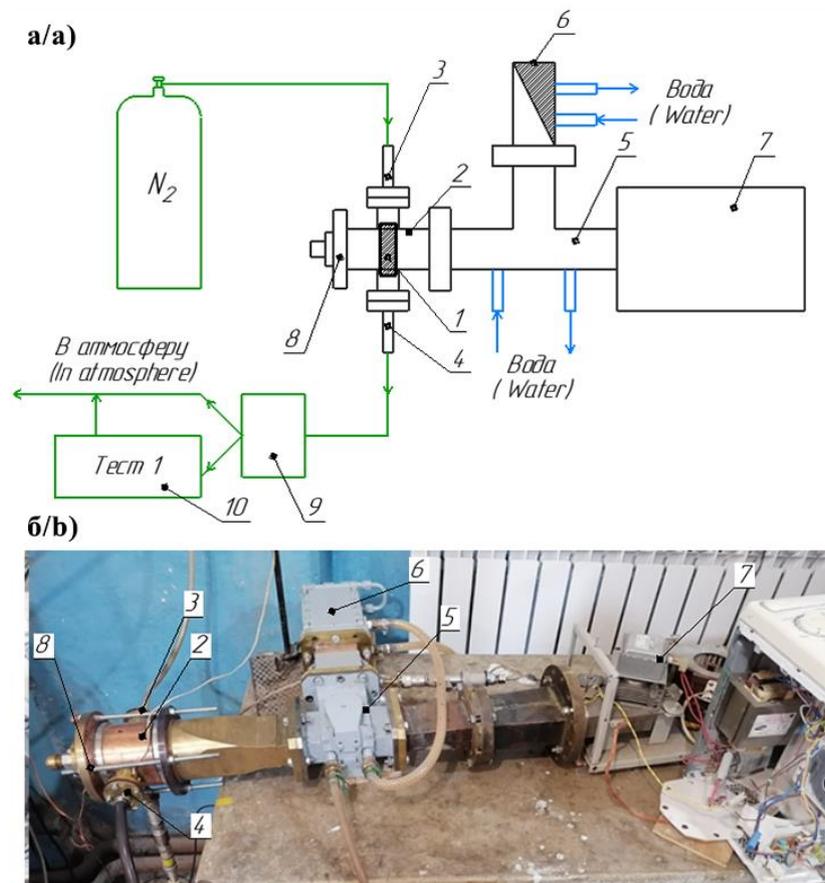


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для СВЧ-пиролиза (а) и её изображение в сборе (б): 1 – кварцевая трубка; 2 – реактор; 3 – штуцер ввода азота; 4 – штуцер вывода газов; 5 – циркулятор; 6 – нагрузка; 7 – магнетронный СВЧ-генератор; 8 – подвижная мембрана с регулировочным механизмом; 9 – система очистки газа; 10 – газоанализатор Тест-1

Fig. 1. Scheme of the experimental stand for microwave pyrolysis (a) and its image as an assembly (b): 1 – quartz tube; 2 – reactor; 3 – nitrogen-gas inlet fitting; 4 – gas outlet fitting; 5 – circulator; 6 – load; 7 – magnetron microwave generator; 8 – movable diaphragm with adjustment mechanism; 9 – gas purification system; 10 – gas analyzer Test-1

Таблица 1. Теплотехнические характеристики и элементный состав рассматриваемых твердых органических топлив
Table 1. Thermotechnical characteristics and elemental composition of the considered solid organic fuels

Образец Sample	Влажность Moisture, W^a , %	Зольность на сухую массу Ash on dry basis A^d , %	Выход летучих веществ Yield of volatile sub- stances V^{daf} , %	Низшая теплота сгорания Q_i^l , МДж/кг Low heating value Q_i^l , MJ/kg	Элементный состав на сухую массу, % Elemental composition on dry basis, %				
					C^d	H^d	N^d	S^d	O^d
опилки/sawdust	7,2	0,9	83,6	17,12	51,42	6,03	0,05	0,00	41,60
торф*/peat*	9,6	25,7	66,8	10,90	34,82	3,55	2,47	0,06	33,45
бурый уголь brown coal	8,9	22,6	59,2	15,94	49,50	4,05	0,48	0,58	22,81
каменный уголь hard coal	10,6	8,3	37,7	24,88	74,00	4,11	2,25	0,45	10,93

Примечание: * – результаты элементного состава топлива приведены с учетом содержащегося в топливе диоксида углерода карбонатов (CO_2)^d=9,8 % и гидратной воды, значение которой, согласно ГОСТ 27313-2015, принято равным 0,1A^d. Ввиду малого содержания серы поправка на образование сульфатов при разложении карбонатов не учитывалась.

Note: * – the results of the elemental composition of the fuel are given taking into account the carbon dioxide contained in the fuel, carbonates (CO_2)^d=9,8 % and water of hydration, the value of which, according to SS 27313-2015, is assumed to be 0,1A^d. Due to the low sulfur content, the correction for the formation of sulfates during the decomposition of carbonates was not taken into account.

Дифференциально-термический анализ топлива

В результате проведения дифференциально-термического анализа установлено, что биомасса (опилки и торф) разлагается до температуры 600–650 °С, дальнейшее снижение массы происходит за счет преобразования минеральной части топлив. В частности, в [22] показано, что неорганическая часть суховоскового торфа в основном представлена карбонатом кальция, активная

стадия разложения которого приходится на температурный диапазон 650–898 °С [23]. Термическое разложение угля протекает до более высоких температур: окончание пиролиза бурого угля наблюдается при 850 °С, каменного угля – при 900 °С. При этом термическое разложение биомассы и бурого угля протекает с преобладанием экзотермических реакций (рис. 2, кривые ДСК), а каменного угля – эндотермических.

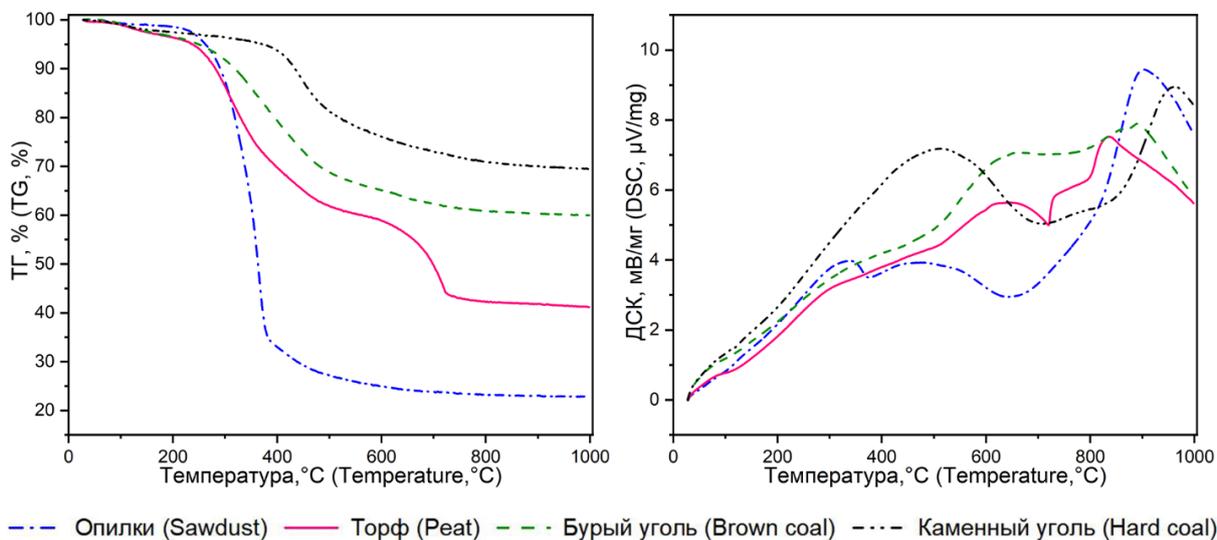


Рис. 2. Кривые дифференциально-термического анализа (ТГ и ДСК) исследуемых топлив

Fig. 2. Curves of differential thermal analysis (thermogravimetric – TG, and differential scanning calorimetry – DSC) of the studied fuels

На основе данных дифференциального термического анализа установлен выход твердого углеродистого остатка, образующегося при пиролизе топлива, который показан на рис. 3. Выход продуктов представлен относительно высушенной массы исходных топлив (с учетом потери массы образцов в диапазоне температур 30–150 °С) с разделением на органическую и минеральную части. Видно, что с ростом степени метаморфического преобразования топлива выход твердого углеродного остатка (органической части) увеличивается.

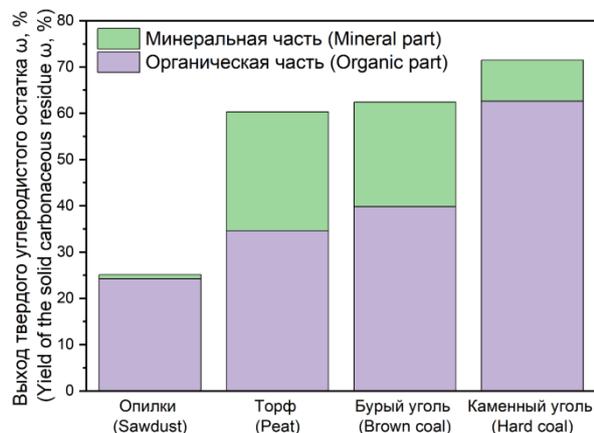


Рис. 3. Выход твердого углеродистого остатка (органической и минеральной частей) в процессе медленного слоевого пиролиза топлив

Fig. 3. Yield of solid carbonaceous residue (organic and mineral parts) in the process of fuel slow-bed pyrolysis

СВЧ-пиролиз топлива

На рис. 4 показано сравнение выхода углеродистого остатка, полученного при СВЧ и медленном слоевом видах пиролиза.

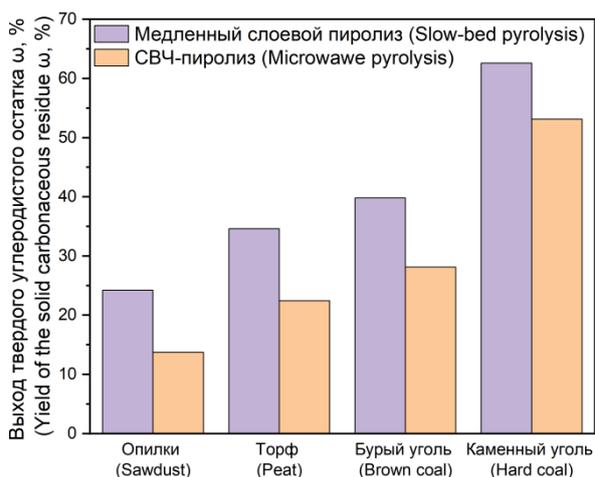


Рис. 4. Сравнение результатов выхода органической части твёрдого углеродистого остатка при медленном слоевом виде и СВЧ видах пиролиза

Fig. 4. Comparison of the results of the yield of the organic part of the solid carbonaceous residue during slow-bed and microwave pyrolysis

Видно, что в результате СВЧ-пиролиза углеродистого остатка образуется на 9,5–11,7 % меньше, чем при мед-

ленном слоевом пиролизе топлива. Это обусловлено более высокой скоростью нагрева: как видно из рис. 5, время протекания процесса СВЧ-пиролиза в зависимости от вида сырья составило от 2 до 4,5 минут. Как известно [8, 9], с увеличением скорости нагрева снижается выход твердого углеродистого остатка, увеличивается количество «летучих» продуктов. Продолжительность протекания процесса при СВЧ-пиролизе зависит от вида и свойств топлива. Во-первых, как видно из рис. 2, термическое разложение угля происходит при более высоких температурах, чем, например, опилок, что требует более длительного воздействия СВЧ-излучения. Во-вторых,

рассматриваемые топлива имеют различные значения диэлектрической проницаемости [24], что обуславливает их разницу в поглощении СВЧ-излучения.

При изучении характеристик углеродистого остатка (табл. 2) можно отметить довольно низкое значение содержания кислорода ($O^d=0,60-4,11\%$), характерное для кокса. Это свидетельствует о высокой степени термической переработки топлива. Высокая доля углерода в составе твердого остатка указывает на перспективность его секвестрации в почву в качестве мелиоранта, что позволит замедлить развитие парникового эффекта [25].

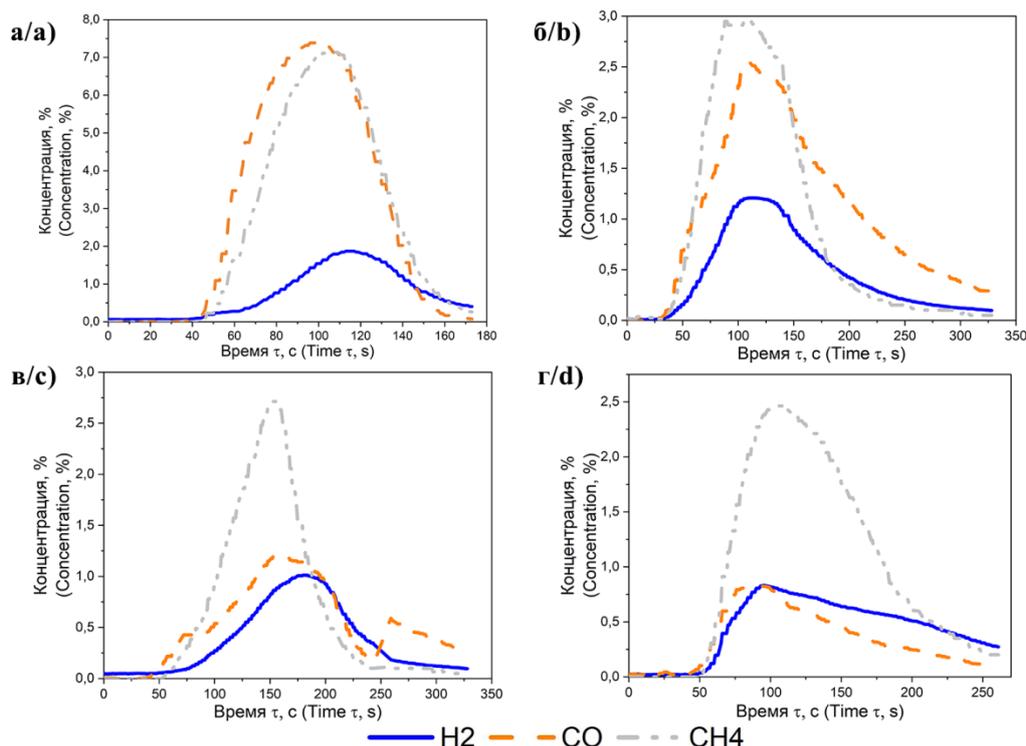


Рис. 5. Состав пиролизного газа, полученный при СВЧ-пиролизе исследуемых топлив: а) опилки; б) торф; в) бурый уголь; г) каменный уголь

Fig. 5. Composition of the pyrolysis gas obtained by microwave pyrolysis of the studied fuels: a) sawdust; b) peat; c) brown coal; d) hard coal

Таблица 2. Теплотехнические характеристики и элементный состав твердого углеродистого остатка, полученного в результате СВЧ-пиролиза топлива

Table 2. Thermotechnical characteristics and elemental composition of the solid carbonaceous residue obtained as a result of microwave pyrolysis of fuel

Твердый углеродистый остаток Solid carbon residue	Зольность на сухую массу Ash on dry basis $A^d, \%$	Низшая теплота сгорания Q_f^l , МДж/кг Low heating value $Q_f^l, \text{MJ/kg}$	Элементный состав на сухую массу, % Elemental composition on dry basis, %				
			C^d	H^d	N^d	S^d	O^d
опилки/sawdust	6,2	29,42	88,05	1,23	0,41	0,00	4,11
торф/peat*	53,4	11,74	30,52	1,54	1,05	0,05	2,09
бурый уголь/brown coal	44,6	18,86	52,63	0,94	0,36	0,74	0,73
каменный уголь/hard coal	14,4	28,31	81,54	1,07	1,97	0,42	0,60

Примечание: * – результаты элементного состава топлива приведены с учетом содержащегося в углеродистом остатке диоксида углерода карбонатов (CO_2)^d=11,35 % и гидратной воды, значение которой, согласно ГОСТ 27313-2015, принято равным 0,1А^d. Ввиду малого содержания серы поправка на образование сульфатов при разложении карбонатов не учитывалась.

Note: * – the results of the elemental composition of the fuel are given taking into account carbonate carbon dioxide (CO_2)^d=11,35 % contained in the carbonaceous residue and hydration water, the value of which, according to SS 27313-2015, is assumed to be 0,1A^d. Due to the low sulfur content, the correction for the formation of sulfates during the decomposition of carbonates was not taken into account.

Образующийся при СВЧ-переработке пиролизный газ практически не содержит в своем составе балластного CO_2 , что в совокупности с низким выходом углеродистого остатка свидетельствует о более высоком КПД термической переработки топлива по сравнению с медленным типом пиролиза. Кроме того, с

увеличением степени метаморфизма снижается доля генерируемого синтез-газа (H_2+CO) по отношению к получаемому количеству метана (рис. 6), что можно связать с составом исходного перерабатываемого сырья: изменение $(\text{CO}+\text{H}_2)/\text{CH}_4$ в пиролизном газе коррелирует с изменением $(\text{H}+\text{O})/\text{C}$ в исходных топливах.

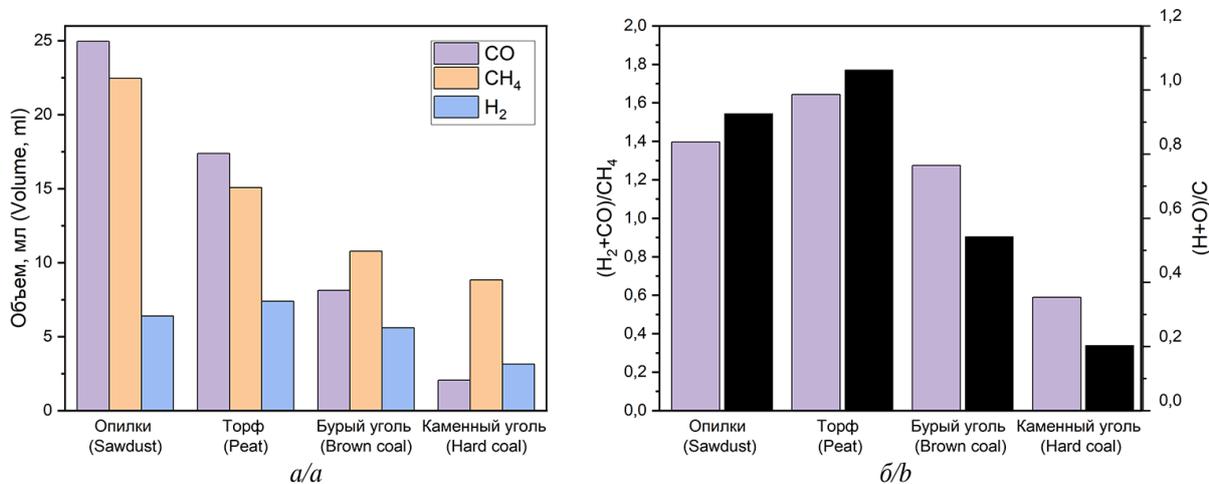


Рис. 6. Взаимосвязь между компонентами пиролизного газа, полученного при СВЧ-пиролизе, и составом исходного топлива: а) объем основных компонентов газа (CO , CH_4 , H_2), прошедший через газоанализатор; б) сравнение выхода газов в виде соотношения $(\text{CO}+\text{H}_2)/\text{CH}_4$ и состава исходного топлива $(\text{H}+\text{O})/\text{C}$

Fig. 6. Relationship between the components of the pyrolysis gas obtained by microwave pyrolysis and the composition of the initial fuel: a) volume of the main components of the gas (CO , CH_4 , H_2), passed through the gas analyzer; b) comparison of the gas yield in the form of the ratio $(\text{CO}+\text{H}_2)/\text{CH}_4$ and the composition of the initial fuel $(\text{H}+\text{O})/\text{C}$

Заключение

В работе рассмотрены вопросы термического преобразования органических топлив, находящихся на разной степени метаморфизма (опилки, торф, бурый и каменный угли), в условиях СВЧ-излучения и теплового воздействия за счет теплопередачи. Методом дифференциального-термического анализа установлено, что температура окончания термического преобразования для биомассы (опилки и торф) составляет $600\text{--}650\text{ }^\circ\text{C}$, для бурого угля – $850\text{ }^\circ\text{C}$, каменного угля – $900\text{ }^\circ\text{C}$.

При сравнении результатов медленного слоевого и СВЧ типов пиролиза отмечено, что при СВЧ-пиролизе топлива образуется на $9,5\text{--}11,7\%$ меньше твердого углеродистого остатка, увеличивается выход летучих (жидких и газообразных продуктов). При этом генерируемый при СВЧ-пиролизе газ практиче-

ски не содержит в своем составе балластного CO_2 , что в совокупности с низким выходом углеродистого остатка свидетельствует о более высоком КПД термической переработки топлива по сравнению с медленным слоевым типом процесса.

Отмечено, что с увеличением степени метаморфизма топлива в процессе СВЧ-пиролиза снижается доля генерируемого синтез-газа (H_2+CO) по отношению к получаемому количеству метана, что связано с составом исходного перерабатываемого сырья: изменение $(\text{CO}+\text{H}_2)/\text{CH}_4$ в пиролизном газе коррелирует с изменением $(\text{H}+\text{O})/\text{C}$ в исходных топливах.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-19-00410 «Разработка научно-технических основ технологии получения продуктов СВЧ-пиролиза из биоугольных композиций»).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. IEA Online Data Services. Renewables Information // IEA. URL: <https://www.iea.org/fuels-and-technologies/electricity.html> (дата обращения 06.07.2022).
2. Елистратов В.В. Использование возобновляемых источников энергии – путь к устойчивому развитию и энергоэффективности // Научно-Технические Ведомости СПбПУ Естественные и Инженерные Науки. – 2012. – Т. 3. – № 1. – С. 77–83.
3. Dmitrienko M.A., Nyashina G.S., Strizhak P.A. Major gas emissions from combustion of slurry fuels based on coal, coal waste, and coal derivatives // Journal of Cleaner Production. – 2018. – V. 177. – P. 284–301.
4. Characteristic analysis and forecast of electricity supply and demand in APEC / Y. Sun, L. Zhu, Z. Xu, L. Xiao, J. Zhang, J. Zhang // Global Energy Interconnection. – 2019. – V. 2. – P. 413–422.
5. Role of renewable energy in China's energy security and climate change mitigation: an index decomposition analysis / B. Wang, Q. Wang, Y.-M. Wei, Z.-P. Li // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2018. – V. 90. – P. 187–194.
6. Hester R.E., Harrison R.M. Coal in the 21st century: energy needs, chemicals and environmental controls. – UK: The Royal Society of Chemistry, 2017. – 248 p.
7. Rečka L., Ščasný M. Brown coal and nuclear energy deployment: Effects on fuel-mix, carbon targets, and external costs in the Czech Republic up to 2050 // Fuel. – 2018. – V. 216. – P. 494–502.
8. Федосеев С.Д., Чернышев А.Б. Полукоксование и газификация твердого топлива. – М.: Гостоптехиздат, 1960. – 328 с.
9. Белосельский Б.С. Технология топлива и энергетических масел. – М.: Изд-во МЭИ, 2005. – 348 с.
10. Microwave pyrolysis of biomass for bio-oil production: Scalable processing concepts / D. Beneroso, T. Monti, E.T. Kostas,

- J. Robinson // *Chemical Engineering Journal*. – 2017. – V. 316. – P. 481–498.
11. Gunch S.V., Yanchukovskaya E.V., Dneprovskaya N.I. Processing of sludge treatment facilities // *Proceedings of Universities Applied Chemistry and Biotechnology*. – 2017. – V. 7. – P. 184–188.
 12. Анализ продуктов низкотемпературного СВЧ-пиролиза торфа / Т.О. Крапивницкая, С.А. Буланова, А.А. Сорокин, А.Н. Денисенко, Д.Л. Ворожцов, Л.Л. Семеньева // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. – 2020. – V. 10. – P. 339–348.
 13. Analysis of products by conventional and microwave induced pyrolysis for low rank coal / Y. Song, J. Shi, J. Fu, X. Lan, Q. Zhang, J. Zhou // *Advanced Materials Research*. – 2012. – V. 524–527. – P. 871–875.
 14. Киряева Т.А. Исследование состава углеродистых геоматериалов с помощью СВЧ-пиролиза каменного угля // *Интерэкспо Гео-Сибирь*. – 2015. – V. 3. – P. 93–96.
 15. Lei H., Ren S., Julson J. The effects of reaction temperature and time and particle size of corn stover on microwave pyrolysis // *Energy and Fuels*. – 2009. – V. 23. – P. 3254–3261.
 16. СВЧ пиролиз торфа: моделирование и экспериментальные результаты / Т.О. Крапивницкая, А.А. Богданов, Д.Л. Ворожцов, М.Ю. Глявин, А.Н. Денисенко, Н.Ю. Песков, Л.Л. Семеньева // *Электроника и микроэлектроника СВЧ*. – 2018. – Т. 1. – С. 314–318.
 17. Production of biochar from microwave pyrolysis of empty fruit bunch in an alumina susceptor / M.S. Md Said, A.A. Azni, W.A. Wan Ab Karim Ghani, A. Idris, M.F.Z. Ja'afar, M.A. Mohd Salleh // *Energy*. – 2022. – V. 240. – art. no. 122710.
 18. Energy consumption estimation in the scaling-up of microwave heating processes / J.M. Bermúdez, D. Beneroso, N. Rey-Raap, A. Arenillas, J.A. Menéndez // *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. – 2015. – V. 95. – P. 1–8.
 19. Fernández Y., Menéndez J.A. Influence of feed characteristics on the microwave-assisted pyrolysis used to produce syngas from biomass wastes // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2011. – V. 91. – P. 316–322.
 20. A review of operating parameters affecting bio-oil yield in microwave pyrolysis of lignocellulosic biomass / S. Mutsengerere, C.H. Chihobo, D. Musadamba, I. Nhapi // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2019. – V. 104. – P. 328–336.
 21. Агроскин А.А., Глейбман В.Б. Теплофизика твердого топлива. – М.: Недра, 1980. – 256 с.
 22. The study of highly mineralized peat sedimentation products in terms of their use as an energy source / R. Tabakaev, K. Ibraeva, N. Yazykov, I. Shanenkov, Y. Dubinin, A. Zavorin // *Fuel*. – 2020. – V. 271. – art. no. 117593.
 23. Капаев Г.И. Физико-химические основы процесса термического разложения солей угольной кислоты: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – М., 2009. – 20 с.
 24. Угольный слой при микроволновом нагреве: аналитическое исследование при смешанных граничных условиях I и II рода / Вл.В. Саломатов, В.А. Карелин, А.С. Заворин, В.Вл. Саломатов, С.Э. Пащенко // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2015. – Т. 326. – № 11. – С. 135–140.
 25. Insight into the mechanisms of ball-milled biochar addition on soil tetracycline degradation enhancement: Physicochemical properties and microbial community structure / Y. Sun, H. Lyu, Z. Cheng, Y. Wang, J. Tang // *Chemosphere*. – 2022. – V. 291. – art. no. 132691.

Поступила 28.07.2022 г.

Прошла рецензирование 18.11.2022 г.

Информация об авторах

Табакеев Р.Б., кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории ресурсоэффективных технологий термической переработки биомассы Тюменского государственного университета.

Димитрюк И.Д., лаборант-исследователь лаборатории ресурсоэффективных технологий термической переработки биомассы Тюменского государственного университета.

Калинич И.К., аспирант научно-исследовательской лаборатории СВЧ-технологии Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Астафьев А.В., кандидат технических наук, младший научный сотрудник лаборатории ресурсоэффективных технологий термической переработки биомассы Тюменского государственного университета.

Гиль А.В., кандидат технических наук, доцент научно-образовательного центра И.Н. Бутакова Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Ибраева К.Т., инженер-исследователь лаборатории ресурсоэффективных технологий термической переработки биомассы Тюменского государственного университета.

Чумерин П.Ю., доктор физико-математических наук, заведующий научно-исследовательской лабораторией СВЧ-технологии Национального исследовательского Томского политехнического университета.

UDC 662.7; 662.641

EXPERIMENTAL RESEARCH OF MICROWAVE PYROLYSIS OF SOLID ORGANIC FUELS

Roman B. Tabakaev¹,
r.b.tabakaev@utmn.ru

Igor D. Dimitryuk¹,
i.d.dimitryuk@utmn.ru

Ivan K. Kalinich²,
ikk5@tpu.ru

Alexander V. Astafiev¹,
a.v.astafiev@utmn.ru

Andrey V. Gil²,
angil@tpu.ru

Kanipa T. Ibraeva¹,
k.ibraeva@utmn.ru

Pavel Yu. Chumerin²,
chumerinpy@tpu.ru

¹ University of Tyumen,
6, Volodarsky street, Tyumen, 625003, Russia.

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

The relevance of the study is caused by the need to find technologies that can improve the environmental friendliness of the use of organic fuels in the process of energy supply.

The main aim is research of microwave pyrolysis of solid organic fuels with different degrees of metamorphic transformation.

Objects: solid organic fuels with varying degrees of metamorphic transformation, namely, wood waste (pine sawdust), lowland peat (Sukhovskoe deposit, Tomsk region), brown coal (Talovskoe deposit, Tomsk region), hard coal (grade D, Kuznetsk basin, Kuzbass).

Methods. The characteristics of the initial fuel were determined according to generally accepted methods: humidity – SS R 52917-2008, volatile matter yield – according to SS R 55660-2013. The ash content of sawdust was determined according to SS R 56881-2016, peat – SS 11306-2013, coal – SS R 55661-2013. The fundamental difference between the standards used in terms of determining the ash content lies in the prescribed parameters of the analysis procedure (temperature, speed, time). The heat of combustion was determined using an ABK-1V calorimeter (RET, Russia) in accordance with SS 147-2013. The elemental composition of the feedstock and the solid carbon residue after its processing (C, H, N, S) was determined using a Vario Micro Cube analyzer (Elementar, Germany), using a standard sample (Sulfanilamide) as a verification. Research of the processing of the concerned fuels by the method of traditional slow-bed pyrolysis was carried out by the method of synchronous thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry using an STA 449 F3 Jupiter instrument (Netzsch, Germany). Microwave pyrolysis was implemented on a specially designed experimental stand (magnetron power 750 W, carrier frequency 2,45 GHz). The pyrolysis gas composition (the content of components such as H₂, CH₄, CO, CO₂) was recorded in real time using a Test-1 gas analyzer (Boner, Russia).

Results. By the method of differential thermal analysis, it was established that the temperature of the end of thermal transformation for biomass (sawdust and peat) is 600–650 °C, for brown coal – 850 °C, for hard coal – 900 °C. Comparing the results of slow-bed and microwave pyrolysis, it was noted that during microwave pyrolysis of fuel, 9,5–11,7 % less solid carbon residue is formed, and the yield of volatile (liquid and gaseous products) increases. At the same time, the pyrolysis gas generated in the process of microwave pyrolysis almost does not contain ballast CO₂ in its composition, which, together with the low yield of carbonaceous residue, indicates a higher efficiency of thermal fuel processing compared to slow-bed pyrolysis. It is noted that with an increase in the degree of fuel metamorphism in the process of microwave pyrolysis, the share of generated synthesis gas (H₂+CO) in relation to the amount of methane obtained decreases, which is associated with the composition of the initial processed raw material: change of (CO+H₂)/CH₄ in the pyrolysis gas correlates with the change of (H+O)/C in initial fuels.

Key words:

Energetics, solid fuel, thermal processing, microwave pyrolysis, traditional pyrolysis, pyrolysis gas.

The work was supported by the Russian Science Foundation (project no. 22-19-00410 «Development of scientific and technical fundamentals of technology for obtaining microwave pyrolysis products from bio-coal compositions»). Research on the study of traditional pyrolysis were carried out as part of the implementation of the project 20-38-90180 (RFBR, type of competition «Post-graduate students»).

REFERENCES

1. IEA Online Data Services. Renewables Information. Available at: <https://www.iea.org/fuels-and-technologies/electricity.html> (accessed 6 July 2022).
2. Elistratov V.V. Ispolzovanie vozobnovlyayemykh istochnikov energii – put k ustoychivomu razvitiyu i energoeffektivnosti [The use of renewable energy sources – the path to sustainable development and energy efficiency]. *Nauchno-Tekhnicheskie Vedomosti SPbPU Estestvennye i Inzhenernye Nauki*, 2012, vol. 3, no. 1, pp. 77–83.
3. Dmitrienko M.A., Nyashina G.S., Strizhak P.A. Major gas emissions from combustion of slurry fuels based on coal, coal waste, and coal derivatives. *Journal of Cleaner Production*, 2018, vol. 177, pp. 284–301.
4. Sun Y., Zhu L., Xu Z., Xiao L., Zhang J., Zhang J. Characteristic analysis and forecast of electricity supply and demand in APEC. *Global Energy Interconnection*, 2019, vol. 2, pp. 413–422.
5. Wang B., Wang Q., Wei Y.-M., Li Z.-P. Role of renewable energy in China's energy security and climate change mitigation: an index decomposition analysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, vol. 90, pp. 187–194.
6. Hester R.E., Harrison R.M. *Coal in the 21st century: energy needs, chemicals and environmental controls*. UK, The Royal Society of Chemistry, 2017. 248 p.

7. Rečka L., Ščasný M. Brown coal and nuclear energy deployment: Effects on fuel-mix, carbon targets, and external costs in the Czech Republic up to 2050. *Fuel*, 2018, vol. 216, pp. 494–502.
8. Fedoseev S.D., Chernyshev A.B. *Polukoksovanie i gazifikatsiya tverdogo topliva* [Semi-coking and gasification of solid fuels]. Moscow, Gostoptekhizdat Publ., 1960. 328 p.
9. Beloselsky B.S. *Tekhnologiya topliva i energeticheskikh masel* [Technology of fuel and energy oils]. Moscow, MPEI Publ. House, 2005. 348 p.
10. Beneroso D., Monti T., Kostas E.T., Robinson J. Microwave pyrolysis of biomass for bio-oil production: Scalable processing concepts. *Chemical Engineering Journal*, 2017, vol. 316, pp. 481–498.
11. Gunich S.V., Yanchukovskaya E.V., Dneprovskaya N.I. Processing of sludge treatment facilities. *Proceedings of Universities Applied Chemistry and Biotechnology*, 2017, vol. 7, pp. 184–188.
12. Krapivnitskaya T.O., Bulanova S.A., Sorokin A.A., Denisenko A.N., Vorozhtsov D.L., Semenycheva L.L. Analysis of products of low-temperature microwave pyrolysis of peat. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya*, 2020, vol. 10, pp. 339–348. In Rus.
13. Song Y., Shi J., Fu J., Lan X., Zhang Q., Zhou J. Analysis of products by conventional and microwave induced pyrolysis for low rank coal. *Advanced Materials Research*, 2012, vol. 524–527, pp. 871–875.
14. Kiryaeva T.A. Issledovanie sostava uglemetanovykh geomaterialov s pomoshchyu SVCh-piroliza kamennogo uglya [Study of the composition of coal-methane geomaterials using microwave pyrolysis of hard coal]. *Interespo Geo-Sibir*, 2015, vol. 3, pp. 93–96.
15. Lei H., Ren S., Julson J. The effects of reaction temperature and time and particle size of corn stover on microwave pyrolysis. *Energy and Fuels*, 2009, vol. 23, pp. 3254–3261.
16. Krapivnitskaya T.O., Bogdashov A.A., Vorozhtsov D.L., Glyavin M.Yu., Denisenko A.N., Peskov N.Yu., Semenycheva L.L. Microwave pyrolysis of peat: modeling and experimental results. *Electronics and microwave microelectronics*, 2018, vol. 1, pp. 314–318.
17. Md Said M.S., Azni A.A., Wan Ab Karim Ghani W.A., Idris A., Ja'afar M.F.Z., Mohd Salleh M.A. Production of biochar from microwave pyrolysis of empty fruit bunch in an alumina susceptor. *Energy*, 2022, vol. 240, 122710.
18. Bermúdez J.M., Beneroso D., Rey-Raap N., Arenillas A., Menéndez J.A. Energy consumption estimation in the scaling-up of microwave heating processes. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2015, vol. 95, pp. 1–8.
19. Fernández Y., Menéndez J.A. Influence of feed characteristics on the microwave-assisted pyrolysis used to produce syngas from biomass wastes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2011, vol. 91, pp. 316–322.
20. Mutsengerere S., Chihobo C.H., Musademba D., Nhapi I. A review of operating parameters affecting bio-oil yield in microwave pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2019, vol. 104, pp. 328–336.
21. Agroskin A.A., Gleibman V.B. *Teplofizika tverdogo topliva* [Thermophysics of solid fuel]. Moscow, Nedra Publ., 1980. 256 p.
22. Tabakaev R., Ibraeva K., Yazykov N., Shanenkov I., Dubinin Y., Zavorin A. The study of highly mineralized peat sedimentation products in terms of their use as an energy source. *Fuel*, 2020, vol. 271, 117593.
23. Bezrodnykh Yu.P. *Fiziko-khimicheskie osnovy protsessa termicheskogo razlozheniya soley ugolnoy kisloty*. Avtoreferat Dis. Kand. nauk [Physical and chemical bases of the process of thermal decomposition of salts of carbonic acid. Cand. Diss. Abstract]. Moscow, 2009. 20 p.
24. Salomatov V.I., Karelin V.A., Zavorin A.S., Salomatov V.VI., Pashchenko S.E. Coal layer under microwave heating: an analytical study under mixed boundary conditions of the first and second kind. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Engineering of georesources*, 2015, vol. 326, no. 11, pp. 135–140. In Rus
25. Sun Y., Lyu H., Cheng Z., Wang Y., Tang J. Insight into the mechanisms of ball-milled biochar addition on soil tetracycline degradation enhancement: Physicochemical properties and microbial community structure. *Chemosphere*, 2022, vol. 291, 132691.

Received: 28 July 2022.

Reviewed 18 November 2022.

Information about the authors

Roman B. Tabakaev, Cand. Sc., senior researcher, University of Tyumen.

Igor D. Dimitryuk, research laboratory assistant, University of Tyumen.

Ivan K. Kalinich, postgraduate student, National Research Tomsk Polytechnic University.

Alexander V. Astafiev, Cand. Sc., junior researcher, University of Tyumen.

Andrey V. Gil, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Kanipa T. Ibraeva, research engineer, University of Tyumen.

Pavel Yu. Chumerin, Dr. Sc., head of Research Laboratory of Microwave Technology, National Research Tomsk Polytechnic University.

УДК 622.692.4.053

ОБЕСПЕЧЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ НАДЗЕМНЫХ МАГИСТРАЛЬНЫХ ТРУБОПРОВОДОВ В РАЙОНАХ СПЛОШНОГО РАСПРОСТРАНЕНИЯ МНОГОЛЕТНЕМЕРЗЛЫХ ПОРОД

Шаммазов Ильдар Айратович¹,
shammazov_ia@pers.spmi.ru

Сидоркин Дмитрий Иванович¹,
dmsidorkin@mail.ru

Батыров Артур Магомедович¹,
batyrovarthur@mail.ru

¹ Санкт-Петербургский горный университет,
Россия, 199106, г. Санкт-Петербург, Васильевский остров, 21 линия, 2.

Актуальность исследования обусловлена необходимостью повышения эксплуатационной надежности надземных магистральных трубопроводов, проложенных на многолетнемерзлых грунтах. Это направление развития транспортировки нефти и газа и наращивания сырьевого потенциала является ресурсосберегающим, минимизирующим объемы эксплуатационных затрат на обследование и геомониторинг. Опоры надземных магистральных трубопроводов подвергаются нагрузкам со стороны грунта из-за опасных криогенных процессов морозного пучения, вызванных очень низкими температурами. Появляется задача повышения эксплуатационной надежности надземных магистральных трубопроводов, проложенных на многолетнемерзлых грунтах.

Цель: определить и предложить конструкцию опоры для надземных магистральных трубопроводов, проложенных на многолетнемерзлых грунтах, и возможность эффективного использования острой кромки опорной плиты в качестве основания надземной опоры.

Объекты: надземный магистральный трубопровод, конструкция опоры, многолетнемерзлый грунт. Грунты классифицируются по типам и характеризуются сильным пучением и высоким модулем деформации.

Методы: математическое моделирование опорной плиты с мерзлым грунтом; оценка и анализ распределения напряжения разрушения мерзлой породы; оценка эффективности применения новой конструкции опоры с острой кромкой опорной плиты в районах сплошного распространения многолетнемерзлых пород.

Результаты. Даны физические характеристики мерзлых вслученных грунтов; предложена опорная конструкция, защищающая надземный магистральный трубопровод от воздействий сил морозного пучения; предложен оптимальный угол острой кромки опорной плиты для эффективного резания вслученного грунта; выполнено моделирование опорной плиты с мерзлым грунтом; выполнен расчет эквивалентных напряжений острой кромки при наиболее вероятном случае резания вслученной глины от воздействий сил морозного пучения грунта.

Ключевые слова:

Надземный магистральный трубопровод, многолетнемерзлый грунт, силы морозного пучения, напряженно-деформированное состояние, напряжение разрушения.

Введение

За последнее время спрос на энергоносители значительно вырос, об этом свидетельствует ситуация на мировом энергетическом рынке [1, 2]. В связи с этим появилась огромная потребность в надежной транспортировке нефти и газа по магистральным трубопроводам [3]. Большая часть нефтегазовых месторождений России расположена в Западной Сибири. Поэтому основные трассы магистральных трубопроводов проложены в районах сплошного распространения многолетнемерзлых пород [4, 5]. Подземная прокладка трубопроводов в таких районах осложнена многими факторами [6–8], поэтому практичнее сооружать магистральные трубопроводы надземным способом [9]. Опоры надземных магистральных трубопроводов подвергаются нагрузкам со стороны грунта из-за опасных криогенных процессов морозного пучения, вызванных очень низкими температурами (рис. 1) [10]. Данный процесс негативно влияет на эксплуатационную надежность трубопровода и может привести к аварии, что в свою очередь негативно

скажется на окружающей среде и приведёт к большим потерям сырья [11–15]. Появляется задача повышения эксплуатационной надежности магистральных трубопроводов, проложенных на многолетнемерзлых грунтах.

Надземный магистральный трубопровод является сложной конструкцией, поэтому его невозможно построить без опор со свайными основаниями [16]. Поскольку свайные основания опоры, расположенные в глубине грунта, испытывают дефекты, для строительства опор необходимо учитывать характеристики грунта [17–19]. От характеристик грунта напрямую зависит выбор типа опор для трубопровода.

Для опоры надземного магистрального трубопровода следует с максимальной точностью рассчитать несущую способность конструкции опоры для обеспечения ее устойчивости [20].

Использование любой из типов опор при строительстве должно быть обосновано техническими и экономическими расчетами.

От точности подбора опорных конструкций зависит надежность проектного положения надземного

магистрального трубопровода. Для определения устойчивой конструкции опоры в районах сплошного распространения многолетнемерзлых пород и обеспечения надежной системы трубопровода необходимо рассчитать действующую нагрузку со стороны грунта в процессе воздействия сил морозного пучения и определить напряжение разрушения грунта [21, 22].

Расчет производился в программном комплексе PLAXIS. Был подобран угол острой кромки опорной плиты, также были найдены значения напряжения разрушения мерзлого грунта в зависимости от типа и температуры породы.



Рис. 1. Морозное выпучивание опор надземного магистрального трубопровода

Fig. 1. Frosty bulging of aboveground main pipeline supports

Введение в проблематику

Конструкции опор подразделяются на продольно-подвижные, свободноподвижные и неподвижные опоры [23, 24]. Существующие на данный момент опорные конструкции, применяемые для строительства магистральных трубопроводов, не справляются с морозным пучением грунта, что, в свою очередь, является причиной деформации трубопровода [25–28]. В связи с этим появляется задача о разработке конструкции опоры, защищающей трубопровод от действий сил морозного выпучивания.

С целью повышения надежности надземного трубопровода, проложенного на участках сплошного распространения многолетнемерзлых пород, предлагается применить новую конструкцию опоры.

Нами была разработана опорная конструкция, защищающая надземный магистральный трубопровод от сил морозного пучения. Данная опора позволяет сохранить проектное положение трубопровода на протяжении всего процесса пучения при понижении температуры в районах сплошного распространения многолетнемерзлых пород от -3 до -8 °С и ниже.

При эксплуатации надземных магистральных трубопроводов, проложенных на многолетнемерзлых грунтах, возможна потеря продольной и поперечной устойчивости от воздействия процесса криогенного пучения грунта, что приведет к изменению напря-

женно-деформированного состояния трубопровода [29–31].

Для таких условий было разработано устройство (рис. 2), сохраняющее проектное положение надземного трубопровода при эксплуатации на вспученных грунтах.

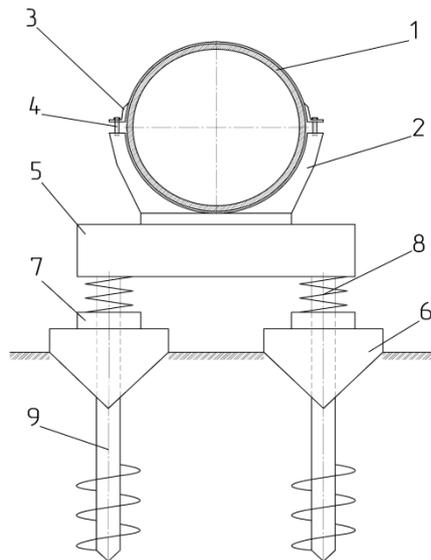


Рис. 2. Схема конструкции опоры надземного магистрального трубопровода: 1 – трубопровод; 2 – ложемент; 3 – полухомут; 4 – болтовое соединение; 5 – стол-ростверк; 6 – опорная плита; 7 – шайба; 8 – демпфер; 9 – винтовая свая

Fig. 2. Design diagram of the aboveground main pipeline support: 1 – pipeline; 2 – lodgment; 3 – half-mast; 4 – bolted connection; 5 – table-grillage; 6 – base plate; 7 – washer; 8 – damper; 9 – screw pile

Модель опорной конструкции надземного магистрального трубопровода (рис. 3) разработана в программном пакете Autodesk Inventor.

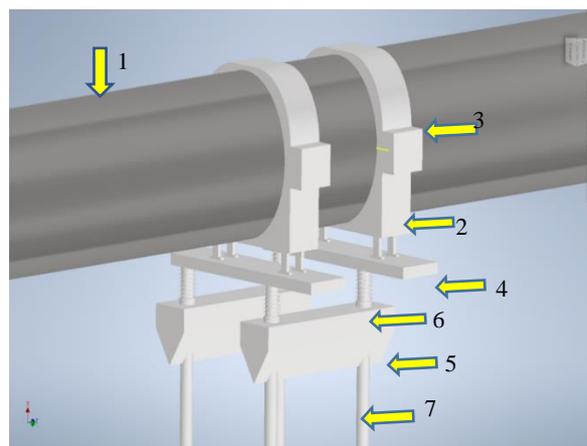


Рис. 3. Модель опорной конструкции надземного магистрального трубопровода: 1 – трубопровод; 2 – ложемент; 3 – полухомут; 4 – стол-ростверк; 5 – опорная плита; 6 – демпфер; 7 – свая

Fig. 3. Model of the aboveground main pipeline support structure: 1 – pipeline; 2 – lodgment; 3 – half-mast; 4 – table-grillage; 5 – base plate; 6 – damper; 7 – pile

Важным элементом конструкции опоры, который позволяет защитить надземный трубопровод от воздействия сил морозного пучения, является опорная железобетонная плита с острой кромкой.

Моделирование с использованием программного комплекса PLAXIS

Расчет производился в модуле Mohr-Coulomb, который представляет собой математическую модель, описывающую реакцию хрупких материалов, таких как бетон, на напряжение сдвига, а также нормальное напряжение. По результатам сбора и анализа данных произведено моделирование опорной плиты с мерзлым грунтом (рис. 4), также в программе был подобран оптимальный угол острой кромки, равный 30 градусам. Материалом плиты является железобетон марки М450. По формуле (1) была рассчитана несущая способность конструкции, которая равна 7830 кН.

Формула расчетной нагрузки несущей способности, допускаемой на железобетонную опорную плиту:

$$N = \gamma_{b3} \gamma_{cb} R_b A_b + R_{sc} A_s, \quad (1)$$

где A_s – площадь сечения, m^2 ; R_b – расчетное сопротивление бетона сжатию, Па; R_{sc} – расчетное сопротивление арматуры сжатию, Па; γ_{b3} – коэффициент условий работы бетона; γ_{cb} – коэффициент, учитывающий влияние способа производства свайных работ.

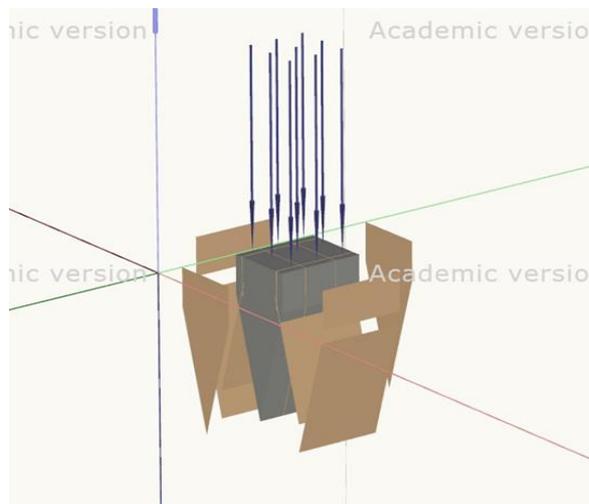


Рис. 4. Модель нагруженной опорной плиты, разрезающей вспученный мерзлый грунт. Параметры модели: длина 2 м, ширина 0,5 м, высота 0,8 м, угол острой кромки 30 градусов

Fig. 4. Model of a loaded base plate cutting through swollen frozen soil. Model parameters: length 2 m, width 0,5 m, height 0,8 m, sharp edge angle 30 degrees

Известно, что грунты многолетнемерзлых пород различаются характеристиками, которые зависят от типов грунтов. Поэтому в качестве модели грунта были выбраны основные часто встречающиеся типы грунтов: глина, песок и супесь. Значения грунтов, моделирующие мерзлый грунт, принимали из имеющихся данных в литературе. В зонах сплошного распространения многолетнемерзлых пород температура грунта колеблется от –

3 до –8 °С. Поскольку для построения модели недостаточно данных при –3 °С, в качестве расчетной температуры примем –4 °С ближайшую к начальной температуре в зоне сплошной мерзлоты. Важным фактором для процесса пучения многолетнемерзлых пород является низкая температура грунта, из-за которой увеличивается объем грунта и растут силы морозного пучения, что приводит к выдергиванию опорной конструкции, поскольку при понижении температуры вода в грунте начинает расширяться [32–35].

Таблица 1. Характеристики мерзлого вспученного грунта при температуре –4 °С

Table 1. Characteristics of frozen swollen soil at –4 °С

Характеристики Specifications	Песок (сильнопучинистый) Sand (strong-heaving)	Глина Clay	Супесь Sandy loam
Модуль деформации, кН/м ² Deformation modulus, kN/m ²	8825985	1176798	5883990
Коэффициент Пуассона Poisson's ratio	0,3	0,4	0,35
Сцепление, кПа Cohesion, kPa	195	275	300
Угол внутреннего трения Internal friction angle	38	14	32
Удельный вес грунта, кН/м ³ Soil specific gravity, kN/m ³	26,09	26,87	26,48
Коэффициент пористости, д. ед. Porosity coefficient, d. units	0,55	0,55	0,55

Для расчета нагрузок, действующих на опору надземного трубопровода, определено минимальное напряжение острого наконечника и предел прочности грунта, при котором происходит разрушение вспученного грунта от острой кромки опорной конструкции при воздействии сил морозного пучения глины (рис. 5), песка (рис. 6) и супеси (рис. 7).

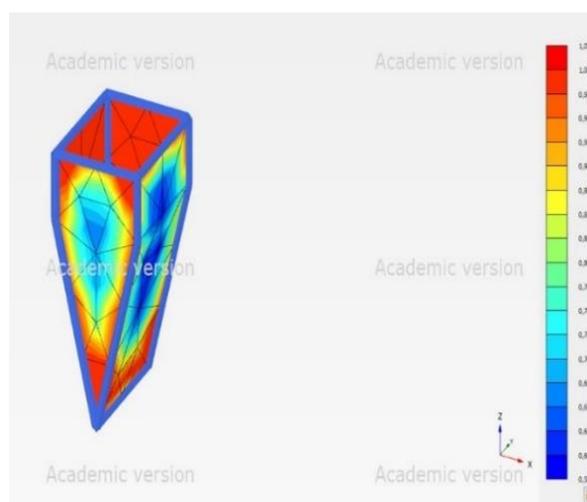


Рис. 5. Распределение эквивалентных напряжений острой кромки при наиболее вероятном случае резания вспученной глины, при воздействии сил морозного пучения грунта

Fig. 5. Distribution of equivalent stresses of the sharp edge in the most likely case of cutting of expanded clay when exposed to the forces of frost heaving of the soil

Резание грунта – это пластическая деформация под наконечником, важным являются касательные напряжения на интерфейсе наконечника, когда τ_{gel} (относительное напряжение сдвига) будет равно 1 (представлено красным цветом) по всем боковым граням, произойдет резание грунта. Для определения напряжения разрушения вспученного грунта необходимо постепенно увеличивать нагрузку.

В данной модели произошло резание вспученной глины на 14 фазе при напряжении разрушения мерзлой глины равном 250 кН.

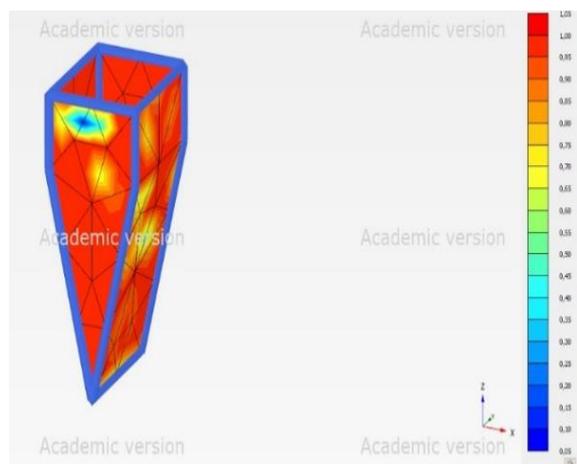


Рис. 6. Распределение эквивалентных напряжений острой кромки при наиболее вероятном случае резания вспученного песка, при воздействии сил морозного пучения грунта

Fig. 6. Distribution of equivalent stresses of the sharp edge in the most likely case of cutting of swollen sand when exposed to the forces of frost heaving of the soil

В данной модели произошло резание вспученного песка на 16 фазе при напряжении разрушения мерзлого песка равном 17 кН.

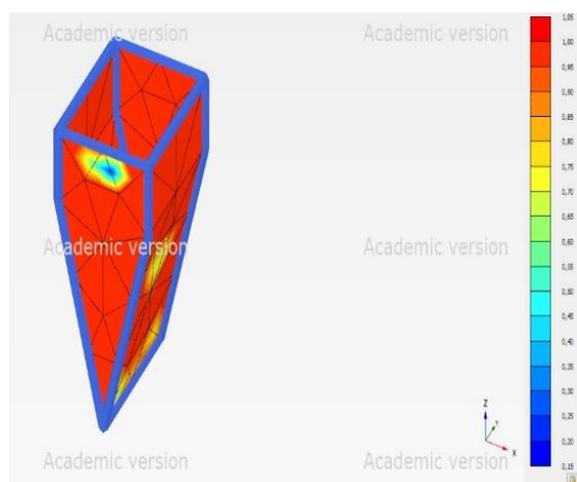


Рис. 7. Распределение эквивалентных напряжений острой кромки при наиболее вероятном случае резания вспученной супеси, при воздействии сил морозного пучения грунта

Fig. 7. Distribution of equivalent stresses of the sharp edge in the most likely case of cutting of swollen sandy loam when exposed to the forces of frost heaving of the soil

В данной модели произошло резание вспученной супеси на 15 фазе при напряжении разрушения мерзлой супеси равном 16 кН.

Таблица 2. Результаты расчетов математической модели

Table 2. Results of calculations in the proposed mathematical model

Тип грунта Soil type	Песок (сильнопучинистый) Sand (strong-heaving)	Глина Clay	Супесь Sandy loam
Напряжение разрушения грунта, кН Soil fracture stress, kN	250	17	16

По результатам математического моделирования выявлено:

1. Острая кромка опорной плиты разрезает мерзлый вспученный грунт.
2. В зависимости от типа породы, взаимодействующей с опорной плитой, получены разные значения напряжения разрушения мерзлого вспученного грунта.
3. Моделирование позволяет спрогнозировать рост или падение напряжения разрушения грунта в зависимости от его характеристик.

Заключение

Расчеты для разработанной конечно-элементной модели опорной плиты с мерзлым грунтом доказывают возможность использования в качестве основания надземной опоры железобетонную плиту с острой кромкой (для многолетнемерзлых грунтов). Для исключения возможности смещения опоры и образования разрывов надземных магистральных трубопроводов при воздействии криогенных процессов морозного пучения предлагается разрезать мерзлый вспученный грунт путем установки при строительстве новой конструкции опоры, где ее нижняя часть выполнена в форме острой кромки, заглубленной в грунт.

Совокупность таких факторов, как температура, морозное пучение, тип грунта и прогнозируемые изменения грунта в зависимости от климатических условий района, может привести к образованию бугров пучения, смещению опоры и повреждению надземного магистрального трубопровода и конструкции опоры. Следует также учитывать, что для различных типов грунтов с разной степенью морозного пучения нагрузка на опорную плиту должна быть подобрана так, чтобы происходил эффект резания вспученного грунта. Поэтому необходимо для резания вспученного грунта приложить расчетную нагрузку на наконечник острой кромки опорной плиты. Однако не стоит забывать, что модуль деформации грунта и содержание воды в грунте при более низких температурах могут значительно увеличить предел прочности грунта, что в свою очередь приведет к тому, что острая кромка не справится со своей задачей и выдергивающая сила начнет поднимать вверх опорную плиту. Для предотвращения данного последствия в опорной конструкции предлагается ис-

пользовать демпферный элемент между опорной плитой и ростерком.

Предложенная конструкция опоры надземного магистрального трубопровода позволяет защитить трубопровод от воздействия сил морозного пучения грунта, исключить необходимость использования дополнительных технологий, таких как термостабилизаторы, что во много раз снижает затраты на эксплуатацию (обследо-

вание, геомониторинг). На основании полученных результатов на текущем этапе можно сделать вывод:

При проектировании надземных магистральных трубопроводов, прокладываемых в условиях распространения сплошной многолетнемерзлой породы, следует рассмотреть вариант прокладки без использования термостабилизаторов грунта, с применением предлагаемой конструкции опоры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кондратов Д.И. Вызовы для России на мировом рынке природного газа // Экономика. Налоги. Право. – 2022. – Т. 15. – № 1. – С. 35–44. DOI: 10.26794/1999-849X-2022-15-1-35-44.
2. Болобов В.И., Попов В.И. Методика испытаний трубопроводных сталей на стойкость к «ручейковой» коррозии // Записки Горного института. – 2021. – № 6. – С. 854–860. DOI: 10.31897/PMI.2021.6.7.
3. Щипачев А.М., Ли Д.Д. Перспективы газопровода между КНР и Республика Корея // Neftegaz.ru. – 2020. – № 1. – С. 92–95.
4. Череповицын А.Е., Цветков П.С., Евсеева О.О. Критический анализ методических подходов к оценке устойчивости арктических нефтегазовых проектов // Записки Горного института. – 2021. – № 3. – С. 463–478. DOI: 10.31897/PMI.2021.3.15.
5. Wei Wang. An open frozen–heave test on the pipeline foundation soils in the permafrost regions // Natural Gas Industry B. – 2018. – № 1 – P. 219–225. DOI: 10.1016/j.ngib.2018.04.009
6. Potapov A.I., Shikhov A.I., Dunaeva E.N. Geotechnical monitoring of frozen soils: problems and possible solutions // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2021. – № 2. – P. 24.
7. Гендлер С.Г., Фазылов И.Р., Абашин А.Н. Результаты экспериментальных исследований теплового режима нефтяных шахт при термическом способе добычи нефти // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2022. – № 6. – С. 248–262.
8. Lin Chen et al. Characteristics of heat fluxes of an oil pipeline armed with thermosyphons in permafrost regions // Applied Thermal Engineering. – 2021. – № 1. – P. 146–149.
9. Поталов А.И., Шихов А.И., Дунаева Е.Н. Определение динамического модуля упругости вечномёрзлых грунтов при оттаивании по кинематическим характеристикам упругой волны // Контроль. Диагностика. – 2021. – Т. 24. – № 3 (273). – С. 16–23. – DOI: 10.14489/td.2021.03.pp.016-023.
10. Onyebuchi V.E. et al. A systematic review of key challenges of CO2 transport via pipelines // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2018. – № 81. – P. 2563–2583.
11. Shchipachev A.M., Nazyrova A.D. A study of the pipeline in emergency operation and assessing the magnitude of the gas leak // Energies. – 2022. – № 15. – P. 1–15. URL: <https://www.mdpi.com/1996-1073/15/14/5294> (01.09.2022).
12. Gendler S., Prokhorova E. Risk-based methodology for determining priority directions for improving occupational safety in the mining industry of the arctic zone // Resources. – 2021. – V. 10. – № 3. – P. 1–14. DOI: 10.3390/resources10030020.
13. Пашкевич М.А., Коротаяева А.Э. Анализ биологических методов для очистки карьерных сточных вод от азотных соединений // Геология и геофизика Юга России. – 2021. – Т. 11. – № 4. – С. 170–182. DOI: 10.46698/VNC.2021.87.18.014.
14. Evaluation on consequences prediction of fire accident in emergency processes for oil-gas storage and transportation by scenario deduction / Changfeng Yuan, Yichao Hu, Yulong Zhang et al. // Journal of Loss Prevention in the Process Industries. – 2021. – № 5. – P. 4222–4240.
15. Mariusz Laciak et al. Impact of flood water on the technical condition of natural gas transmission pipeline valves // Journal of Loss Prevention in the Process Industries. – 2020. – № 1. – P. 1–9.
16. Шаммазов И.А., Сидоркин Д.И., Батыров А.М. Анализ существующих конструкций опор надземных магистральных трубопроводов в арктических условиях // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2022. – № 2 (136). – С. 103–117.
17. Loseva E., Lozovsky I., Zhostkov R. Identifying small defects in cast-in-place piles using low strain integrity testing // Indian Geotechnical Journal. – 2022. – V. 52. – № 2. P. – 270–279.
18. Shchipachev A.M., Method for determining fatigue limit taking into account the effect of a surface layer // Chemical and Petroleum Engineering – 2017. – № 53. – P. 340–346.
19. Bo Liu et al. Seismic response of underground structure–soil–aboveground structure coupling system: current status and future prospects // Tunnelling and Underground Space Technology incorporating Trenchless Technology Research. – 2022. – № 122. – P. 24.
20. Stetjuha V.A., Zheleznyak I.I. Methodology for calculating the stability of the polymer operating string in permafrost // Journal of Mining Institute. – 2020. – V. 241. – № 1. – P. 22–28. DOI: 10.31897/PMI.2020.1.22.
21. Syasko V., Shikhov A. Soil deformation model analysis in the processing of the geotechnical results // E3S Web of Conference. – 2021. – V. 266. – № 1. – P. 1–6.
22. Абжалимов Р.Ш. Гипотеза о распределении нормальных сил морозного пучения по подошве твердомерзлого слоя грунта под // Промышленное и гражданское строительство. – 2003. – № 12. – С. 23–26.
23. Васильев Г.Г., Джалябов А.А., Леонович И.А. Анализ причин возникновения деформаций инженерных сооружений объектов газового комплекса в криолитозоне // Записки Горного института. – 2021. – Т. 249. – № 3. – С. 377–385. DOI: 10.31897/PMI.2021.3.6.
24. Кузнецов О.Ф., Миронов Н.А. Определение деформаций инженерных сооружений // Технические науки – от теории к практике. – 2013. – № 26. – С. 115–123.
25. Колоколова Н.А., Гаррис Н.А. О выборе способа прокладки трубопроводов в районах вечной мерзлоты // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. – 2013. – № 1. – С. 13–17.
26. Jianming Zhang, Guangzhou Qu, Huijun Jin. Estimates on thermal effects of the China–Russia crude oil pipeline in permafrost regions // Cold Regions Science and Technology. – 2010. – № 64. – P. 243–247. DOI: 10.1016/j.coldregions.2009.10.001
27. Wei Qi et al. Warming winter, drying spring and shifting hydrological regimes in Northeast China under climate change // Journal of Hydrology. – 2022. – V. 606. – № 1. – P. 1–14.
28. Walsha J.E. et al. Extreme weather and climate events in northern areas: a review // Earth-Science Reviews. – 2020. – № 1. – P. 1–19. DOI: 10.1016/j.earscirev.2020.103324
29. Fei Wang et al. Pipeline–permafrost interaction monitoring system along the China–Russia crude oil pipeline // Engineering Geology. – 2019. – № 254. – P. 113–122. DOI: 10.1016/j.enggeo.2019.03.013.
30. Ellwood J.R., Nicon J.F. Observations of soil and ground ice in pipeline trench excavations in the South Yukon // Permafrost: 4th int. conf. – Washington, 2016. – № 1. – P. 278–282.
31. Jun Bi et al. A generalized model for calculating the thermal conductivity of freezing soils based on soil components and frost heave // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2020. – № 1. – P. 1–7.
32. Цытович Н.А. Механика мерзлых грунтов. – М.: АН СССР, 1973. – 482 с.
33. Механика мерзлых грунтов и принципы строительства нефтегазовых объектов в условиях севера / Н.Н. Карнаухов, С.Я. Кушнир, А.С. Горелов, Г.М. Долгих. – М.: Изд-во ЦентрЛитНефтеГаз, 2008. – 218 с.
34. Yao Zhang et al. Thermal-hydro-mechanical analysis of frost heave and thaw settlement // Geotechnical and Geoenvironmental Engineering. – 2015. – № 141. – P. 1–11.
35. Selvadurai et al. Computational modelling of frost heave induced soil–pipeline interaction I. Modelling of frost heave // Procedia Engineering. – 1999. – № 29. – P. 229–257.

Поступила 09.09.2022 г.

Прошла рецензирование 19.09.2022 г.

Информация об авторах

Шаммазов И.А., доктор технических наук, профессор кафедры транспорта и хранения нефти и газа Санкт-Петербургского горного университета.

Сидоркин Д.И., кандидат технических наук, директор Научного центра «Арктика» Санкт-Петербургского горного университета.

Батыров А.М., аспирант кафедры транспорта и хранения нефти и газа Санкт-Петербургского горного университета.

UDC 622.692.4.053

ENSURING THE STABILITY OF ABOVEGROUND TRUNK PIPELINES IN AREAS OF CONTINUOUS PERMAFROST DISTRIBUTION

Ildar A. Shammazov¹,
shammazov_ia@pers.spmi.ru

Dmitry I. Sidorkin¹,
dmsidorkin@mail.ru

Artur M. Batyrov¹,
batyrovartur@mail.ru

¹ St. Petersburg Mining University,
21 line 2, Vasilievsky Island, St. Petersburg, 199106, Russia.

The relevance of the study is caused by the need to improve the operational reliability of trunk pipelines laid on permafrost soils. This direction of development of oil and gas transportation and building up the raw material potential is resource-saving, minimizing the amount of operating costs for survey and geomonitoring. Supports of aboveground main pipelines are subjected to loads from the ground due to dangerous cryogenic processes of frost heaving caused by very low temperatures.

The main aim of the research is to determine and propose a support structure for aboveground main pipelines laid on permafrost soils and the possibility of effective use of the sharp edge of the base plate as the aboveground support.

Objects: aboveground main pipeline, permafrost. Soils are characterized by strong heaving and high modulus of deformation.

Methods: modeling of a base plate with frozen soil, assessment and analysis of the fracture stress of frozen rock.

Results. A supporting structure protecting the aboveground main pipeline from the forces of frost heaving is proposed, a base plate with frozen soil is simulated, equivalent stresses of the sharp edge are calculated in the most likely case of cutting expanded clay from the effects of the forces of frost heaving of the soil.

Key words:

Aboveground trunk pipelines, permafrost soil, frost heaving forces, stress-strain state, stress of destruction.

REFERENCES

- Kondratov D.I. Challenges for Russia in the global natural gas market. *Economy. Taxes. Pravo*, 2022, vol. 15, no. 1, pp. 35–44. In Rus. DOI: 10.26794/1999-849X-2022-15-1-35-44.
- Bolobov V.I., Popov V.I. Method of testing pipeline steels for resistance to «stream» corrosion. *Notes of the Mining Institute*, 2021, no. 6, pp. 854–860. In Rus. DOI: 10.31897/PMI.2021.6.7.
- Shchipachev A.M., Li D.D. Perspektivy gazoprovoda mezhdru KNR i Respublikoy Koreya [Prospects of gas pipe line between PR China and Korea Republic]. *Neftegaz.ru*, 2020, no. 1, pp. 92–95.
- Cherepovitsyn A.E., Tsvetkov P.S., Evseeva O.O. Critical analysis of methodological approaches to assessing the sustainability of Arctic oil and gas projects. *Notes of the Mining Institute*, 2021, no. 3, pp. 463–478. In Rus. DOI: 10.31897/PMI.2021.3.15.
- Wei Wang. An open frozen-heave test on the pipeline foundation soils in the permafrost regions. *Natural Gas Industry B*, 2018, no. 1, pp. 219–225. DOI: 10.1016/j.ngib.2018.04.009
- Potapov A.I., Shikhov A.I., Dunaeva E.N. Geotechnical monitoring of frozen soils: problems and possible solutions. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2021, no. 2, pp. 24.
- Gendler S.G., Fazylov I.R., Abashin A.N. Results of experimental studies of the thermal regime of oil mines in the thermal method of oil production. *Mining information and analytical bulletin*, 2022, no. 6, pp. 248–262. In Rus.
- Lin Chen. Characteristics of heat fluxes of an oil pipeline armed with thermosyphons in permafrost regions. *Applied Thermal Engineering*, 2021, no. 1, pp. 146–149.
- Potapov A.I., Shikhov A.I., Dunaeva E.N. Determination of the dynamic modulus of elasticity of permafrost soils during thawing by the kinematic characteristics of an elastic wave. *Control. Diagnostics*, 2021, vol. 24, no. 3 (273), pp. 16–23. In Rus. DOI: 10.14489/td.2021.03.pp.016-023.
- Onyebuchi V.E. A systematic review of key challenges of CO₂ transport via pipelines. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, no. 81, pp. 2563–2583.
- Shchipachev A.M., Nazirov A.D. A study of the pipeline in emergency operation and assessing the magnitude of the gas leak. *Energies*, 2022, no. 15, pp. 1–15. Available at: <https://www.mdpi.com/1996-1073/15/14/5294> (accessed 1 September 2022).
- Gendler S., Prokhorova E. Risk-based methodology for determining priority directions for improving occupational safety in the mining industry of the arctic zone. *Resources*, 2021, vol. 10, no. 3, pp. 1–14. DOI: 10.3390/resources10030020.
- Pashkevich M.A., Korotaeva A.E. Analysis of biological methods for the purification of quarry wastewater from nitrogen compounds. *Geology and geophysics of the South of Russia*, 2021, vol. 11, no. 4, pp. 170–182. In Rus. DOI: 10.46698/VNC.2021.87.18.014.
- Changfeng Yuan, Yichao Hu, Yulong Zhang et al. Evaluation on consequences prediction of fire accident in emergency processes for oil-gas storage and transportation by scenario deduction. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2021, no. 5, pp. 4222–4240.
- Mariusz Laciak. Impact of flood water on the technical condition of natural gas transmission pipeline valves. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2020, no. 1, pp. 1–9.
- Shammazov I.A., Sidorkin D.I., Batyrov A.M. Analysis of existing structures of aboveground main pipelines in arctic conditions. *Problems of collection, preparation and transportation of oil and petroleum products*, 2022, no. 2 (136), pp. 103–117. In Rus.
- Loseva E., Lozovsky I., Zhostkov R. Identifying small defects in cast-in-place piles using low strain integrity testing. *Indian Geotechnical Journal*, 2022, vol. 52, no. 2, pp. 270–279.
- Shchipachev A.M. Method for determining fatigue limit taking into account the effect of a surface layer. *Chemical and Petroleum Engineering*, 2017, no. 53, pp. 340–346.
- Bo Liu. Seismic response of underground structure–soil–aboveground structure coupling system: current status and future prospects. *Tunnelling and Underground Space Technology incorporating Trenchless Technology Research*, 2022, no. 122, pp. 24.
- Stetjuha V.A., Zheleznyak I.I. Methodology for calculating the stability of the polymer operating string in permafrost. *Journal of Mining Institute*, 2020, vol. 241, no. 1, pp. 22–28. DOI: 10.31897/PMI.2020.1.22.
- Syasko V., Shikhov A. Soil deformation model analysis in the processing of the geotechnical results. *E3S Web of Conference*, 2021, vol. 266, no. 1, pp. 1–6.

22. Abzhalmov R.S. Hypothesis on the distribution of normal forces of frost heaving on the sole of a frozen layer of soil under. *Industrial and civil construction*, 2003, no. 12, pp. 23–26. In Rus.
23. Vasiliev G.G., Dzhalyabov A.A., Leonovich I.A. Analysis of the causes of deformations of engineering structures of gas complex facilities in the cryolithozone. *Notes of the Mining Institute*, 2021, vol. 249, no. 3, pp. 377–385. DOI: 10.31897/PMI.2021.3.6. In Rus.
24. Kuznetsov O.F., Mironov N.A. Determination of deformations of engineering structures. *Technical sciences – from theory to practice*, 2013, no. 26, pp. 115–123. In Rus.
25. Kolokolova N.A., Harris N.A. On the choice of the method of laying pipelines in permafrost areas. *Transport and storage of petroleum products and hydrocarbon raw materials*, 2013, no. 1, pp. 13–17. In Rus.
26. Jianming Zhang, Guangzhou Qu, Huijun Jin. Estimates on thermal effects of the China–Russia crude oil pipeline in permafrost regions. *Cold Regions Science and Technology*, 2010, no. 64, pp. 243–247. DOI: 10.1016/j.coldregions.2009.10.001
27. Wei Qi. Warming winter, drying spring and shifting hydrological regimes in Northeast China under climate change. *Journal of Hydrology*, 2022, vol. 606, no. 1, pp. 1–14.
28. Walsh J.E. Extreme weather and climate events in northern areas: a review. *Earth-Science Reviews*, 2020, no. 1, pp. 1–19. DOI: 10.1016/j.earscirev.2020.103324
29. Fei Wang. Pipeline–permafrost interaction monitoring system along the China–Russia crude oil pipeline. *Engineering Geology*, 2019, no. 254, pp. 113–122. DOI: 10.1016/j.enggeo.2019.03.013.
30. Ellwood J.R., Nicon J.F. Observations of soil and ground ice in pipeline trench excavations in the South Yukon. *Permafrost: 4th int. conf.* Washington, 2016. No. 1, pp. 278–282.
31. Jun Bi. A generalized model for calculating the thermal conductivity of freezing soils based on soil components and frost heave. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2020, no. 1, pp. 1–7.
32. Tsytoich N.A. *Mekhanika merzlykh gruntov* [Mechanics of frozen soils]. Moscow, USSR Academy of Sciences Publ., 1973. 482 p.
33. Karnaukhov N.N., Kushnir S.Ya., Gorelov A.S., Dolgikh G.M. *Mekhanika merzlykh gruntov i printsipy stroitelstva neftegazovykh obektov v usloviyakh severa* [Mechanics of frozen soils and principles of building oil-and-gas objects in the condition of north]. Moscow, CentrLitNefteGaz Publ. House, 2008. 218 p.
34. Yao Zhang. Thermal-hydro-mechanical analysis of frost heave and thaw settlement. *Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 2015, no. 141, pp. 1–11.
35. Selvadurai. Computational modelling of frost heave induced soil–pipeline interaction I. Modelling of frost heave. *Procedia Engineering*, 1999, no. 29, pp. 229–257.

Received: 9 September 2022.
Reviewed: 19 September 2022.

Information about the authors

Ildar A. Shammazov, Dr. Sc., professor, St. Petersburg Mining University.

Dmitry I. Sidorkin, Cand. Sc., director of the Scientific centre «Arktika», St. Petersburg Mining University.

Artur M. Batyrov, graduate student, St. Petersburg Mining University.

УДК 556.314

ОЦЕНКА ПРИМЕНИМОСТИ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ГЕОТЕРМОМЕТРОВ ДЛЯ ПЛАСТОВЫХ ВОД ТОМСКОЙ ОБЛАСТИ

Лепокурова Олеся Евгеньевна^{1,2},
LepokurovaOY@ipgg.sbras.ru

Трифонов Николай Сергеевич¹,
TrifonovNS@ipgg.sbras.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.

Актуальность. При построении различных гидрогеохимических моделей бассейнов необходимы точные данные по температуре пластовых вод. В случае термальных вод, где замеры температур на глубине затруднены, давно используются расчетные или эмпирические выражения – геотермометры. Для пластовых вод осадочных бассейнов они редко используются, поскольку здесь температуры ниже, соленость вод и давление больше. Однако и здесь необходимо проверять данные глубинных термометров, точность которых сильно варьирует, и, в случае отсутствия данных по температуре или невозможности ее померять, достоверно их рассчитывать. Для этого необходимо подобрать наиболее подходящие в данных условиях геотермометры.

Цель: оценить применимость геохимических геотермометров для пластовых вод Томской области при помощи решения следующих задач: анализа широкого набора применяемых геотермометров, расчёта по имеющейся базе данных химического состава вод нескольких разновидностей, сопоставления этих расчетов между собой и между реально измеренными данными глубинных термометров, выделение и обоснование наиболее подходящих для конкретных условий.

Объекты: пластовые воды Томской области, отобранные в процессе разработки нефтяных месторождений, в основном воды меловых и юрских отложений, глубиной от близ поверхностных условий до 4,5 км.

Методы. При обработке базы данных по химическому составу пластовых вод использовались базовые статистические методы, в результате были отбракованы пробы с аномально высокими и аномально низкими концентрациями компонентов, а также не соответствующие закону электронейтральности. Формулы расчетов геотермометров взяты из многочисленных литературных источников. Результаты расчетов сравнивались с имеющимися данными по реально измеренным температурам, между собой, с глубинами циркуляции вод и геотермическим градиентом региона.

Результаты. Детально по многочисленным литературным источникам изучены разновидности геотермометров и условия их применения. Подобраны наиболее подходящие в данных условиях. В результате впервые рассчитаны 9 различных химических геотермометров по имеющейся базе данных химического состава пластовых вод Томской области. Показано, что классические геотермометры (Si, Na-K, Na-K-Ca, K-Mg) в данных водах не работают, плохо коррелируют с реально полученными данными глубинных термометров. Рекомендованы Mg-Li и Na-Li геотермометры, а также Na-K-Ca геотермометр с коррективкой по Mg. Благодаря этим геотермометрам заполнены пробелы в базе данных по 650 отсутствующим температурам. Делается вывод о необходимости в дальнейшем дорабатывать геотермометры для пластовых вод нефтяных месторождений с учетом более современных и точных данных. В качестве практического результата данной работы указывается возможность использования полученных температур при расчетах равновесий в системе «вода–порода» и других расчетах.

Ключевые слова:

Химические геотермометры, температура пластовых вод, нефтяные воды, Томская область, система «вода–порода».

Введение

Температура пластовых вод является важным индикатором при изучении формирования залежей нефти и газа [1–8]. В гидрогеологических работах особая точность значений температуры необходима при исследовании физико-химического взаимодействия в системе «пластовая вода – порода», и в целом при построении различных цифровых гидрогеохимических моделей бассейнов. В Западной Сибири, как и во многих других регионах, основными источниками данных о температурах в осадочных бассейнах являются нефтяные и газовые скважины, где используются глубинные термометры. К сожалению, точность температур, полученных ими, сильно варьируется [9, 10]. Кроме того, большинство температур получают из скважины во время бурения, когда распределение температуры в скважине находится под максимальным тепловым возмущением. Наиболее

надежными являются температуры, полученные в результате статических исследований, обычно проводимых в эксплуатационных скважинах [11], но не всегда имеются такие данные.

Для повышения надежности данных о температуре, или в случае отсутствия таковых, рекомендуется использовать геотермометры – эмпирические или расчетные выражения, связывающие пластовые температуры и соотношение концентраций некоторых компонентов химического состава вод, чувствительных к температурным условиям. Любой компонент, концентрация которого контролируется с помощью реакции, зависящей от температуры, теоретически может быть использован в качестве геотермометра. Большинство геотермометров основаны на конкретных реакциях химического равновесия в системе «вода–минерал».

Данная работа представляет итоги начального этапа по изучению применимости геохимических геотермометров для пластовых вод Томской области, изученных в процессе разработки нефтяных месторождений. Для этого перед авторами стояли следующие задачи: проанализировать широкий набор применяемых геотермометров, рассчитать по имеющейся базе данных химического состава пластовых вод Томской области несколько разновидностей, сопоставить эти расчеты между собой и между реально измеренными данными при помощи глубинных термометров, выделить и обосновать наиболее подходящие для конкретных условий. Задачи эти осложняются отсутствием современных данных по составу вод, не всегда имеющимися данными по ионному составу, не

говоря уже о микрокомпонентах, данных по температуре и некоторых других показателях.

Разновидности геохимических геотермометров

В табл. 1 собран и систематизирован литературный материал по различным видам геотермометров с кратким описанием особенностей каждого. Перечень этот далеко не полный, возможно не всегда корректный. Необходимо отметить, что разные авторы изменяют расчеты с учетом региональных условий, иногда, к сожалению, с ошибками переписывают формулы предыдущих авторов. Поэтому нередко один и тот же геотермометр в разных статьях рассчитывается по-разному, и легко запутаться в этой информации. Необходимо очень тщательно подходить к расчетам, перепроверять и отбраковывать лишнее.

Таблица 1. Обзор геохимических геотермометров
Table 1. Overview of geochemical geothermometers

Геотермометр Geothermometr	Ссылка Reference	Формула Equation	Примечания Note
Химические геотермометры/Chemical geothermometers			
Si геотермометр Si geothermometr	[12]	в рекомендуемом интервале 100–275 °C: in the recommended range of 100–275 °C: $T, \text{ }^\circ\text{C} = \frac{1535}{0,989 - \log(\text{SiO}_2)} - 273$	Основан на изменении растворимости различных видов кремнезема (кварц, кристобалит, халцедон, аморфный кремнезём) в зависимости от температуры. Недостаток: вероятно искажение в случае смешения с вышележающими более холодными водами. Based on the change in the solubility of various types of silica (quartz, cristobalite, chalcedony, amorphous silica) depending on temperature. Disadvantage: likely to be distorted if mixed with overlying colder waters.
	[13]	при адиабатическом охлаждении раствора, в рекомендуемом интервале 0–250 °C: adiabatic (maximum steam loss), in the recommended range of 0–250 °C: $T, \text{ }^\circ\text{C} = \frac{1522}{5,75 - \log(\text{SiO}_2)} - 273$	
		при кондуктивном охлаждении раствора, в рекомендуемом интервале 70–250 °C: conductive (no steam loss), in the recommended range of 70–250 °C: $T, \text{ }^\circ\text{C} = \frac{1309}{5,19 - \log(\text{SiO}_2)} - 273$	
		если рассчитанная $T < 100$ °C, лучше проверить аморфный кремнезём: amorphous silica, $T < 100$ °C: $T, \text{ }^\circ\text{C} = \frac{731}{4,52 - \log(\text{SiO}_2)} - 273$	
	[14]	если рассчитанная T в интервале 120–180 °C, лучше проверить халцедоновый геотермометр: chalcedony geothermometer, T in the interval of 120–180 °C: $T, \text{ }^\circ\text{C} = \frac{1122}{4,91 - \log(\text{SiO}_2)} - 273$	
[15]	полиномиальное уравнение в интервале температур 0–374 °C: polynomial equation in the temperature range of 0–374 °C: $T, \text{ }^\circ\text{C} = \frac{1175,7 (\pm 31,7)}{4,88(\pm 0,08) - \log(\text{SiO}_2)} - 273$		
Si геотермометр, модифицированный для нефтяных вод Si geothermometer modified for oil waters	[11]	в интервале температур 70–250 °C: in the temperature range of 70–250 °C: $T, \text{ }^\circ\text{C} = \frac{1309}{0,41 - \log(K \cdot pf)} - 273$	Модифицирован с учетом повышенной растворимости кремнезема в условиях высоких давлений. K – константа реакции $\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{SiO}_4^0$ Pf – поправочный фактор на давление. Формулы расчета громоздки, приведены в [11]. Modified to take into account the increased solubility of silica under high pressure conditions. K is the reaction constant $\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{SiO}_4^0$ Pf is the correction factor for pressure. The cumbersome calculation formulas are given in [11].
		в интервале температур 30–70 °C (халцедоновый): in the temperature range 30–70 °C (chalcedony): $T, \text{ }^\circ\text{C} = \frac{1032}{-0,09 - \log(K \cdot pf)} - 273$	

Na-K геотермометр Na-K geothermometer	[12]	в рекомендуемом интервале 100–275 °C: in the recommended range of 100–275 °C: $T, \text{ }^\circ\text{C} = \frac{856}{8,857 + \log(\text{Na}/\text{K})} - 273$	Все катионные геотермометры основаны на реакциях ионного обмена, в данном случае ионов K ⁺ и Na ⁺ . Подходят для более высоких температур, чем кремниевые >100 °C, и даже >200 °C. Преимущество: меньше влияют на разбавление или потери пара. Недостатки катионных геотермометров: обычно противоречивы из-за ошибок в калибровках, коэффициентах и химических анализах. All cationic geothermometers are based on ion exchange reactions, in this case K ⁺ and Na ⁺ ions. Suitable for higher temperatures than silicon >100 °C and even >200 °C. Benefit: less effect of dilution or steam loss. Disadvantages of cationic geothermometers: usually controversial due to errors in calibrations, coefficients, and chemical analyses.
	[16]	в рекомендуемом интервале 0–250 °C: in the recommended range of 0–250 °C: $T, \text{ }^\circ\text{C} = \frac{1217(\pm 93,9)}{1,483 + \log(\text{Na}/\text{K})} - 273$	
	[17]	$T, \text{ }^\circ\text{C} = \frac{1390}{1,75 + \log([\text{Na}]/[\text{K}])} - 273$	
	[18]	$T, \text{ }^\circ\text{C} = \frac{876,3 (\pm 26,26)}{\log(\text{Na}/\text{K}) + 0,8775 (\pm 0,0508)} - 273$	
Na-K-Ca геотермометр Na-K-Ca geothermometer	[19]	$T, \text{ }^\circ\text{C} = \frac{1647}{\lg(\text{Na}/\text{K}) + \beta \lg(\text{Ca}^{0,5}/\text{Na}) + 2,24}$ β=4/3 для (for) T<100 °C и (and) Ca ^{0,5} /Na>1 β=1/3 для (for) T>100 °C и (and) Ca ^{0,5} /Na<1	В водах с повышенным содержанием Ca ²⁺ , который дает anomalously высокую расчетную температуру для Na-K геотермометра. In waters with a high content of Ca ²⁺ , which gives an anomalously high calculated temperature for the Na-K geothermometer.
	[11]	для термальных вод/for thermal waters: $T, \text{ }^\circ\text{C} = \frac{699}{\lg(\text{Na}/\text{K}) + \beta \lg(\text{Ca}^{0,5}/\text{Na}) + 2,06} + 0,489 - 273$	
Na-K-Ca геотермометр с корректировкой по Mg Mg correction for the Na-K-Ca geothermometer	[20]	см. текст/see text	Применяется обычно для соленых вод с температурой <180 °C. It is usually used for saline waters with temperature of <180 °C.
K-Mg геотермометр K-Mg geothermometer	[17]	$T, \text{ }^\circ\text{C} = \frac{4410}{14 - \log(\text{K}^2/\text{Mg})} - 273$	Используется для терм с низкой и средней температурой 50–300 °C. Used for therms with low and medium temperature of 50–300 °C.
Na-Li геотермометр Na-Li geothermometer	[21]	для пластовых слабо и умеренно минерализованных вод осадочных бассейнов в диапазоне от 20 до 340 °C: for reservoir weakly and moderately mineralized waters of sedimentary basins in the range from 20 to 340 °C: $T, \text{ }^\circ\text{C} = \frac{1000}{\log(\text{Na}/\text{Li}) - 0,14} - 273$	В основе реакции катионообмена вод с глинами и цеолитами. Based on the reaction of cation exchange of water with clays and zeolites.
	[11]	для горячих соленых флюидов из осадочных бассейнов нефтяных месторождений: for hot saline fluids from sedimentary basins of oil fields: $T, \text{ }^\circ\text{C} = \frac{1195}{\log(\text{Na}/\text{Li}) - 0,13} - 273$	
Mg-Li геотермометр Mg-Li geothermometer	[11]	$T, \text{ }^\circ\text{C} = \frac{2200}{\log(\text{Mg}^{0,5}/\text{Li}) + 5,47} - 273,15$	Для подземных вод осадочных бассейнов с температурами до 100 °C. For groundwater sedimentary basins with temperatures up to 100 °C.
		$T, \text{ }^\circ\text{C} = \frac{1910}{\log(\text{Mg}^{0,5}/\text{Li}) + 4,63} - 273,15$	Только для нефтяных вод Only for petroleum waters
Мультикомпонентные геотермометры Multicomponent geothermometers	[22–24]	Сложные вычисления при помощи различных компьютерных программ индексов насыщения различных минеральных фаз с привлечением статистических расчетов, полных данных по химическому составу вод и пр. Complex calculations using various computer programs of saturation indices of various mineral phases with the involvement of statistical calculations, complete data on the chemical composition of water, etc.	Оценивают равновесие нескольких минеральных фаз, что приводит статистически к более надежному результату. Evaluate the equilibrium of several mineral phases, which leads to a statistically more reliable result.
Газовые геотермометры/Gas geothermometers			
CO ₂ H ₂ S H ₂ CO ₂ /H ₂ H ₂ S/H ₂ CH ₄ /CO ₂	[25–27]	$T, \text{ }^\circ\text{C} = 44,1 - 269,25 \text{ CO}_2 - 76,88(\text{CO}_2)^2 + 9,52(\text{CO}_2)^3$ $T, \text{ }^\circ\text{C} = 246,7 + 44,8 \text{ H}_2\text{S}$ $T, \text{ }^\circ\text{C} = 277,2 + 20,99 \text{ H}_2$ $T, \text{ }^\circ\text{C} = 341,7 - 28,57 (\text{CO}_2/\text{H}_2)$ $T, \text{ }^\circ\text{C} = 304,1 - 39,48 (\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2)$ $T, \text{ }^\circ\text{C} = \frac{4625}{10,4 + \log(\text{CH}_4/\text{CO}_2)} - 273$ CO ₂ , H ₂ S, H ₂ , CH ₄ в ммоль/кг/in mmol/kg	Когда нет возможности отобрать пробы воды. When it is not possible to take water samples.

Изотопные геотермометры/Isotope geothermometers		
Используются изотопы воды (δD , $\delta^{18}O$), водорастворенных веществ ($\delta^{34}S(SO_4^{2-})$), газов ($\delta^{13}C(CO_2)-(CH_4)$, $^3He/^4He$) Isotopes of water (δD , $\delta^{18}O$), water-soluble substances ($\delta^{34}S(SO_4^{2-})$), gases ($\delta^{13}C(CO_2)-(CH_4)$, $^3He/^4He$) are used	[28]	Например, реакция изотопного обмена между CO_2-CH_4 : For example, the isotope exchange reaction CO_2-CH_4 : $^{12}CO_2+^{13}CH_4=^{13}CO_2+^{12}CH_4$ $T, \text{ }^\circ\text{C} = \frac{15790}{1000 \ln \alpha} + 9,0$ (в диапазоне 150–500 °C) α – коэффициент изотопного фракционирования, зависящий от температуры: (in the range of 150–500 °C) α – isotope fractionation coefficient depending on temperature: $1000 \ln \alpha = 15,25 * 10^3 / T + 2,432 * 10^6 / T^2 - 9,56$
Основаны на реакциях изотопного обмена. Температуру получают через коэффициент изотопного фракционирования α . Based on isotope exchange reactions. The temperature is obtained through the isotopic fractionation factor α .		

Примечание. Единицы измерения в мг/л, [] – моль/л.
 Note. Units of measure in mg/l, [] – mol/l.

Геотермометры могут быть химическими, изотопными или газовыми. Две последние разновидности используются достаточно редко из-за отсутствия входящих данных и сложностей в их применении. Химические достаточно просты в использовании и экономичны. Из них можно выделить классические и современные (многокомпонентные). К классическим, прежде всего, относятся кварцевые или кремниевые (Si) и натрий-калиевые (Na-K) геотермометры [12, 13, 16], при усовершенствовании последних появились также натрий-калий-кальциевые (Na-K-Ca) [19], натрий-калий-магниевого (Na-K-Mg) [29], калий-магниевого (K-Mg) [17]. Они также называются катионными геотермометрами, в противовес кремниевым. Затем появились и более редкие разновидности с использованием микрокомпонента – лития: Na-Li и Mg-Li геотермометры [21, 11].

Выбор в пользу определенных геотермометров зависит, прежде всего, от состава вмещающих пород и состава исходных вод резервуара. Как правило, Si, Na-K, Na-K-Ca, K-Mg геотермометры разработаны для гидротермальных систем областей современного вулканизма, где гидротермальные воды формируются в толще вулканогенных пород, содержащих большое количество вулканического стекла и полевых шпатов [30]. Можно в целом отметить, что геотермометры в основном используются в работах по условиям формирования термальных вод [из последних: 31–43]. Значительно реже они применяются для нефтяных вод осадочных бассейнов, т. е. при более низких пластовых температурах. В этом случае наиболее надежными считаются Na-Li и Mg-Li геотермометры [11], как и для пластовых грязевулканических вод, имеющих сходство с нефтяными водами [44–46]. Однако в каждом конкретном случае необходимо тщательно проверять применимость геотермометров: рассчитывать широкий набор различных геотермометров, проводить их статистическую обработку, сравнить с реально измеренными температурами, при необходимости разрабатывать новые.

В последнее время за рубежом активно разрабатывается многокомпонентная геотермометрия, которая оценивает равновесие нескольких минеральных фаз одновременно [22–24]. Сложные вычисления индексов насыщения различных минеральных фаз с привлечением статистических расчетов, полных данных по химическому составу вод, составу вмещающих

пород, газов и даже микробиологической активности, производятся при помощи различных компьютерных программ, таких как: GeoT (США), PHREEQC, сопряженной с AquaChem (США), RTEst (США), SolGeo (Италия), GEOTHERM (США) и другие, в которых заложены различные геотермометрические уравнения. Многокомпонентная геотермометрия, очевидно, более надежна и не зависит от состава горных пород, что приводит к значительно меньшим температурным разбросам. Однако, опять же, трудности в ее использовании связаны с отсутствием полных данных об объекте исследований.

Исходные данные и методы исследования

Для исследования предоставлена база данных ИНГГ СО РАН по Томской области, включающая 3359 анализов проб химического состава подземных вод, отобранных в процессе разработки нефтяных месторождений. Не по всем пробам есть полный химический анализ, температура и прочие показатели. При этом реальная температура измерена только для 769 проб в интервале 14–140 °C. В данной работе мы не стали разносить воды по разным горизонтам, поскольку выборка очень большая, и при этом крайне неравномерная. В нашу задачу входило посмотреть работает ли расчетная геотермометрия вод в условиях осадочных отложений, без конкретизации геологии. В базу данных вошли в основном воды меловых и юрских отложений, глубиной от близ поверхностных условий до 4,5 км. При расчетах были отбракованы пробы с аномально высокими и аномально низкими концентрациями компонентов, а также не соответствующие закону электронейтральности (сумма положительных зарядов во всех водных пространствах равна сумме отрицательных зарядов).

Формулы расчетов различных геотермометров представлены в табл. 1. В своей работе мы опирались на комплексный труд по нефтяным водам осадочных бассейнов Миссисипи, Луизианы и Техаса [11]. Химические геотермометры, используемые для геотермальных систем авторами Й. Караккой и Р. Мариньером, модифицированы для применения в нефтепромысловых водах (также представлены в табл. 1). Воды нефтяных месторождений отличаются от геотермальных вод более высокими давлениями, более низкими температурами и более высокой соленостью вод. Также специально для данных вод введен новый

геотермометр – Mg-Li. В результате исследователи пришли к выводу, что наиболее применим для нефтяных вод Mg-Li геотермометр, чуть меньше – Na-Li и Na-K-Ca с корректировкой по Mg. По последнему приведем расчеты в тексте, поскольку они достаточно громоздки. Основан Na-K-Ca-Mg геотермометр на температуре, оцененной с помощью Na-K-Ca геотермометра, и переменной R , определяемой как:

$$R = \frac{\text{Mg}}{\text{Mg} + 0,61\text{Ca} + 0,31\text{K}}, * 100,$$

где концентрации выражены в мг/л. При значениях R в интервале от 5 до 50 поправка по магнию определяется выражением:

$$\Delta t_{\text{Mg}} = 10,66 - 4,7415R + 325,87(\log R)^2 - 1,032 * 10^5 (\log R)^2 / T - 1,968 * 10^7 (\log R)^2 / T^2 + 1,605 * 10^7 (\log R)^3 / T^2,$$

а в случае, если R попадает в интервал от 0,5 до 5, поправка будет:

$$\Delta t_{\text{Mg}} = 1,03 + 59,971 \log R + 145,05(\log R)^2 - 36711(\log R)^2 / T - 1,67 * 10^7 \log R / T^2,$$

где Δt_{Mg} измеряется в °C; T – температура, рассчитанная по Na-K-Ca-геотермометру в °K (в кельвинах).

Температурную поправку следует вычесть из температуры, полученной по Na-K-Ca геотермометру, и рассчитать искомую температуру:

$$T_{\text{Na-K-Ca-Mg}} = T_{\text{Na-K-Ca}} - \Delta t_{\text{Mg}}.$$

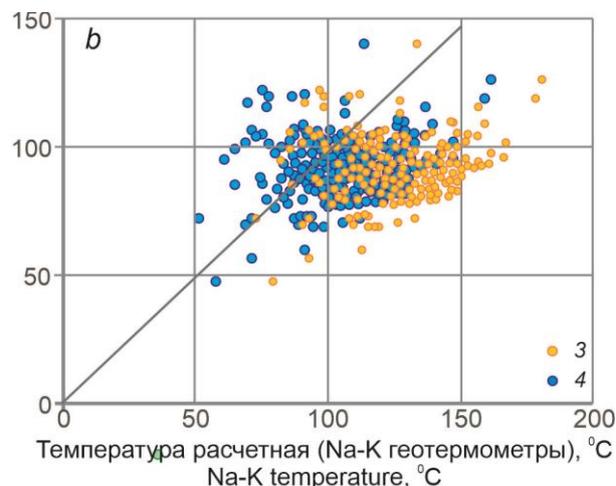
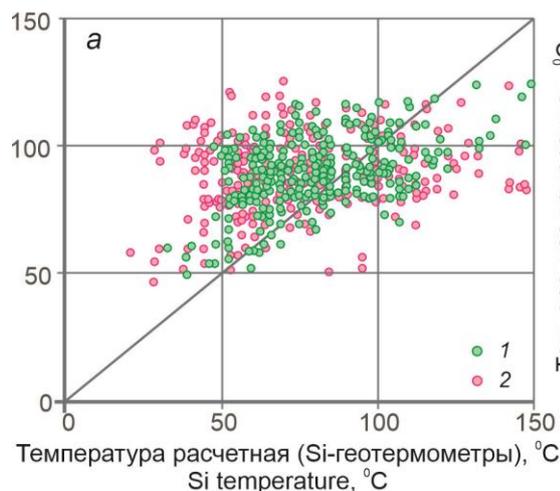


Рис. 1. Сравнение расчетных температур по Si (a) и Na-K геотермометру (b) с реально измеренными на скважинах: 1 – Si геотермометр при адиабатическом охлаждении [13], 2 – Si геотермометр [15], 3 – Na-K геотермометр [17], 4 – Na-K геотермометр [16]

Fig. 1. Comparison of calculated temperatures according to Si (a) and Na-K geothermometer (b) with those actually measured on wells: 1 – Si geothermometer maximum steam loss [13], 2 – Si geothermometer [15], 3 – Na-K geothermometer [17], 4 – Na-K geothermometer [16]

Na-K геотермометры. Так же, как и с Si геотермометрами, существует большое их разнообразие. В работе [11] авторы доказывают, что они не применимы для нефтяных вод. Мы решили проверить это и рассчитали два согласно [16, 17]. Всего были получены температуры по 3160 пробам, из них только в 230 пробам есть реально измеренные температуры. При сравнении с ними (рис. 1, b) корреляция не выявлена: коэффициент корреляция составил <0,2.

В случае, если $R < 0,5$, поправка по Mg незначительна и ею можно пренебречь. Если $R > 50$, то к этим водам не следует применять Na-K-Ca геотермометр.

Результаты исследования

Кварцевые геотермометры. В табл. 1 представлена лишь часть большого разнообразия кварцевых геотермометров, основанных на изменении растворимости различных видов кремнезема. Для нефтяных вод США Й. Карака и Р. Мариньер [11] модифицировали их с учетом повышенной растворимости кремнезема в условиях высоких давлений, а также с поправкой на высокую соленость вод, которая влияет на коэффициенты активностей соединений. Однако эти расчеты получились очень громоздкими и тяжелыми в применении. В нашем случае не хватило необходимой входящей информации. Как, впрочем, и в работе [11] данных было мало. Поэтому мы рассчитали все другие разновидности, имеющиеся в табл. 1. Концентрации кремния есть в 2489 пробам, собственно столько температур мы и рассчитали. Правда из этих проб только в 290 есть данные по температуре, с которыми можно было сравнить. Результаты сразу показали некорректность использования кварцевых геотермометров для нефтяных вод. Наиболее близкими можно считать Si геотермометр по [15] и при адиабатическом охлаждении по [13] (рис. 1, a), хотя коэффициент корреляции с реальными температурами составил чуть больше 0,4.

Na-K-Ca и Na-K-Ca-Mg геотермометры. Для нефтяных вод США Na-K-Ca геотермометр дал совершенно случайные результаты при коэффициенте корреляции равном 0 [11], поскольку рекомендуют его применение в водах с высокими концентрациями кальция. Зато хорошо зарекомендовал себя Na-K-Ca геотермометр с корректировкой по Mg. Были рассчитаны оба геотермометра по 650 пробам, сравнить с реально измеренными тем-

пературами можно было только в ~180 пробах. Результаты представлены на рис. 2. Коэффициент

корреляции в первом случае составил 0,4, во втором – 0,6.

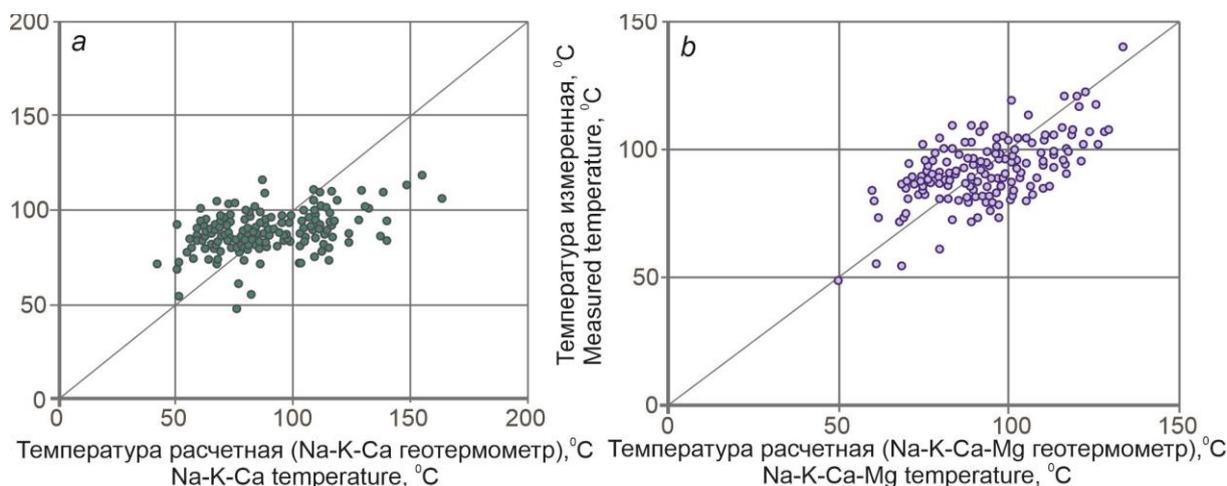


Рис. 2. Сравнение расчетных температур по Na-K-Ca (a) и Na-K-Ca с поправкой на Mg геотермометрам (b) с реально измеренными на скважинах

Fig. 2. Comparison of calculated temperatures according to Na-K-Ca (a) and Na-K-Ca-Mg geothermometer (b) with those actually measured on wells

K-Mg геотермометр в работе [11] даже не рассматривался, хотя он применим для вод с более низкими температурами. Также он отличается быстрым влиянием на изменение температуры и отражает самые последние значения геотермальной жидкости [31]. В результате был рассчитан для 650 проб. При сравнении с имеющимися данными по температуре коэффициент корреляции составил 0,4.

ко проблема была в том, что содержание лития известно было только по 81 пробе, при этом ни в одной из этих проб не было данных по температуре. Решено было косвенными методами проверить корректность использования данных геотермометров. Первый способ: посмотреть распределение температур (реальных и расчетных) по глубине и сопоставить их изменения (рис. 3). Как видим, линии тренда между измеренными и расчетными температурами практически идентичны, что, хотя и косвенно, указывает на хорошую корреляцию.

Mg-Li и Na-Li геотермометры. Поскольку были разработаны специально для вод нефтяных бассейнов представляли наибольший интерес в расчетах. Одна-

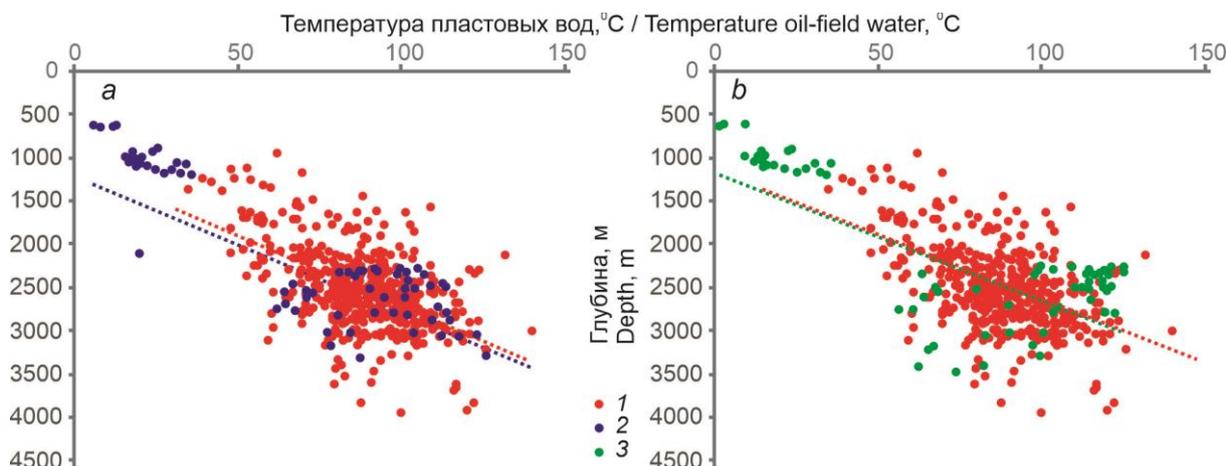


Рис. 3. Распределение температур пластовых вод по глубине: измеренных на скважинах и рассчитанных по Mg-Li (a) и Na-Li (б) геотермометрам. 1 – измеренные температуры, 2 – Mg-Li геотермометр для нефтяных вод, 3 – Na-Li геотермометр [11]

Fig. 3. Distribution of oil-field water temperatures over depth: measured at wells and calculated using Mg-Li (a) and Na-Li (b) geothermometers. 1 – measured temperatures, 2 – Mg-Li geothermometer for oil waters, 3 – Na-Li geothermometer [11]

Второй способ проверки также связан с глубиной залегания вод. Зная температуру и геотермический градиент (γ) в регионе, можно найти глубину форми-

рования вод расчетным методом и затем сравнить с известными данными. Согласно работе [6], что также подтверждается при расчете среднего по имеющимся

температурам, в Томской области геотермический градиент равен 0,035. Подставляем в формулу для подсчета глубины формирования вод (h):

$$h = T/\gamma. \quad (5)$$

Известные и расчетные глубины нанесли на графики (рис. 4), и получили достаточно хорошую сходимость при коэффициентах корреляции 0,87 (для Mg-Li геотермометра) и 0,86 (для Na-Li геотермометра).

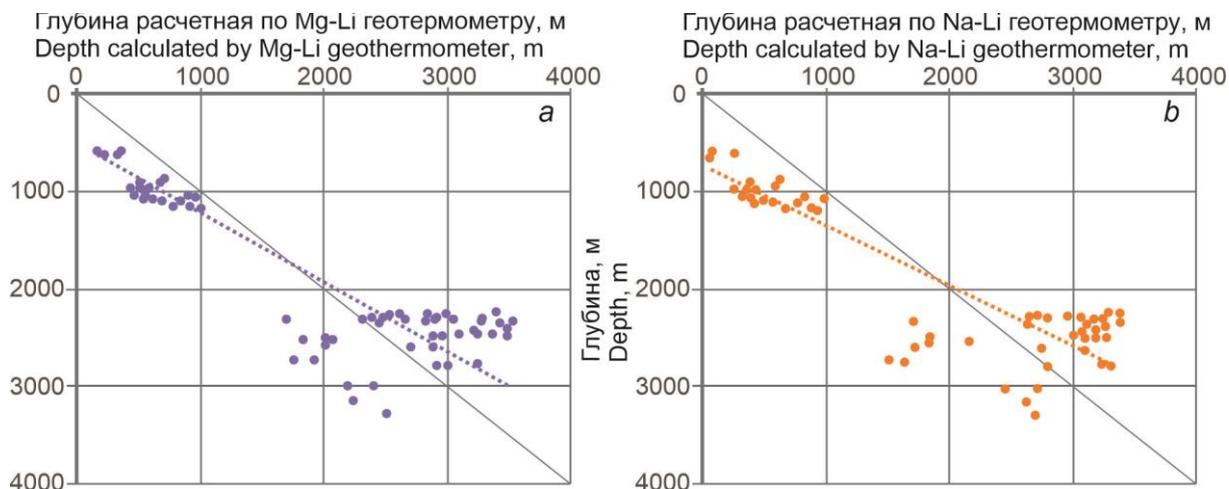


Рис. 4. Сравнение расчетных глубин по Mg-Li (a) и Na-Li геотермометрам (b) с известными глубинами

Fig. 4. Comparison of calculated depths by Mg-Li (a) and Na-Li geothermometers (b) with known depths

Обсуждение результатов и рекомендации

В табл. 2 приведены обобщающие результаты исследований по всем рассчитанным геотермометрам. Как уже было указано, это начальный этап оценки применимости геотермометров в условиях пластовых вод региона, который позволил выделить наиболее

подходящие. Затем их можно корректировать и усовершенствовать с учетом новых современных данных по составу вод и пластовой температуре. Несмотря на указанные в начале несовершенства имеющейся базы данных, объем исследованной выборки позволил говорить о достоверности результатов.

Таблица 2. Обобщающие результаты по расчетам

Table 2. Summarizing the results of the calculations

Геотермометр Geothermometr	Количество проб Number of samples	Корреляция с измеренными температурами Correlation with measured temperatures	Применимость к водам нефтяных отложений Applicability to the waters of oil deposits
Si геотермометр (адиабатический) Si geothermometer (adiabatic) [13]	2489	$r=0,42$ ($n=290$)	Не корректно Not correct
Si геотермометр Si geothermometer [15]	2489	$r=0,41$ ($n=290$)	Не корректно Not correct
Na-K геотермометр Na-K geothermometer [16]	3160	$r=0,18$ ($n=230$)	Не корректно Not correct
Na-K геотермометр Na-K geothermometer [17]	3160	$r=0,17$ ($n=230$)	Не корректно Not correct
Na-K-Ca геотермометр Na-K-Ca geothermometer [19]	650	$r=0,40$ ($n=180$)	Не корректно Not correct
Na-K-Ca геотермометр с корректировкой по Mg Mg correction for the Na-K-Ca geothermometer [20]	650	$r=0,60$ ($n=180$)	Применим, но требует доработки Applicable but needs improvement
K-Mg геотермометр K-Mg geothermometer [17]	650	$r=0,42$ ($n=246$)	Не корректно Not correct
Mg-Li геотермометр Mg-Li geothermometer [11]	81	Косвенно можно оценить корреляцию It is possible to estimate indirectly the correlation $r=0,87$	Хорошо применим Well applicable
Na-Li геотермометр Na-Li geothermometer [11]	81	Косвенно можно оценить корреляцию It is possible to estimate indirectly the correlation $r=0,86$	Хорошо применим Well applicable

Примечание. r – коэффициент корреляции, n – количество проб с измеренными температурами.

Note. r – correlation coefficients, n – number of samples with measured temperatures.

Таким образом, для оценки температуры пластовых вод нефтяных месторождений Томской области можно

использовать три геотермометра: Mg-Li- и Na-Li геотермометры с достаточно хорошей сходимостью

($r=0,86-0,87$) и Na-K-Ca геотермометр с корректировкой по Mg ($r=0,60$) при невозможности использования литиевых. Эти же геотермометры были указаны как рекомендуемые в работе по нефтяным месторождениям США [11], но с немного иными коэффициентами корреляции (0,9, 0,8 и 0,83 соответственно).

Не корректно использовать для данных вод классические геотермометры: Si, Na-K, Na-K-Ca, K-Mg, применимые для условий с более высокими температурами и меньшей соленостью вод. При этом рассчитанный Na-K-Ca геотермометр показал большую корреляцию по сравнению с аналогичными водами США (0,4 против 0), а Na-K геотермометр, наоборот, меньшую (0,18 против 0,4).

В результате была проведена не только оценка применимости геотермометров, но и получены температуры пластовых вод, которые отсутствовали в базе данных. С учетом Mg-Li- и Na-Li геотермометров определена 81 температура, с учетом Na-K-Ca геотермометра с корректировкой по Mg – 569 температур. Всего достоверно определены 650 температур. Эти данные затем будут использованы при моделировании гидрогеохимических процессов, например, при расчетах равновесий в системе «пластовая вода – порода».

Заключение

На начальном этапе по оценке применимости геотермометров для пластовых вод Томской области были получены следующие результаты:

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Геология нефти и газа Западной Сибири / А.Э. Конторович, И.И. Нестеров, Ф.К. Салманов, В.С. Сурков, А.А. Трофимук, Ю.Г. Эрвье. – М.: Изд-во «Недра», 1975. – 680 с.
2. Зимин Ю.Г., Конторович А.Э., Швыдкова Л.И. Геотермическая характеристика мезозойских отложений Западно-Сибирского нефтегазозоного бассейна // Геология и геофизика. – 1967. – № 5. – С. 3–13.
3. Тамразян Г.П., Овнатанов С.Т. Новые пространственно-временные закономерности размещения нефти и газа в земной коре и их значение для перспективной оценки будущих открытий нефтегазовых месторождений мира. – М.: ВНИИОЭНГ, 1982. – 47 с.
4. Meyer H.J., McGee H.W. Oil and gas fields accompanied by geothermal anomalies in Rocky Mountain region // American Association of Petroleum Geologists Bulletin. – 1985. – V. 69. – № 6. – P. 933–945.
5. Hitchon B. Geothermal gradients, hydrodynamics and hydrocarbon occurrences, Alberta, Canada // American Association of Petroleum Geologists. – 1984. – V. 68. – P. 713–743.
6. Курчиков А.Р., Ставицкий Б.П. Геотермия нефтегазоносных областей Западной Сибири. – М.: Изд-во «Недра», 1987. – 134 с.
7. Курчиков А.Р. Гидрогеотермические критерии нефтегазоносности. – М.: Изд-во «Недра», 1992. – 229 с.
8. Курчиков А.Р. Геотермический режим углеводородных скоплений Западной Сибири // Геология и геофизика. – 2001. – Т. 42. – № 11–12. – С. 1846–1853.
9. Meyer H.J., McGee H.W. Oil and gas fields accompanied by geothermal anomalies in Rocky Mountain region // American Association of Petroleum Geologists Bulletin. – 1985. – V. 69. – № 6. – P. 933–945.
10. Fons L. Finding, mapping temperature anomalies can aid oil, gas exploration // Oil and Gas Journal. – 2001. – V. 99. – № 23. – P. 38–48.
11. Kharaka Y.K., Mariner R.H. Chemical geothermometers and their application to formation waters from sedimentary basins // Thermal history of sedimentary basins. – 1989. – P. 99–117.
12. Truesdell A.H. Geochemical techniques in exploration (Summary of Section III) // Development and Use of Geothermal Resources: Proceedings of the 2nd United Nations Symposium. – San Francisco, 1976. – V. 1. – P. 53–79.
13. Fournier R.O. Chemical geothermometers and mixing models for geothermal systems // Geothermics. – 1977. – V. 5. – P. 41–50.
14. Arnórsson S. Chemical equilibria in Icelandic geothermal systems – implications for chemical geothermometry investigations // Geothermics. – 1983. – V. 12. – № 2–3. – P. 119–128.
15. Verma M.P. Chemical thermodynamics of silica: a critique on its geothermometer // Geothermics. – 2000. – V. 29. – № 3. – P. 323–346.
16. Fournier R.O. A revised equation for the Na/K geothermometer // Geothermal Resources Council Transactions. – 1979. – V. 3. – P. 221–224.
17. Giggenbach W.F. Geothermal solute equilibria. Derivation of Na-K-Mg-Ca geothermometers // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1988. – V. 52. – № 12. – P. 2749–2765.
18. Santoyo E., Díaz-González L.A. New improved proposal of the Na/K geothermometer to estimate deep equilibrium temperatures and their uncertainties in geothermal systems // Proceedings World Geothermal Congress. – Bali, 2010. – P. 1–9.
19. Fournier R.O., Truesdell A.H. An empirical Na-K-Ca geothermometer for natural waters // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1973. – V. 37. – № 5. – P. 1255–1275.
20. Fournier R.O., Potter R.W. Magnesium. Correction to the Na-K-Ca chemical geothermometer // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1979. – V. 43. – № 9. – P. 1543–1550.
21. Fouillac R., Michard S. Sodium/lithium ratio in water applied to geothermometry of geothermal reservoirs // Geothermics. – 1981. – V. 10. – P. 55–70.
22. Integrated multicomponent solute geothermometry / N. Spycher, L. Peiffer, E.L. Sonnenthal, G. Saldi, M.H. Reed, B.M. Kennedy // Geothermics. – 2014. – V. 519. – P. 113–123.
23. Assessment of performance and parameter sensitivity of multicomponent geothermometry applied to a medium enthalpy geothermal system / F. Nitschke, S. Held, I. Villalon, T. Neumann, T. Kohl // Geotherm Energy. – 2017. – V. 5. – № 1. – P. 1–20.

Исследование выполнено в рамках проекта фундаментальных научных исследований Российской академии наук № 0266-2022-0016 «Цифровые гидрогеологические и гидрогеохимические модели нефтегазоносных бассейнов центральных и южных территорий Западной Сибири».

24. A multicomponent geothermometer for high-temperature basalt settings / L.H. Ystrom, F. Nitschke, S. Held, T. Kohl // *Geotherm Energy*. – 2020. – V. 8. – № 2. – P. 1–21. Номера нет, это просто сборник трудов
25. D'Amore F., Panichi C. Evaluation of deep temperatures of hydrothermal systems by a new gas geothermometer // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1980. – V. 44. – P. 549–556.
26. Arnórsson S., Gunnlaugsson E. New gas geothermometers for geothermal exploration-Calibration and application // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1985. – V. 91. – P. 1307–1325.
27. Giggenbach W.F. Chemical techniques in geothermal exploration. In *Applications of Geochemistry // Geothermal Reservoir Development*. – 1991. – P. 119–144.
28. Arnórsson S. Isotopic and chemical techniques in geothermal exploration, development and use. Sampling methods, data handling, interpretation. – Vienna: International Atomic Energy Agency, 2000. – 351 p.
29. Nieva D., Nieva R. Developments in geothermal energy in Mexico – part twelve: a cationic geothermometer for prospecting of geothermal resources // *Heat Recovery Systems*. – 1987. – V. 7. – № 3. – P. 243–258.
30. Лаврушин В.Ю. Подземные флюиды Большого Кавказа и его оформления. – М.: ГЕОС, 2012. – 348 с.
31. Шестакова А.В., Гусева Н.В. Применение геотермометров для оценки глубинных температур циркуляции термальных вод на примере Восточной Тувы // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2018. – Т. 329. – № 1. – С. 25–36.
32. Geochemical characterization of the Villarrica geothermal system, Southern Chile, part II: site-specific re-evaluation of SiO₂ and Na-K solute geothermometers / F. Nitschke, S. Held, T. Neumann, T. Kohl // *Geothermics*. – 2018. – V. 74. – P. 217–225.
33. Оценка температур циркуляции термальных вод провинции Цзянси с применением различных геотермометров / Е.В. Зиппа, Н.В. Гусева, Ч. Сунь, Г. Чень // *Успехи современного естествознания*. – 2019. – № 10. – С. 52–57.
34. Comprehensive geochemical/hydrochemical and geo-thermometry analysis of Unai geothermal field, Gujarat, India / M. Shah, A. Sircar, N. Shaikh, K. Patel, D. Sharma, D. Vaidya // *Acta Geochimica*. – 2019. – V. 38. – P. 145–158.
35. Химический и изотопный состав азотных термальных вод месторождения Кульдур (ЕАО, Россия) / Н.А. Харитонов, Л.А. Лямина, Г.А. Челноков, И.В. Брагин, А.А. Карабцов, И.А. Тарасенко, Х. Накамура, Х. Иватори // *Вестник Московского университета*. – 2020. – № 5. – С. 77–91.
36. Geothermal evolution of deep parent fluid in Western Guangdong, China: evidence from water chemistry, stable isotopes and geothermometry / I. Ndikubwimana, X. Mao, D. Zhu, Y. He, Z. Shi // *Hydrogeology Journal*. – 2020. – V. 28. – № 8. – P. 1–15.
37. Romano P., Liotta M. Using and abusing Giggenbach ternary Na-K-Mg diagram // *Chemical Geology*. – 2020. – V. 541. – P. 1–18.
38. Челноков Г.А., Брагин И.В., Харитонов Н.А. Новые изотопно-геохимические данные по Таватумским термальным водам (Магаданская область) // *Тихоокеанская геология*. – 2021. – Т. 40. – № 5. – С. 104–114.
39. Estimation of the deep geothermal reservoir temperature of the thermal waters of the active continental margin (Okhotsk sea coast, far east of Asia) / I.V. Bragin, E.V. Zippa, G.A. Chelnokov, N.A. Kharitonova // *Water*. – 2021. – V. 13. – № 9. – P. 1–15.
40. Hydrogeochemistry and geothermometry of geothermal waters from the Pearl River Delta region, South China / W. Zheng, H. Shao, L. Tang, D. Deng // *Geothermics*. – 2021. – V. 96. – № 1. – P. 102164.
41. Hydrogeochemistry and geothermometry of thermal springs in the eastern Trans-Mexican Volcanic Belt / T.A.K. Martínez-Florentino, M.V. Esteller-Alberich, J.L. Expósito, E. Dominguez-Mariani, J.I. Morales-Arredondo // *Geothermics*. – 2021. – V. 96. – P. 102176.
42. Hydrogeochemistry characterization of an overexploited municipal, agricultural, and industrial aquifer, central Mexico / B.S. Amézaga-Campos, R. Villanueva-Estrada, A. Carrillo-Chavez, J.I. Morales-Arredondo, J. Morán-Ramírez // *Applied Geochemistry*. – 2022. – V. 142. – P. 105310.
43. Genesis, evolution, speciation and fluid-mineral equilibrium study of an unexplored geothermal area in Northeast Himalaya, India / S. Chatterjee, A. Dutta, R.K. Gupta, U.K. Sinha // *Geothermics*. – 2022. – V. 105. – P. 102483.
44. Kikvadze O.E., Lavrushin V.Yu., Polyak B.G. Chemical geothermometry: application to mud volcanic waters of the Caucasus region // *Frontiers of Earth Sciences*. – 2020. – V. 14. – P. 738–757.
45. Никитенко О.А., Ершов В.В. Гидрогеохимическая характеристика проявлений грязевого вулканизма на острове Сахалин // *Геосистемы переходных зон*. – 2020. – Т. 4. – № 3. – С. 321–350.
46. Грязевулканические флюиды Керченско-Таманской области: геохимические реконструкции и региональные тренды. сообщение 1. геохимические особенности и генезис грязевулканических вод / В.Ю. Лаврушин, А.С. Айдаркожина, Э.В. Сокол, Г.А. Челноков, О.Л. Петров // *Литология и полезные ископаемые*. – 2021. – № 6. – С. 485–512.

Поступила 11.10.2022 г.

Прошла рецензирование 24.10.2022 г.

Информация об авторах

Лепокурова О.Е., доктор геолого-минералогических наук, директор и ведущий научный сотрудник Томского филиала Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН; профессор отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Трифонов Н.С., кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник Томского филиала Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН.

UDC 556.314

ASSESSMENT OF THE APPLICABILITY OF GEOCHEMICAL GEOTHERMOMETERS FOR FORMATION WATERS OF THE TOMSK REGION

Olesya E. Lepokurova^{1,2},
LepokurovaOY@ipgg.sbras.ru

Nikolai S. Trifonov¹,
TrifonovNS@ipgg.sbras.ru

¹ Tomsk Branch of Trofimuk Institute of Petroleum-Gas Geology and Geophysics of SB RAS,
4, Academicheskoy avenue, Tomsk, 634055, Russia.

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

The relevance. When constructing various hydrogeochemical models of basins, accurate data on the temperature of formation waters are required. In the case of thermal waters, where it is difficult to measure temperatures at depth, calculated or empirical expressions – geothermometers – have long been used. For formation waters of sedimentary basins, they are rarely used, since temperatures are lower here, water salinity and pressure are higher. However, even here it is necessary to check the data of deep-seated thermometers, the accuracy of which varies greatly, and, in the absence of data on temperature or the impossibility of measuring it, to reliably calculate them. To do this, it is necessary to select the most suitable geothermometers in these conditions.

The main aim: get acquainted with a wide range of geothermometers used, calculate several varieties from the available database of the chemical composition of formation waters in the Tomsk region, compare these calculations with each other and between actually measured data from deep thermometers, identify and justify the most suitable for specific conditions.

Objects: formation waters taken during the development of oil fields, mainly waters of Cretaceous and Jurassic deposits, with a depth from near surface conditions to 4,5 km.

Methods. When processing the database on the chemical composition of formation waters, basic statistical methods were used; as a result, samples with abnormally high and abnormally low concentrations of components were rejected, as well as those that did not comply with the law of electrical neutrality. The formulas for calculating geothermometers are taken from numerous literary sources. The calculation results were compared with the available data on actually measured temperatures, among themselves, with the depths of water circulation and the geothermal gradient of the region.

Results. The types of geothermometers and the conditions for their use were studied in detail according to numerous literary sources. The most suitable in these conditions were selected. As a result, nine different chemical geothermometers were calculated for the first time using the available database of the chemical composition of formation waters in the Tomsk region. It is shown that classical geothermometers (Si, Na-K, Na-K-Ca, K-Mg) do not work in these waters, they do not correlate well with the actually measured data of deep thermometers. Mg-Li and Na-Li geothermometers are recommended, as well as Na-K-Ca geothermometer with Mg correction. These geothermometers filled in the gaps in the database of 650 missing temperatures. It is concluded that it is necessary to further develop geothermometers for formation waters of oil fields, taking into account more modern and accurate data. As a practical result of this work, the possibility of using the obtained temperatures in calculating equilibria in the water-rock system and other calculations is indicated.

Key words:

Chemical geothermometers, formation water temperature, oil waters, Tomsk region, «water–rock» system.

The study was carried out within the framework of the project of fundamental scientific research of the Russian Academy of Sciences no. 0266-2022-0016 «Digital hydrogeological and hydrogeochemical models of oil and gas bearing basins in the central and southern territories of Western Siberia».

REFERENCES

1. Kontorovich A.E., Nesterov I.I., Salmanov F.K., Surkov V.S., Trofimuk A.A., Ervie Yu.G. *Geologiya nefi i gaza Zapadnoy Sibiri* [Geology of oil and gas in Western Siberia]. Moscow, Nedra Publ., 1975. 680 p.
2. Zimin Yu.G., Kontorovich A.E., Shvydkova L.I. Geothermal characteristics of the Mesozoic deposits of the West Siberian oil and gas basin. *Oil and gas geology*, 1967, no. 5, pp. 3–13. In Rus.
3. Tamrazyan G.P., Ovnatanov S.T. *Novye prostranstvenno-vremennye zakonomernosti razmesheniya nefi i gaza v zemnoy kore i ikh znachenie dlya perspektivnoy otsenki budushchikh otkryty neftegazovykh mestorozhdeniy mira* [New spatial and temporal patterns of oil and gas distribution in the earth's crust and their significance for the prospective assessment of future discoveries of oil and gas fields in the world]. Moscow, VNIIOENG Publ., 1982. 47 p.
4. Meyer H.J., McGee H.W. Oil and gas fields accompanied by geothermal anomalies in Rocky Mountain region. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 1985, vol. 69, no. 6, pp. 933–945.
5. Hitchon B. Geothermal gradients, hydrodynamics and hydrocarbon occurrences, Alberta, Canada. *American Association of Petroleum Geologists*, 1984, vol. 68, pp. 713–743.
6. Kurchikov A.R., Stavitsky B.P. *Geotermiya neftegazonosnykh oblastey Zapadnoy Sibiri* [Geothermy of oil and gas bearing regions of Western Siberia]. Moscow, Nedra Publ., 1987. 134 p.
7. Kurchikov A.R. *Gidrottermicheskie kriterii neftegazonosnosti* [Hydrogeothermal criteria for oil and gas content]. Moscow, Nedra Publ., 1992. 229 p.
8. Kurchikov A.R. Geothermal regime of hydrocarbon accumulations in Western Siberia. *Geology and Geophysics*, 2001, vol. 42, no. 11–12, pp. 1846–1853. In Rus.
9. Meyer H.J., McGee H.W. Oil and gas fields accompanied by geothermal anomalies in Rocky Mountain Region. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 1985, vol. 69, no. 6, pp. 933–945.

10. Fons L. Finding, mapping temperature anomalies can aid oil, gas exploration. *Oil and Gas Journal*, 2001, vol. 99, no. 23, pp. 38–48.
11. Kharaka Y.K., Mariner R.H. Chemical geothermometers and their application to formation waters from sedimentary basins. *Thermal history of sedimentary basins*, 1989, pp. 99–117.
12. Truesdell A.H. Geochemical techniques in exploration (Summary of Section III). *Development and Use of Geothermal Resources. Proc. of the 2nd United Nations Symposium*. San Francisco, 1976. Vol. 1, pp. 53–79.
13. Fournier R.O. Chemical geothermometers and mixing models for geothermal systems. *Geothermics*, 1977, vol. 5, pp. 41–50.
14. Arnórsson S. Chemical equilibria in Icelandic geothermal systems – implications for chemical geothermometry investigations. *Geothermics*, 1983, vol. 12, no. 2–3, pp. 119–128.
15. Verma M.P. Chemical thermodynamics of silica: a critique on its geothermometer. *Geothermics*, 2000, vol. 29, no. 3, pp. 323–346.
16. Fournier R.O. A revised equation for the Na/K geothermometer. *Geothermal Resources Council Transactions*, 1979, vol. 3, pp. 221–224.
17. Giggenbach W.F. Geothermal solute equilibria. Derivation of Na-K-Mg-Ca geothermometers. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1988, vol. 52, no. 12, pp. 2749–2765.
18. Santoyo E., Diaz-González L.A. New improved proposal of the Na/K geothermometer to estimate deep equilibrium temperatures and their uncertainties in geothermal systems. *Proc. World Geothermal Congress*. Bali, 2010. pp. 1–9.
19. Fournier R.O., Truesdell A.H. An empirical Na-K-Ca geothermometer for natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1973, vol. 37, no. 5, pp. 1255–1275.
20. Fournier R.O., Potter R.W. Magnesium. Correction to the Na-K-Ca chemical geothermometer. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1979, vol. 43, no. 9, pp. 1543–1550.
21. Fouillac R., Michard S. Sodium/lithium ratio in water applied to geothermometry of geothermal reservoirs. *Geothermics*, 1981, vol. 10, pp. 55–70.
22. Spycher N., Peiffer L., Sonnenthal E.L., Saldi G., Reed M.H., Kennedy B.M. Integrated multicomponent solute geothermometry. *Geothermics*, 2014, vol. 519, pp. 113–123.
23. Nitschke F., Held S., Villalon I., Neumann T., Kohl T. Assessment of performance and parameter sensitivity of multicomponent geothermometry applied to a medium enthalpy geothermal system. *Geotherm Energy*, 2017, vol. 5, no. 1, pp. 1–20.
24. Ystroem L.H., Nitschke F., Held S., Held S., Kohl T. A multicomponent geothermometer for high-temperature basalt settings. *Geotherm Energy*, 2020, vol. 8, no. 2, pp. 1–21.
25. D'Amore F., Panichi C. Evaluation of deep temperatures of hydrothermal systems by a new gas geothermometer. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1980, vol. 44, pp. 549–556.
26. Arnórsson S., Gunnlaugsson E. New gas geothermometers for geothermal exploration-Calibration and application. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1985, vol. 91, pp. 1307–1325.
27. Giggenbach W.F. Chemical techniques in geothermal exploration. Applications of Geochemistry. *Geothermal Reservoir Development*, 1991, pp. 119–144.
28. Arnórsson S. *Isotopic and chemical techniques in geothermal exploration, development and use. Sampling methods, data handling, interpretation*. Vienna, International Atomic Energy Agency Publ., 2000. 351 p.
29. Nieva D., Nieva R. Developments in geothermal energy in Mexico – part twelve: a cationic geothermometer for prospecting of geothermal resources. *Heat Recovery Systems*, 1987, vol. 7, no. 3, pp. 243–258.
30. Lavrushin V.Yu. *Podzemnye flyuidy Bolshogo Kavkaza i ego obramleniya* [Subsurface fluids of the Greater Caucasus and its surrounding]. Moscow, GEOS Publ., 2012. 348 p.
31. Shestakova A.V., Guseva N.V. Calculation of deep temperatures of thermal waters in Eastern Tuva. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2018, vol. 329, no. 1, pp. 25–36. In Rus.
32. Nitschke F., Held S., Neumann T., Kohl T. Geochemical characterization of the Villarrica geothermal system, Southern Chile, part II: site-specific re-evaluation of SiO₂ and Na-K solute geothermometers. *Geothermics*, 2018, vol. 74, pp. 217–225.
33. Zippa E.V., Guseva N.V., Sun Zh., Chen G. Estimation of circulation temperatures of thermal waters in Jiangxi province using different geothermometers. *Advances in current natural sciences*, 2019, no. 10, pp. 52–57. In Rus.
34. Shah M., Sircar A., Shaikh N., Patel K., Sharma D., Vaidya D. Comprehensive geochemical/hydrochemical and geo-thermometry analysis of Unai geothermal field, Gujarat, India. *Acta Geochimica*, 2019, vol. 38, pp. 145–158.
35. Kharitonova N.A., Lyamina L.A., Chelnokov G.A., Bragin I.V., Karabtsov A.A., Tarasenko I.A., Nakamura H., Iwamori H. Chemical and isotopic composition of nitrogen thermal waters of the Kuldur deposit (JAR, Russia). *Moscow university geology bulletin*, 2020, no. 5, pp. 77–91. In Rus.
36. Ndikubwimana I., Mao X., Zhu D., He Y., Shi Z. Geothermal evolution of deep parent fluid in Western Guangdong, China: evidence from water chemistry, stable isotopes and geothermometry. *Hydrogeology Journal*, 2020, vol. 28, no. 8, pp. 1–18.
37. Romano P., Liotta M. Using and abusing Giggenbach ternary Na-K-Mg diagram. *Chemical Geology*, 2020, vol. 541, pp. 1–18.
38. Chelnokov G.A., Bragin I.V., Kharitonova N.A. New isotope-geochemical data on tatum thermal waters (Magadanskaya oblast). *Russian journal of Pacific geology*, 2021, vol. 40, no. 5, pp. 104–114. In Rus.
39. Bragin I.V., Zippa E.V., Chelnokov G.A., Kharitonova N.A. Estimation of the deep geothermal reservoir temperature of the thermal waters of the active continental margin (Okhotsk sea coast, far east of Asia). *Water*, 2021, vol. 13, no. 9, pp. 1–15.
40. Zheng W., Shao H., Tang L., Deng D. Hydrogeochemistry and geothermometry of geothermal waters from the Pearl River Delta region, South China. *Geothermics*, 2021, vol. 96, no. 1, pp. 102164.
41. Martínez-Florentino T.A.K., Esteller-Alberich M.V., Expósito J.L., Domínguez-Mariani E., Morales-Arredondo J.I. Hydrogeochemistry and geothermometry of thermal springs in the eastern Trans-Mexican Volcanic Belt. *Geothermics*, 2021, vol. 96, pp. 102176.
42. Amézaga-Campos B.S., Villanueva-Estrada R., Carrillo-Chavez A., Morales-Arredondo J.I., Morán-Ramírez J. Hydrogeochemistry characterization of an overexploited municipal, agricultural, and industrial aquifer, central Mexico. *Applied Geochemistry*, 2022, vol. 142, pp. 105310.
43. Chatterjee S., Dutta A., Gupta R.K., Sinha U.K. Genesis, evolution, speciation and fluid-mineral equilibrium study of an unexplored geothermal area in Northeast Himalaya, India. *Geothermics*, 2022, vol. 105, pp. 102483.
44. Kikvadze O.E., Lavrushin V.Yu., Polyak B.G. Chemical geothermometry: application to mud volcanic waters of the Caucasus region. *Frontiers of Earth Sciences*, 2020, vol. 14, pp. 738–757.
45. Nikitenko O.A., Ershov V.V. hydrogeochemical characteristic of mud volcanism manifestations on Sakhalin island. *Geosystems of Transition Zones*, 2020, vol. 4, no. 3, pp. 321–350. In Rus.
46. Lavrushin V.Y., Aydarkozhina A.S., Chelnokov G.A., Petrov O.L., Sokol E.V. Mud volcanic fluids of the Kerch–Taman region: geochemical reconstructions and regional trends. Communication 1: geochemical features and genesis of mud-volcanic waters. *Lithology and Mineral Resources*, 2021, vol. 56, no. 6, pp. 461–486. In Rus.

Received: 11 October 2022.
Reviewed: 24 October 2022.

Information about the authors

Olesya E. Lepokurova, Dr. Sc., head of laboratory, Tomsk Branch of Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of SB RAS; professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Nikolai S. Trifonov, Cand. Sc., Tomsk Branch of Trofimuk Institute of Petroleum-Gas Geology and Geophysics of SB RAS.

УДК 622.276

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ НАРАБОТКИ НА ОТКАЗ УСТАНОВКИ ЭЛЕКТРОЦЕНТРОБЕЖНОГО НАСОСА

Рукин Михаил Валерьевич¹,
rukinmv@gambler.ru

Молчанова Вероника Александровна²,
mba_2019@mail.ru

Уразаков Камил Рахматуллович²,
urazakk@mail.ru

¹ Нижневартковский государственный университет,
Россия, 628605, г. Нижневартовск, ул. Ленина, 56.

² Уфимский государственный нефтяной технический университет,
Россия, 450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

Установки электроцентробежных насосов имеют широкое распространение в нефтяной промышленности, в частности, при добыче обводненной продукции в периодическом режиме откачки. Периодический режим позволяет сократить затраты на электроэнергию за счет применения высокодебитного оборудования с более высоким КПД и оперативного изменения отбора скважинной жидкости при изменении параметров скважины без замены оборудования. Также этот способ используется при добыче нефти с высоким газовым фактором, с остановками для пропускания газовой фазы и накопления жидкости. Однако такой способ предполагает наличие пиковых силовых нагрузок, действующих на вал и опоры насоса, в результате чего происходит разрушение изоляции обмоток электродвигателя, смятие шпонок и шпоночных пазов рабочих колес, а также накопление остаточных деформаций валов и опор. В этой связи ввиду специфики особенностей эксплуатации установок электроцентробежных насосов, в частности, установок, работающих в периодическом режиме откачки, на текущий момент является актуальной задачей выявление факторов, влияющих на наработку насосного оборудования, с целью сокращения отказов. Учет параметров, определяющих наработку системы, позволяет заблаговременно предотвратить отказы. Нарботка на отказ зависит от множества параметров технологического режима. Известные методики расчета наработки на отказ носят лишь качественный характер и позволяют оценить, в какой момент времени или по какой причине наступит отказ. Статистические распределения (экспоненциальное, нормальное, распределения Вейбулла и другие), на основе которых устанавливаются наиболее вероятные значения наработки в зависимости от значения влияющего параметра или в течение определенного времени, не позволяют оценить влияние нескольких параметров, характерных для представленной системы. В работе представлена методика, основанная на регрессионном и статистическом анализе выборки скважин, предоставленной одной из компаний Западной Сибири, для учета нескольких преобладающих по влиянию параметров наработки на отказ, а также определены наиболее влияющие факторы на ресурс установки электроцентробежных насосов, работающих в периодическом режиме.

Ключевые слова:

УЭЦН, наработка на отказ, газовый фактор, ПЭД, электроцентробежный насос, механические примеси, статистический анализ, регрессионный анализ.

Введение

Подбор установок электроцентробежных насосов (УЭЦН), планирование технологического режима должно быть неразрывно связано с наработкой на отказ такой установки. Учет параметров, определяющих наработку системы, позволяет заблаговременно предотвратить отказы. В качестве наиболее дорогостоящих последствий отказов следует выделить текущий и капитальный ремонт оборудования, количество которого требует сокращения с точки зрения экономических аспектов, более того, целесообразно избегать различных аварийных ситуаций, вызванных отказами таких установок. Например, с увеличением растворенного в нефти газа, при некоторых значениях давления насыщения, можно отметить увеличение кавитации в полости рабочих колес, что однозначно приводит к снижению их ресурса. Повышенная вязкость эмульсии приводит к увеличению нагрузок на погружной электродвигатель (ПЭД), вследствие чего возможен его перегрев и дальнейший отказ. В то же

время с повышенным газосодержанием можно отметить пониженную вязкость жидкости и, как следствие, с одной стороны, снижение перегрева ПЭД ввиду уменьшения воздействия на него нагрузок при относительно менее вязкой жидкости, но, с другой стороны, газ характеризуется низкой теплоемкостью, что подразумевает менее эффективный отвод тепла от ПЭДа, в связи с чем его влияние на наработку на отказ имеет двойной характер. Учет подобного влияния параметров крайне необходим для точного определения наработки на отказ УЭЦН и дальнейшего предотвращения отказов.

Известная методика расчета наработки на отказ УЭЦН, представленная в работе [1], заключается в анализе распределений Вейбулла и экспоненциальных распределений. Сущность методики заключается во временном распределении отказов и выявлении осредненных значений наработки. Таким образом, наработка на отказ, согласно указанной методике, представлена как функция от времени. Однако такой

подход дает лишь приближенное определение, в какой именно момент времени наиболее вероятно появление отказа. При этом не представляется возможным установить, чем вызваны эти отказы, проанализировать их причины.

В работе [2] по результатам анализа преждевременных отказов оборудования на добывающих скважинах выявлены осложняющие факторы, оказывающие влияние на работу оборудования на месторождениях, в том числе высокое содержание механических примесей в скважинной продукции, высокое содержание свободного газа, влияние коррозионно-активных сред, высокая вязкость добываемой продукции, солеотложение и асфальтосмолопарафиновые отложения. В целях прогнозирования возможной наработки на отказ построены кривые безотказной работы оборудования. По итогам полученные значения наработок установок электроцентробежных насосов, соответствующие значению вероятности 0,5, значительно различаются (от 980 до 2000 суток) по разным цехам добычи нефти и газа, что является следствием различных условий эксплуатации. Таким образом, представленная методика несет ряд допущений – в частности, не представлены влияния нескольких независимых параметров на зависимый параметр.

В этой связи предложена методика, отличная от известных тем, что учитывает в том числе одновременное влияние нескольких параметров на наработку на отказ, и основанная на регрессионном анализе, что позволяет представить в виде функции зависимость наработки на отказ УЭЦН от параметров скважины. Также разработанная методика устанавливает взаимосвязь между независимыми параметрами, включенными в уравнение наработки на отказ, что позволяет при отсутствии данных по значениям какого-либо параметра использовать другой параметр (например, если неизвестно значение газового фактора, можно спрогнозировать наработку по другим параметрам, косвенно характеризующим газовый фактор, – плотность и вязкость эмульсии). Такой подход позволит определить параметры, превалирующие по влиянию на отказы УЭЦН, и представить функцию, которая позволит в зависимости от конкретных значений параметров скважины определить значение наработки на отказ УЭЦН.

Статистический анализ фонда скважин, оборудованных УЭЦН

Анализ динамики отказов

Обоснованность выявления регрессионных зависимостей связана с необходимостью прогнозирования наработки на отказ с учетом условий эксплуатации УЭЦН. В качестве примера рассмотрен технологический режим фонда скважин, оборудованных УЭЦН, работающих в периодическом режиме, одного из месторождений Западной Сибири.

Добыча в периодическом режиме состоит из двух периодов: период накопления пластовой жидкости в затрубном пространстве над насосом и непосредственный процесс откачки скважинной жидкости при помощи УЭЦН. При этом есть два варианта периоди-

ческого режима работы УЭЦН: с полной остановкой вращения УЭЦН и с понижением частоты. На текущий момент более распространен вариант с полной остановкой УЭЦН, поскольку он появился раньше и является более простым в технической реализации [3, 4].

К достоинствам периодической эксплуатации относят следующее: экономия электроэнергии за счет высокодебитного оборудования с более высоким КПД и оперативное изменение отбора скважинной жидкости при изменении параметров скважины без замены оборудования. Также этот способ используется при добыче нефти с высоким газовым фактором, с остановками для пропускания газовой фазы и накопления жидкости [5, 6].

При этом известны и недостатки способа, к примеру, при каждом повторном запуске электродвигателя происходит значительное увеличение пусковых токов и возникновение пиковых силовых нагрузок, действующих на вал и опоры насоса. Как результат, разрушение изоляции обмоток электродвигателя, смятие шпонок и шпоночных пазов рабочих колес, а также накопление остаточных деформаций валов и опор [7].

Исходная выборка включила 581 скважину, оборудованную УЭЦН. В рассматриваемых скважинах имеются данные по различным отказам, включая их причину и наработку, выраженную в сутках.

Предварительно при проведении статистического анализа исключены скважины, находящиеся в простое по причине консервации, а также скважины, на которых производятся геолого-технические мероприятия (ГТМ), и прочие остановленные скважины, не характеризующие качественно или количественно отказы УЭЦН. Предварительная выборка, с учетом сказанного выше, составила 468 скважин.

На рис. 1 представлено распределение диапазонов суммарных наработок УЭЦН в зависимости от количества скважин.

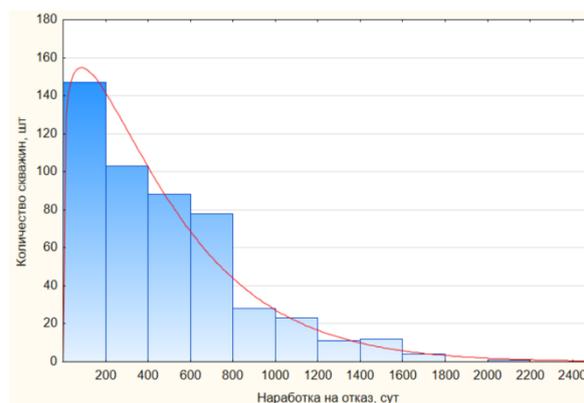


Рис. 1. Распределение наработок на отказ в зависимости от количества скважин

Fig. 1. Distribution of mean time between failures depending on the number of wells

На основе полученной статистики видно, что распределение наработок приближенно характеризуется распределением Вейбулла. Максимальное количество наработок на отказ УЭЦН включено в диапазон от 0–200 суток при количестве скважин около 145 шт.

Указанное распределение характеризуется уравнением вида:

$$K = 355e^{-0,0022N-0,35} + 3. \quad (1)$$

Прикладной смысл уравнения (1) заключается в следующем. При известной наработке на отказ (методика определения которой будет рассмотрена далее) можно оценить количество скважин при указанном значении наработки. Например, при наработке на отказ, равной 500 сут, количество скважин составит около 90 шт. (рис. 1). Таким образом, можно спрогнозировать, какое количество скважин будет нуждаться в ремонте по истечении 500 сут. [8, 9].

Или, выражая наработку на отказ N , в зависимости от количества скважин указанного месторождения Западной Сибири получено уравнение вида:

$$N = -\frac{\ln\left(\frac{K-3}{355}\right)+0,35}{0,0022}, \quad (2)$$

где K – количество скважин, шт.; N – наработка на отказ, сут.

Уравнение (2), в отличие от уравнения (1), напротив, характеризует наработку на отказ в зависимости от количества скважин. Например, подставляя в уравнение (2) количество скважин, равное 90 шт., получим, что указанное количество скважин будет работать не более 500 сут. [10].

На рис. 2 представлена динамика отказов УЭЦН в зависимости от его вида.

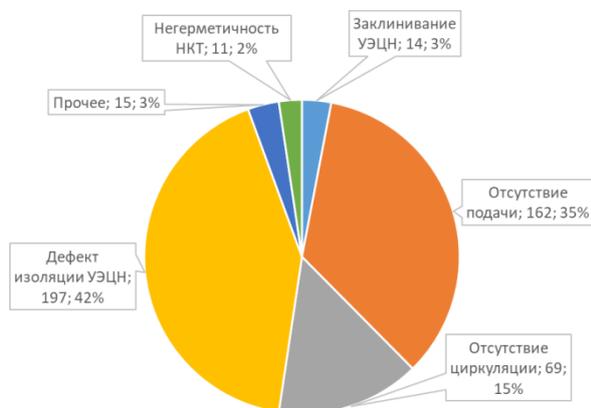


Рис. 2. Виды отказов УЭЦН, их количество, процентное соотношение

Fig. 2. Types of ESP failures, their number, percentage ratio

Более подробное описание наиболее распространенных (в рассматриваемом фонде скважин) отказов, а именно – дефект изоляции УЭЦН, отсутствие подачи и циркуляции, представлено на рис. 3–5.

На рис. 3 представлено более детальное изучение отказа по причине снижения изоляции УЭЦН.

Снижение изоляции происходит в основном в период переходного процесса, т. е. в динамике. Ввиду наличия периодического режима откачки это явление наиболее характерно для рассматриваемого фонда, в связи с чем наблюдается значительная доля отказов по снижению изоляции. Механизм возникновения следующий. При запуске УЭЦН в работу происходит резкое повышение силы тока электродвигателя (в 3–6 раз),

особенно при больших глубинах подъема нефти. Сокращение периода откачки приводит к частым запускам УЭЦН, соответственно, увеличению нагрузок на ПЭД и изоляцию, в связи с чем целесообразнее увеличивать период откачки и сокращать количество пусков и остановок УЭЦН. Косвенно указывают на связь между снижением изоляции и периодом откачки проявления АСПО. Снижение периода откачки свидетельствует о более скором образовании АСПО ввиду более быстрого остывания в верхней части скважины потока при остановке УЭЦН, чем если бы при тех же условиях УЭЦН находился в постоянном периоде перекачки, что свидетельствует о периодичности температурных колебаний и создает благоприятные условия для образования АСПО. Также ввиду наличия механических повреждений кабеля возможно изменение сопротивления кабельной линии, вследствие чего происходят перегрузки ПЭД [10–13].

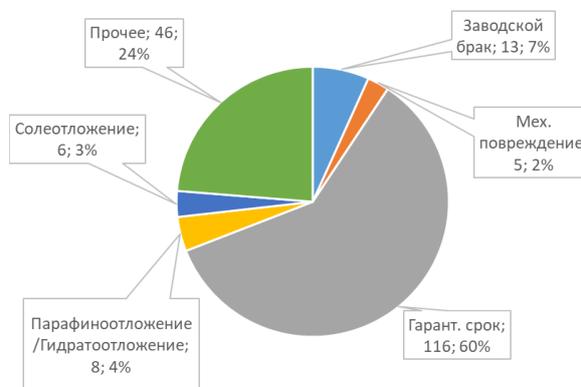


Рис. 3. Детальное описание отказов по причине снижения изоляции УЭЦН

Fig. 3. Detailed description of failures due to reduction of ESP insulation

К прочим причинам отказов отнесены: отсутствие данных, засорение механическими примесями, обрыв УЭЦН.

На рис. 4 представлены факторы, связанные с отсутствием подачи УЭЦН.



Рис. 4. Детальное описание отказов по причине отсутствия подачи

Fig. 4. Detailed description of failures due to lack of supply

Здесь к прочим причинам отказа отнесено отсутствие данных (не установлена причина), организаци-

онные причины цеха добычи нефти и газа (ЦДНГ), негерметичность подвески НКТ, засорение механическими примесями, а также брак в узлах УЭЦН. Аналогично более детально рассмотрены отказы по отсутствию циркуляции (рис. 5).

К прочим причинам относятся организационные причины ЦДНГ при определении и выявлении отказавшего узла оборудования.

На основе проведенного анализа отказов установлено, что основные отказы УЭЦН в рассмотренном фонде связаны со снижением изоляции, отсутствием циркуляции и подачи. При этом для указанных причин наблюдаются явления отложения АСПО и гидратообразования. На рис. 6 схематично представлена взаимосвязь между отказами УЭЦН.

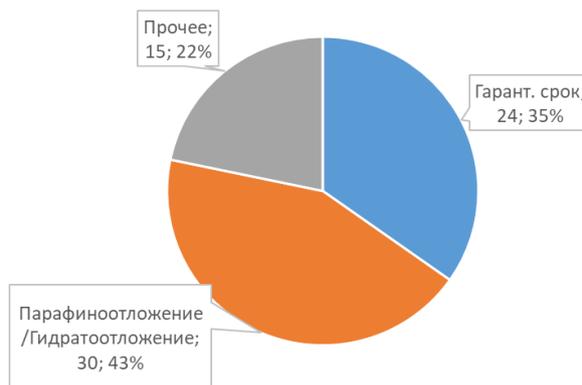


Рис. 5. Детальное описание отказов по причине отсутствия циркуляции

Fig. 5. Detailed description of failures due to lack of circulation

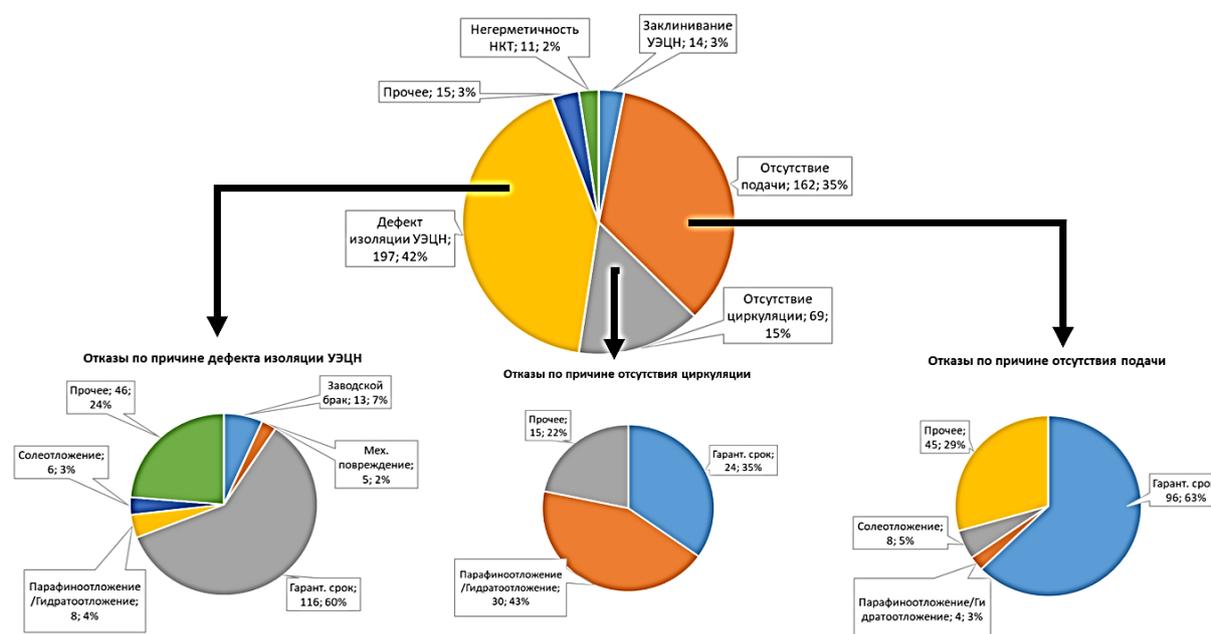


Рис. 6. Взаимосвязь отказов УЭЦН

Fig. 6. Correlation of ESP failures

Анализ параметров, преобладающих по влиянию на динамику отказов УЭЦН

Описание методики определения наработки на отказ

Методика определения наработки на отказ УЭЦН представлена в виде следующих этапов:

- 1) предварительная отбраковка выборки – исключение элементов выборки, которые не связаны напрямую или косвенно с наработкой на отказ, например, скважины, находящиеся в простое или консервации, либо на которых проводятся геолого-технические работы и т. д.;
- 2) анализ преобладающих по влиянию параметров на наработку УЭЦН (дебит жидкости, газовый фактор, давление насыщения и т. д.) – корреляционный анализ, который базируется на известных принципах статистики;
- 3) при отсутствии удовлетворительной корреляции – корректировка выборки на основе известных фи-

зических зависимостей или подбор исключений иных причин (отказ по причине гарантийного срока);

- 4) применение регрессионного анализа для выявления функциональной зависимости наработки на отказ от параметров скважины после корректировки выборки [14–18].

Для корректного анализа зависимости наработки на отказ УЭЦН от параметров скважины и собственных параметров необходимо преобразовать выборку. Во-первых, исключены (на основе анализа отказов, проведенного выше) скважины с наработкой на отказ свыше 500 суток, где наступил гарантийный срок эксплуатации узлов УЭЦН, во-вторых, также исключены прочие элементы выборки, где причины отказов не связаны напрямую с параметрами скважин, влияющими на отказы УЭЦН (исключены также наработки, связанные с организационными моментами цеха

добычи нефти и газа (ЦДНГ), заводские браки и др.). В-третьих, ввиду широкого разброса значений каждого отдельного параметра УЭЦН исходная выборка была преобразована с целью выявления корреляционных зависимостей, то есть исключены значения с

широким разбросом относительно средней величины. После преобразования выборка составила 110 скважин. Сводная матрица корреляций «наработка на отказ – параметры УЭЦН и скважин» представлена в таблице.

Таблица. Матрица сводных корреляций для параметров УЭЦН и наработки на отказ

Table. Matrix of summary correlations for ESP parameters and MTBF

Наименование параметра Parameter name	Коэффициент корреляции наработки на отказ и параметров, r Correlation coefficient of MTBF and parameters, r	Коррелируемость Correlability		
		умеренная moderate	заметная noticeable	высокая high
Режим работы УЭЦН (периодический) ESP operating mode (intermittent)	–	–	–	–
Номинальная мощность ПЭД, кВт Rated power of submersible motors, kW	0,011886	нет no	нет no	нет no
Потребляемая мощность, кВт Power consumption, kW	–0,051526	нет no	нет no	нет no
Внешний диаметр ПЭД, мм External diameter of submersible motors, mm	–0,041464	нет no	нет no	нет no
Частота УЭЦН в режиме откачки, Гц Frequency of ESP unit in the pumping mode, Hz	0,024712	нет no	нет no	нет no
Длительность периода откачки, мин Duration of pumping period, min	0,285036	да yes	нет no	нет no
Длительность периода накопления, мин Period of accumulation, min	0,045836	нет no	нет no	нет no
Внутренний диаметр обсадной колонны, мм Casing inside diameter, mm	–0,212227	да yes	нет no	нет no
Дебит жидкости, м ³ /сут Fluid flow rate, m ³ /day	0,297550	да yes	нет no	нет no
Обводненность продукции, % Product water content, %	0,098201	нет no	нет no	нет no
Газовый фактор пластовой нефти, м ³ /м ³ Gas factor of formation oil, m ³ /m ³	–0,788807	нет no	нет no	да yes
Давление насыщения, атм. Saturation pressure, atm.	–0,431255	да yes	нет no	нет no
Концентрация механических примесей в продукции, г/л Concentration of mechanical impurities in production, g/l	–0,614310	нет no	да yes	нет no
Динамическая вязкость нефти в пластовых условиях, мПа*с Oil dynamic viscosity in formation conditions, mPa*s	0,131260	нет no	нет no	нет no
Плотность нефти в пластовых условиях, кг/м ³ Oil density in formation conditions, kg/m ³	0,562433	нет no	да yes	нет no
Плотность воды, кг/м ³ Water density, kg/m ³	0,018892	нет no	нет no	нет no
Температура пластовой жидкости, градусы Reservoir fluid temperature, degrees	0,063367	нет no	нет no	нет no
Глубина спуска насоса по стволу, м Pump lowering depth along the borehole, m	–0,151164	нет no	нет no	нет no
Глубина спуска насоса по вертикали, м Vertical pump lowering depth, m	0,088739	нет no	нет no	нет no
Глубина кровли пласта по вертикали, м Vertical depth of formation top, m	–0,066868	нет no	нет no	нет no
Динамический уровень, м Dynamic level, m	–0,158773	нет no	нет no	нет no
Затрубное давление, атм Tube pressure, atm	0,172442	нет no	нет no	нет no
Давление на приеме ЭЦН, атм Pressure at ESP intake, atm	0,022591	нет no	нет no	нет no
Забойное давление, атм Backfill pressure, atm	–0,024864	нет no	нет no	нет no

Коэффициент корреляции определялся по критерию Спирмена [18–20] (в связи с отсутствием нормальных распределений параметров скважины в представленном технологическом режиме) [21], (3):

$$p = 1 - 6 \frac{\sum d^2}{n^3 - n}, \quad (3)$$

где $d = d_x - d_y$ – разность рангов первого и второго параметров (каждому значению X и Y присваивается

номер ранга; N – количество значений параметров, участвовавших в ранжировании).

При этом оценка коррелируемости параметров основана на шкале Чеддока [21]:

- 1) менее 0,2 – слабая зависимость;
- 2) от 0,2–0,3 до 0,5 – умеренная зависимость;
- 3) 0,5–0,7 – заметная зависимость;
- 4) 0,7–0,9 – высокая зависимость;
- 5) 0,9–0,99 – значительная зависимость.

На основе полученных результатов проведенного корреляционного исследования определены наиболее преобладающие по влиянию на наработку на отказ параметры с умеренной, заметной и высокой зависимостью (согласно шкале Чеддока, с коэффициентами корреляции от 0,2 до 0,9) – газовый фактор пластовой нефти, давление насыщения, концентрация механических примесей, плотность нефти в пластовых условиях, дебит жидкости, длительность периода откачки и внутренний диаметр обсадной колонны. Знаком минус отмечены значения коэффициентов корреляции, свидетельствующие, о том, что с увеличением значения параметра снижается наработка на отказ.

Физический смысл наличия корреляций между наработкой на отказ и представленными выше параметрами следующий. Высокая обратная зависимость (со знаком минус) коэффициента корреляции наработки на отказ от газового фактора связана с тем, что, во-первых, с повышением доли растворенного газа в эмульсии на приеме УЭЦН возрастает количество кавитационных процессов в полости лопаток рабочих колес насоса (наличие перепадов давления с последующим высвобождением пузырьков растворенного газа и их энергии при переходе из области повышенного давления в область пониженного давления), в связи с чемкратно увеличивается износ ступеней и, как следствие, снижается наработка на отказ [22]. Во-вторых, при наличии чрезмерно высокой доли свободного газа на приеме УЭЦН наблюдается пульсация и прерывистое движение потока в полости насоса, а также при достижении доли свободного газа свыше 25 % возможен полный срыв подачи. С увеличением давления насыщения также снижается наработка на отказ. Связано это с тем, что чем больше перепад давления в полости насоса и на приеме (которое характеризуется давлением насыщения), тем значительнее высвобождение растворенного газа и тем интенсивнее кавитация. С увеличением концентрации механических примесей происходит истирание рабочих элементов насоса твердыми абразивными частицами, поступающими вместе с пластовой эмульсией. В этих условиях, к примеру, очень быстро изнашиваются детали верхней пяты вала насоса и участок вала насоса под сальником, снижается надежность гидрозащиты погружного двигателя. Абразивные частицы также забивают фильтры насосов, вначале уменьшая, а затем полностью прекращая поступление жидкости в насос.

Также наработка на отказ растет по мере увеличения скорости омывающего потока (с повышением дебита жидкости) и длительности периода откачки, так как в этом случае создаются более благоприятные условия для отвода тепла от ПЭД. В случае увеличения внутреннего диаметра обсадной колонны наработка на отказ падает (что свидетельствует об отрицательном коэффициенте корреляции) ввиду снижения скорости потока при увеличении проходного сечения.

Определение регрессионных зависимостей наработки на отказ УЭЦН и наиболее коррелируемых параметров

Из представленных коэффициентов корреляций отобраны параметры со значениями коэффициентов корреляции $r=0,2$, а также $r=0,4$ (с умеренной, замет-

ной и высокой степенью корреляции). Получены уравнения регрессии наработки на отказ вида (в зависимости от конкретных параметров):

$$r > 0,4 : N = 1,56\rho_n - 0,22ГФ + 0,3P_{нас} - 0,29n_{мех.пр} - 1012,8. \quad (4)$$

Или с учетом периода откачки, дебита жидкости и диаметра обсадной колонны:

$$r > 0,2 : N = 1,41\rho_n - 0,22ГФ + 0,28P_{нас} - 0,27n_{мех.пр} + 0,35Q_{ж} - 0,29t_{от} - 0,34D_{об} - 844,8. \quad (5)$$

где $ГФ$ – газовый фактор пластовой нефти, $м^3/м^3$; $P_{нас}$ – давление насыщения, атм; $n_{мех.пр}$ – концентрация механических примесей, г/л; ρ_n – плотность нефти в пластовых условиях, $кг/м^3$; $Q_{ж}$ – дебит жидкости, $м^3/сут$; $t_{от}$ – период откачки, мин; $D_{об}$ – внутренний диаметр обсадной колонны, мм.

Суммарный коэффициент корреляции уравнений (4) и (5) для определения наработки на отказ УЭЦН составляет порядка $r=0,8$.

Далее произведен анализ каждого отдельного параметра, определяющего наработку на отказ и входящего в уравнение (4). В ходе анализа также определены и отобраны заметные и высокие коррелируемые параметры – газовый фактор и вязкость, плотность нефти в пластовых условиях (коэффициент корреляции $r=0,5$, $r=0,6$ соответственно), давление насыщения и плотность пластовой нефти (коэффициент корреляции $r=0,8$).

Уравнение зависимости газового фактора от плотности и вязкости пластовой нефти имеет вид (получено путем аппроксимации данных на основе квадратичного уравнения поверхности):

$$ГФ = 1,3 \cdot 10^5 + 5303\mu_n - 311\rho_n - 6,45\rho_n\mu_n + 6695\mu_n^2 + 0,2\rho_n^2, \quad (6)$$

где μ_n – вязкость пластовой нефти, $мПа \cdot с$.

На рис. 7 представлена графическая зависимость аппроксимирующего уравнения (4) – уравнение поверхности.

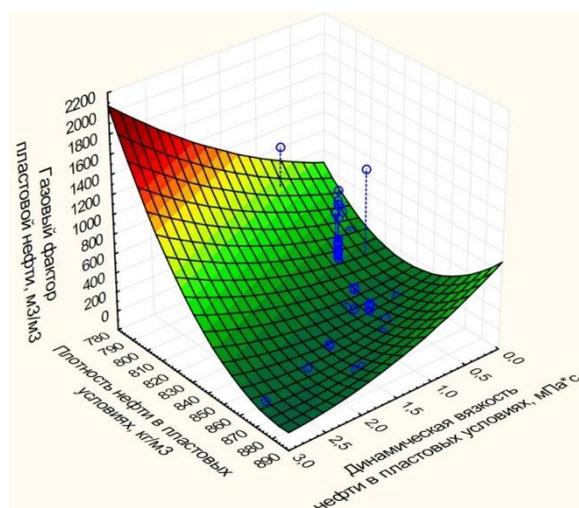


Рис. 7. Зависимость газового фактора от динамической вязкости и плотности пластовой нефти

Fig. 7. Dependence of gas factor on dynamic viscosity and density of reservoir oil

Физический смысл регрессионного уравнения (6) свидетельствует о следующем. На основе известных исследований напорно-расходных характеристик УЭЦН установлено, что с увеличением газового фактора напорно-расходная характеристика УЭЦН деградирует, увеличение вязкости свидетельствует о снижении газового фактора.

Уравнение зависимости давления насыщения пластовой нефти от ее плотности имеет вид (получено путем аппроксимации данных на основе полиномиального уравнения):

$$P_{\text{нас}} = -2,2 \cdot 10^6 + 10688\rho_n - 19,8\rho_n^2 + 0,016\mu_n^3 - 5 \cdot 10^{-6}\rho_n^4, \quad (7)$$

где ρ_n – плотность пластовой нефти, кг/м³.

На рис. 8 представлена графическая зависимость аппроксимирующего уравнения (7).

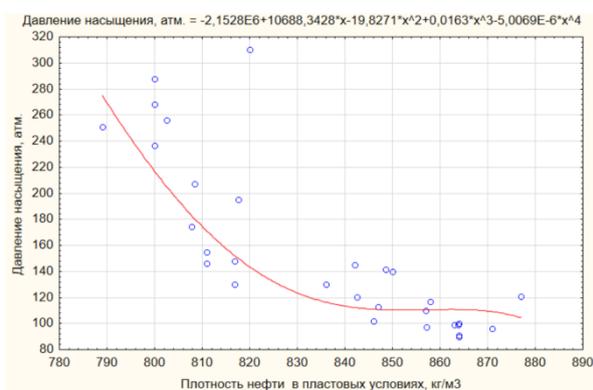


Рис. 8. Зависимость давления насыщения от плотности пластовой нефти

Fig. 8. Dependence of saturation pressure on oil density

С учетом уравнений (6), (7) уравнение динамики отказов может быть выражено следующим образом (путем подстановки полученных уравнений в уравнение (4)), формула (8):

$$N = 1,56\rho_n - 0,22 \left(1,3 \cdot 10^5 + 5303\mu_n - 311\rho_n - 6,45\rho_n\mu_n + 6695\mu_n^2 + 0,2\rho_n^2 \right) + 0,3 \left(-2,2 \cdot 10^6 + 10688\rho_n - 19,8\rho_n^2 + 0,016\mu_n^3 - 5 \cdot 10^{-6}\rho_n^4 \right) - 0,29n_{\text{мех. пр}} - 1012,8. \quad (8)$$

Далее также произведен анализ зависимости дебита жидкости и длительности периода откачки от других параметров, влияющих на значение дебита. Установлено, что дебит жидкости в том числе зависит от длительности откачки (коэффициент корреляции $r=0,7$), а также от обводненности продукции (коэффициент корреляции $r=0,51$). Получено аппроксимирующее уравнение поверхности вида:

$$Q_{\text{ж}} = 12,1 + 0,67t_{\text{от}} - 0,28w - 0,005t_{\text{от}}^2 + 0,004wt_{\text{от}} + 0,005w^2, \quad (9)$$

где $t_{\text{от}}$ – длительность периода откачки, мин; W – обводненность продукции, %.

На рис. 9 представлена аппроксимирующая зависимость дебита жидкости от обводненности и длительности периода откачки.

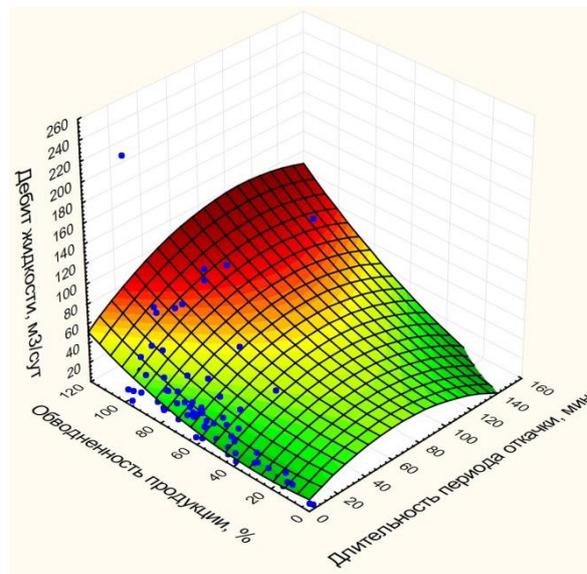


Рис. 9. Зависимость дебита жидкости от длительности периода откачки и обводненности продукции

Fig. 9. Dependence of fluid flow rate on pumping period duration and production water cut

Тогда с учетом уравнения дебита (9) и прочих параметров, рассмотренных ранее (уравнения (6), (7)), уравнение (5) может быть выражено уравнением (10):

$$N = 1,41\rho_n - 0,22 \left(1,3 \cdot 10^5 + 5303\mu_n - 311\rho_n - 6,45\rho_n\mu_n + 6695\mu_n^2 + 0,2\rho_n^2 \right) + 0,28 \left(-2,2 \cdot 10^6 + 10688\rho_n - 19,8\rho_n^2 + 0,016\mu_n^3 - 5 \cdot 10^{-6}\rho_n^4 \right) - 0,27n_{\text{мех. пр}} + 0,35 \left(12,1 + 0,67t_{\text{от}} - 0,28w - 0,005t_{\text{от}}^2 + 0,004wt_{\text{от}} + 0,005w^2 \right) - 0,29t_{\text{от}} - 0,34D_{\text{об}} - 844,8. \quad (10)$$

Таким образом, на основе представленного фонда скважин был проведен статистический анализ динамики отказов, определены основные причины отказов – дефект изоляции УЭЦН, отсутствие подачи и циркуляции, в том числе из указанных причин отказов значительную долю занимает отложение АСПО, однако ввиду отсутствия данных в технологическом режиме фонда по параметру «содержание АСПО» корреляционные зависимости не установлены. На основе оптимизированной выборки определены преобладающие по влиянию параметры на динамику отказов (газовый фактор пластовой нефти, давление насыщения, концентрация механических примесей, плотность нефти в пластовых условиях), получены регрессионные уравнения, позволяющие определить и спрогнозировать значение наработки на отказ при известных некоторых исходных параметрах УЭЦН и скважины.

Выводы

1. Произведен статистический анализ фонда скважин, оборудованных УЭЦН, эксплуатирующихся в осложненных условиях, установлены основные причины отказа – дефект изоляции УЭЦН, отсутствие подачи, отсутствие циркуляции, а также определены причины, влияющие на указанные отказы – соле- и парафиноотложения, гидратообразование. Снижение периода откачки свидетельствует о более скором образовании АСПО ввиду более интенсивного остывания в верхней части скважины потока при остановке УЭЦН, чем если бы при тех же условиях УЭЦН находился в постоянном периоде перекачки, что свидетельствует о периодичности температурных колебаний и создает благоприятные условия для образования АСПО.
2. В ходе статистического анализа представленного фонда скважин, оборудованных УЭЦН и работающих в периодическом режиме откачки, получена экспоненциальная функция зависимости количества скважин от значения наработки на отказ, а также представлена логарифмическая функция зависимости наработки на отказ от количества скважин. Экспоненциальная функция зависимости количества скважин от наработки на отказ позволяет оценить число скважин, на которых потребуются проведение ремонтных работ через определенный промежуток времени. Логарифмическая функция зависимости наработки на отказ от количества скважин позволяет спрогнозировать, какая наработка составит при указанном значении количества скважин в рассматриваемом периодическом фонде. Указанные функции для рассматриваемого фонда при текущем значении параметров технологического режима позволяют произвести оценку динамики отказов, определить количество скважин, при которых будет наблюдаться определенная наработка, что позволит более точно запланировать ремонтные операции на скважинах.
3. Определены наиболее превалирующие по влиянию параметры на динамику отказов (наработку на отказ) – газовый фактор пластовой нефти, давление насыщения, концентрация механических примесей, плотность нефти в пластовых условиях, а также определены параметры с умеренным влиянием на динамику отказов (наработку на отказ) – дебит жидкости, длительность периода откачки и диаметр обсадной колонны.
4. Разработана методика прогнозирования динамики отказов, представляющая собой функцию зависимости наработки на отказ от параметров технологического режима (газовый фактор пластовой нефти, давление насыщения, концентрация механических примесей, плотность нефти в пластовых условиях, дебит жидкости, длительность периода откачки и диаметр обсадной колонны), позволяющая учесть непосредственное влияние указанных параметров при их конкретном значении с коэффициентом корреляции равным 0,8.
5. На основе регрессионного анализа определены факторы при периодическом режиме откачки, влияющие на газовый фактор, давление насыщения, дебит жидкости. Получено, что газовый фактор косвенно характеризуется значениями вязкости и плотности пластовой нефти. Давление насыщения также зависит от свойств пластовой нефти – в частности, от значения плотности пластовой нефти. В том числе дебит жидкости зависит от обводненности и длительности периода откачки.
6. Полученные результаты свидетельствуют о наличии оптимальных параметров скважины и работы УЭЦН: период откачки – 60–80 мин, обводненность – 90–100 %, плотность пластовой нефти 790–800 кг/м³, давление насыщения – 220–280 атм, газовый фактор 50–100 м³/м³. При наличии указанных параметров скважины и соблюдении режима откачки достигается наибольший возможный дебит с учетом обеспечения максимальной наработки на отказ при эксплуатации УЭЦН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Черников В.С. Анализ эксплуатационной надежности УЭЦН и методы прогнозирования отказов // Территория Нефтегаз. – 2011. – № 5. – С. 36–39.
2. Прогнозирование наработки на отказ, выбор исполнения и оптимизация закупок установок электроцентробежных насосов для осложненного фонда скважин / А.А. Сабилов, А.В. Деговцов, И.В. Кузнецов, Ш.А. Алиев, И.И. Мазеин, С.В. Меркушев, Д.Н. Красноборов // Территория Нефтегаз. – 2019. – № 7–8. – С. 44–48.
3. Бахтияров Р.Х. Осложнения при эксплуатации скважин УЭЦН и методы повышения эффективности эксплуатации УЭЦН // Современные технологии в нефтегазовом деле – 2019: сборник трудов международной научно-технической конференции в 2-х т. – Уфа: Уфимский государственный нефтяной технический университет, 2019. – С. 28–32.
4. Гаврилов В.С. Анализ эффективности работы УЭЦН на Самолгорском месторождении // Ашировские чтения. – Самара: Самарский государственный технический университет, 2021. – Т. 1. – № 1. – С. 222–226.
5. Справочник по добыче нефти / К.Р. Уразаков, Э.О. Тимашев, В.А. Молчанова и др. – Пермь: ООО «Астер Плюс», 2020. – 600 с.
6. Думлер Е.Б. Особенности эксплуатации УЭЦН в условиях воздействия свободного газа // Современные технологии в нефтегазовом деле – 2020: сборник трудов международной научно-технической конференции. – Октябрьский: Уфимский государственный нефтяной технический университет, 2020. – С. 375–378.
7. Joon-Ho C. A study on the operation status monitoring, diagnosis and failure prediction algorithm of smart ESP // The Journal of Next-generation Convergence Technology Association. – 2022. – V. 6. – P. 775–780.
8. Sherif F., Abdelaziz K., Hashim N. Improving electric submersible pumps efficiency and mean time between failure using permanent magnet motor // Upstream Oil and Gas Technology. – 2022. – V. 9. – P. 100074.
9. McPherson J.W. Reliability physics and engineering: time-to-failure modeling. – Cham, Switzerland: Springer, 2019. – 463 p.
10. Fault diagnosis of electric submersible pump tubing string leakage / J. Yang, W. Li, J. Chen, L. Sheng // International Conference on Advances in Energy, Environment and Chemical Science. – 2021. – V. 245. – P. 1–6.
11. Peng L. et al. Electric submersible pump broken shaft fault diagnosis based on principal component analysis // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2020. – V. 191. – P. 107154.

12. Detecting electric submersible pump failures / L. Peng, G. Han, A.L. Pagou, J. Shu // Gulf Professional Publishing. – 2021. – V. 11. – P. 223–236.
13. Palgrave R. Troubleshooting centrifugal pumps and their systems. – Oxford, United Kingdom: Butterworth-Heinemann, 2019. – 688 p.
14. Ивченко Г.И., Медведев Ю.И. Математическая статистика. – М.: Либроком, 2020. – 352 с.
15. Frost J. Regression analysis: an intuitive guide for using and interpreting linear models. – USA: State College, 2020. – 355 p.
16. Stone J.V. Linear regression: a tutorial introduction to the mathematics of regression analysis (tutorial introductions). – London, United Kingdom: Sebtel Press, 2022. – 126 p.
17. Hoffmann J.P. Linear regression models. – London, United Kingdom: Chapman and Hall/CRC, 2021. – 420 p.
18. Rhinehart R.R. Nonlinear regression modeling for engineering applications: modeling, model validation, and enabling design of experiments. – New York, USA: Wiley-ASME Press, 2016. – 374 p.
19. Crow E.L., Davis F.A., Maxfield M.W. Statistics Manual. – New York, USA: Dover Publ., 2011. – 320 p.
20. William N. Statistics for Engineers and Scientists. – New York, USA: McGraw-Hill Higher Education, 2019. – 937 p.
21. Пудова Н.В., Никитин В.В. Анализ значений коэффициента ранговой корреляции Спирмена // Экономический анализ: теория и практика. – 2004. – № 3 (18). – С. 52–56.
22. Kaesti E.Y., Helmy M.F., Yusrizal M.Z. Production optimization with ESP methods on high GOR wells // AIP Conference Proceedings. – 2020. – V. 2245. – P. 030006.

Поступила 01.08.2022 г.

Прошла рецензирование 07.10.2022 г.

Информация об авторах

Рукин М.В., старший преподаватель кафедры нефтегазового дела, Нижневартровский государственный университет.

Молчанова В.А., кандидат технических наук, доцент кафедры машин и оборудования нефтегазовых промыслов Уфимского государственного нефтяного технического университета.

Уразаков К.Р., доктор технических наук, профессор кафедры машин и оборудования нефтегазовых промыслов Уфимского государственного нефтяного технического университета.

UDC 622.276

METHOD FOR DETERMINING THE MEAN TIME BETWEEN FAILURES OF ESP UNITS**Mikhail V. Rukin¹,**
rukimv@rambler.ru**Veronika A. Molchanova²,**
mba_2019@mail.ru**Kamil R. Urazakov²,**
urazakk@mail.ru¹ Nizhnevartovsk State University,
56, Lenin street, Nizhnevartovsk, 628605, Russia.² Ufa State Petroleum Technological University,
1, Kosmonavtov street, Ufa, 450064, Russia.

Electrical submersible pumps are widespread in the oil industry, in particular, for production of watered mixture in periodic pumping mode. Intermittent mode allows reducing energy costs due to application of high-rate equipment with higher efficiency and prompt change of well fluid withdrawal during change of well parameters without changing equipment. This method is also used when producing oil with high gas factor, with stops for gas phase passing and liquid accumulation. However, this method assumes the presence of peak force loads acting on the pump shaft and supports, as a result of which destruction of electric motor winding insulation, crushing of dowels and keyways of impellers, as well as accumulation of residual deformations of shafts and supports take place. In this relation in view of specific features of electrical submersible pumps installations operation, in particular, installations operating in a periodic pumping mode, the identification of factors influencing the operating time of pumping equipment in order to reduce failures is an actual task at the present moment. The accounting of parameters, determining the system operating time, allows preventing the failures in advance. Mean time between failures depends on many parameters of technological mode. The known methods of calculating mean time between failures are of qualitative character only and allow estimating at what moment in time or by what reason the failure will happen. Statistical distributions (exponential, normal, Weibull distributions etc.) on which base the most probable values of operating time depending on the value of the influencing parameter, or within a certain time are determined, cannot be used for evaluation of the effect of several parameters, which are typical for the presented system. The method based on the regression and statistical analysis of the sample of the wells, granted by one of the Western Siberia companies, is presented in the work for considering several parameters, which have the greatest influence on the operating time to failure, as well as the most influencing factors on the electrical submersible pumps installations life time in the periodic mode are determined.

Key words.

ESP, mean time between failures, GOR, submersible drive, electrical submersible pump, mechanical impurities, statistical analysis, regression analysis.

REFERENCES

- Chernikov V.S. *ESP reliability analysis and failure prediction technique*. *Territoriya Neftegaz*, 2011, no. 5, pp. 36–39. In Rus.
- Sabirov A.A., Degovtsov A.V., Kuznetsov I.V., Aliev Sh.A., Mazeyin I.I., Merkushev S.V., Krasnoborov D.N. Forecasting the operating time to failure, selection of design and optimization of procurement of electric centrifugal pump installations for complicated wells stock. *Territoriya Neftegaz*, 2019, no. 7–8, pp. 44–48. In Rus.
- Bakhtiyarov R. Kh. Oslozhneniya pri ekspluatatsii skvazhin UETsN i metody povysheniya effektivnosti ekspluatatsii UETsN [Complications in the operation of ESP wells and methods to improve the efficiency of ESP operation]. *Sovremennye tekhnologii v neftegazovom dele-2019. Sbornik trudov mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii* [Modern technologies in oil and gas-2019. Collection of papers of the international scientific and technical conference]. Ufa, Ufa State Petroleum Technological University Publ., 2019, pp. 28–32.
- Gavrilov V.S. Analiz effektivnosti raboty UETsN na Samotlorskom mestorozhdenii [Analysis of the effectiveness of ESP at the Samotlorskoye field]. *Ashirovskie chteniya* [Ashirov readings]. Samara, Samara State Technical University Publ., 2021. Vol. 1, no. 1, pp. 222–226.
- Urazakov K.R., Timashev E.O., Molchanova V.A. *Spravochnik po dobyche nefii* [Handbook of oil production]. Perm, Aster Plus Ltd Publ., 2020. 600 p.
- Dumler E.B. Osobennosti ekspluatatsii UETsN v usloviyakh vozdeystviya svobodnogo gaza [Peculiarities of ESP operation under the influence of free gas]. *Sovremennye tekhnologii v neftegazovom dele-2020. Sbornik trudov mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii* [Modern technologies in oil and gas-2020. Collection of papers of the international scientific and technical conference]. Oktyabrsky, Ufa State Petroleum Technological University Publ., 2020, pp. 375–378.
- Joon-Ho C. A study on the operation status monitoring, diagnosis and failure prediction algorithm of smart ESP. *The Journal of Next-generation Convergence Technology Association*, 2022, vol. 6, pp. 775–780.
- Sherif F., Abdelaziz K., Hashim N. Improving electric submersible pumps efficiency and mean time between failure using permanent magnet motor. *Upstream Oil and Gas Technology*, 2022, vol. 9, pp. 100074.
- McPherson J.W. *Reliability physics and engineering: time-to-failure modeling*. Cham, Switzerland, Springer, 2019. 463 p.
- Yang J., Li W., Chen J., Sheng L. Fault diagnosis of electric submersible pump tubing string leakage. *International Conference on Advances in Energy, Environment and Chemical Science*, 2021, vol. 245, p. 1–6.
- Peng L. Electric submersible pump broken shaft fault diagnosis based on principal component analysis. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2020, vol. 191, pp. 107154.
- Peng L., Han G., Pagou A.L., Shu J. Detecting electric submersible pump failures. *Gulf Professional Publishing*, 2021, vol. 11, pp. 223–236.
- Palgrave R. *Troubleshooting centrifugal pumps and their systems*. Oxford, United Kingdom, Butterworth-Heinemann, 2019. 688 p.

14. Ivchenko G.I., Medvedev Y.I. *Matematicheskaya statistika* [Mathematical statistics]. Moscow, Librocom Publ., 2020. 352 p.
15. Frost J. *Regression analysis: an intuitive guide for using and interpreting linear models*. USA, State College, 2020. 355 p.
16. Stone J.V. *Linear regression: a tutorial introduction to the mathematics of regression analysis (tutorial introductions)*. London, United Kingdom, Sebtel Press, 2022. 126 p.
17. Hoffmann J.P. *Linear regression models*. London, United Kingdom, Chapman and Hall/CRC, 2021. 420 p.
18. Rhinehart R.R. *Nonlinear regression modeling for engineering applications: modeling, model validation, and enabling design of experiments*. New York, USA, Wiley-ASME Press, 2016. 374 p.
19. Crow E.L., Davis F.A., Maxfield M.W. *Statistics manual*. New York, USA, Dover Publications, 2011. pp. 320.
20. William N. *Statistics for engineers and scientists*. New York, USA, McGraw-Hill Higher Education, 2019. 937 p.
21. Pudova N.V., Nikitin V.V. Analiz znacheniy koeffitsiyenta rangovoy korrelyatsii Spirmena [Analysis of the values of Spearman's rank correlation coefficient]. *Economic Analysis: Theory and Practice*, 2004, no. 3 (18), pp. 52–56.
22. Kaesti E.Y., Helmy M.F., Yusrizal M.Z. Production optimization with ESP methods on high GOR wells. *AIP Conference Proceedings*, 2020, vol. 2245, pp. 030006.

Received: 1 August 2022.

Reviewed: 7 October 2022.

Information about the authors

Mikhail V. Rukin, senior lecturer, Nizhnevartovsk State University.

Veronika A. Molchanova, Cand. Sc., assistant professor, Ufa State Petroleum Technological University.

Kamil R. Urazakov, Dr. Sc., professor, Ufa State Petroleum Technological University.

Компьютерная верстка *О.Ю. Аршинова*
Корректура и перевод на английский язык *С.В. Жаркова*
Дизайн обложки *Т.В. Буланова*

Фотографии на обложке взяты из личного архива
Валерия Касаткина

Руководство для авторов и образец оформления статьи: izvestiya.tpu.ru

Подписано к печати 28.12.2022. Дата выхода журнала: 30.12.2022.
Формат 60x84/8. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл. печ. л. 26,75. Уч.-изд. л. 24,20.
Заказ 294-22. Тираж 500 экз. Цена свободная.



Издательство

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Адрес учредителя, редакции, издателя, типографии:
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, каб. 139.