

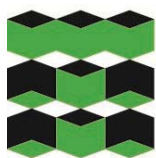


ИЗВЕСТИЯ ТОМСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА ИНЖИНИРИНГ ГЕОРЕСУРСОВ

**Том 335, № 1, 2024
Издается с 1903 г.**

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

**Volume 335, № 1, 2024
Published since 1903**



**ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ**

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

**ИЗВЕСТИЯ
ТОМСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
ИНЖИНИРИНГ ГЕОРЕСУРСОВ**

Том 335, № 1, 2024

Издательство
Томского политехнического университета
2024

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Семилетов И.П., гл. редактор, д-р геогр. наук (Россия)
Остwald 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)
Кочегуров А.И., канд. техн. наук (Россия)
Руи Д., PhD (Португалия)
Зиатдинов Р.А., канд. физ.-мат. наук (Южная Корея)
Спицын В.Г., д-р техн. наук (Россия)
Муравьев С.В., д-р техн. наук (Россия)
Пойлов В.З., д-р техн. наук (Россия)
Лотов В.А., д-р техн. наук (Россия)
Софронов В.Л., д-р хим. наук (Россия)
Бузник В.М., д-р хим. наук (Россия)
Захаров Ю.А., д-р хим. наук (Россия)
Антипенко В.Р., д-р хим. наук (Россия)
Голик В.И., д-р техн. наук (Россия)
Абуталипова Е.М., д-р техн. наук (Россия)
Полищук В.И., д-р техн. наук (Россия)
Хамитов Р.Н., д-р техн. наук (Россия)
Зюев А.М., д-р техн. наук (Россия)
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)
Мостовщиков А.В., д-р техн. наук (Россия)
Хакимьянов М.И., д-р техн. 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, 2024

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 геоактивов.

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

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

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

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

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

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

Окончательное решение по публикации статьи принимает главный редактор журнала.

Все материалы размещаются в журнале на бесплатной основе.

Журнал издается ежемесячно.

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



**TOMSK
POLYTECHNIC
UNIVERSITY**

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

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

Volume 335, № 1, 2024

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)
Belozarov 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)
Lotov V.A., Dr. Sc. (Russia)
Sofronov V.L., Dr. Sc. (Russia)
Bouznik V.M., Dr. Sc. (Russia)
Zakharov Yu.A., Dr. Sc. (Russia)
Antipenko V.R., Dr. Sc. (Russia)
Golik V.I., Dr. Sc. (Russia)
Abutalipova E.M., Dr. Sc. (Russia)
Polishchuk V.I., Dr. Sc. (Russia)
Khamitov R.N., Dr. Sc. (Russia)
Zyuzev A.M., Dr. Sc. (Russia)
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)
Mostovshchikov A.V., Dr. Sc. (Russia)
Khakimyanov M.I., 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 Communicationss).

ISSN (print) – 2500-1019

ISSN (on-line) – 2413-1830

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

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

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

- Geo Assets exploration and refining;
- Geo Assets mining and transportation;
- Geo Assets deep processing;
- Energy-efficient production and conversion of energy based on Geo Assets;
- Safe disposal of Geo Assets and Geoecology issues;
- Geo-engineering of Eurasia and marginal sea;
- Economic and social aspects of using Geo Assets.

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

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

The publication of manuscripts is free of charge.

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

СОДЕРЖАНИЕ

CONTENTS

- Технология глушения газовых скважин на регулируемом давлении**
Двойников М.В., Минаев Я.Д., Минибаев В.В., Камбулов Е.Ю., Ламосов М.Е.
- Управление отходами калийных горнодобывающих предприятий**
Перевощикова А.А., Перевощиков Р.Д., Малышкина Е.Е., Митракова Н.В.
- Изучение состава высокомолекулярных асфальтенов битуминозных нефтей с использованием реакции окисления, катализируемой ионами рутения**
Чешкова Т.В., Остапенко Д.В., Коваленко Е.Ю., Сагаченко Т.А., Мин Р.С.
- Полимодальное распределение вероятности расхода воды в речных системах**
Мельник И.А.
- Комплексная СВЧ-переработка высокозольного бурого угля для нужд энергетической и металлургической отраслей**
Табакеев Р.Б., Пономарев К.О., Калинин И.К., Гайдабрус М.А., Шулаев Н.А., Елецкий П.М.
- Совершенствование процесса обработки призабойной зоны скважин путем применения раствора отработанной серной кислоты**
Хабибуллин М.Я.
- Assessment of phosphorus fertilizer wastes production impact on subterranean water quality (Gomel chemical plant, Republic of Belarus)**
Galkin A.N., Shershnyov O.V., Pavlovsky A.I.
- Системно-модельный анализ при оценке гидрогеологических условий месторождений полезных ископаемых Восточной Сибири**
Аузина Л.И.
- Закономерности формирования нулевого заряда на поверхности глинистых частиц, подверженных давлению**
Середин В.В., Шеина К.В., Ситева О.С.
- Определение контролируемых параметров для проектирования сети геотехнического мониторинга подземных трубопроводов в криолитозоне**
Филимонов А.А., Строкова Л.А.
- Варианты применения метода наименьших квадратов в аппроксимациях Шишковского и Розина-Раммлера**
Галкин В.М., Волков Ю.С., Чеканцева Л.В., Иванов В.А.
- Дегазация стали в сталеплавильных агрегатах непрерывного действия**
Мурашов В.А., Строгонов К.В., Борисов А.А., Львов Д.Д.
- Органическое вещество донных осадков Чаунской губы (Восточно-Сибирское море): результаты пиролизического анализа по методу Rock-Eval**
Полтавская Н.А., Гершелис Е.В., Чаркин А.Н., Ярошук Е.И., Гусева Н.В., Семилетов И.П.
- 7 Technology for killing gas wells at managed pressure**
Dvoynikov M.V., Minaev Ya.D., Minibaev V.V., Kambulov E.Yu., Lamosov M.E.
- 19 Waste management in potash mining companies**
Perevoshchikova A.A., Perevoshchikov R.D., Malysheva E.E., Mitrakova N.V.
- 36 Study of the composition of high molecular asphaltenes of bituminous oils using ruthenium ion-catalyzed oxidation reaction**
Cheshkova T.V., Ostapenko D.V., Kovalenko E.Yu., Sagachenko T.A., Min R.S.
- 46 Polymodal distribution of water discharge probability in river systems**
Melnik I.A.
- 57 Complex microwave processing of high-ash brown coal in relation to the energy and metallurgical industries**
Tabakaev R.B., Ponomarev K.O., Kalinich I.K., Gaidabrus M.A., Shulaev N.A., Yeletsy P.M.
- 69 Improvement of a well bottomhole zone treatment applying a spent sulfuric acid solution**
Khabibullin M.Ya.
- 80 Оценка влияния отходов производства фосфорных удобрений на качество подземных вод (Гомельский химический завод, Республика Беларусь)**
Галкин А.Н., Шершнёв О.В., Павловский А.И.
- 90 System model analysis in estimating hydrogeological conditions of Eastern Siberia mineral deposits**
Auzina L.I.
- 102 Regularities of zero charge formation on the surface of clay particles exposed to pressure**
Seredin V.V., Sheina K.V., Siteva O.S.
- 112 Determination of controlled parameters for designing a network for geotechnical monitoring of underground pipelines in the cryolithozone**
Filimonov A.A., Strokov L.A.
- 128 Variants of application of the least squares method in Szyszkowski and Rosin-Rammler approximations**
Galkin V.M., Volkov Yu.S., Chekantseva L.V., Ivanov V.A.
- 140 Steel degassing in continuous steel melting units**
Murashov V.A., Strogonov K.V., Borisov A.A., Lvov D.D.
- 148 Organic carbon in surface sediments of Chaunskaya Bay (East Siberian Sea): results of pyrolytic analysis using the Rock-Eval method**
Poltavskaya N.A., Gershelis E.V., Charkin A.N., Yaroshchuk E.I., Guseva N.V., Semiletov I.P.

- | | |
|---|--|
| <p>Термодинамическая картина взаимодействия смеси фосфоритов Каратау и Актобе с получением фосфора, карбида кальция и ферросилиция
 Шевко В.М., Бадикова А.Д., Утеева Р.А., Лавров Б.А., Аманов Д.Д.</p> <p>Влияние энергетики процесса безвакуумного электродугового синтеза на продукт переработки вольфрамового рудного концентрата
 Пак А.Я., Кокорина А.И., Шаненкова Ю.Л., Шаненков И.И.</p> <p>Математическое моделирование трещиноватости пород в пределах локальных структур
 Гайнанов Ш.Х., Аптуков В.Н., Середин В.В.</p> <p>Моделирование и расчет характеристик притока к горизонтальной газовой скважине с насосно-компрессорной трубой в интервале фильтра
 Сохошко С.К.</p> <p>Выбор численных методов решения систем обыкновенных дифференциальных уравнений для быстродействующей модели пиролиза углеводородного сырья
 Козлов В.В., Долганов И.М., Слободин С.С.</p> <p>Границы водных объектов и их водоохранных зон на заболоченных территориях (на примере реки Иксы, Томская область, Российская Федерация)
 Чилингер Л.Н., Гатина Н.В., Пасечник Е.Ю.</p> <p>Влияние антропогенной нагрузки на формирование гидрогеологических условий Ширванской степи Кура-Араксинской низменности Азербайджана
 Гюльмамедов Ч.Д.</p> | <p>162 Thermodynamics of a Karatau and Aktobe phosphorites mixture interaction when producing phosphorus, calcium carbide and ferrosilicon
 Shevko V.M., Badikova A.D., Uteyeva R.A., Lavrov B.A., Amanov D.D.</p> <p>174 Influence of non-vacuum electric arc synthesis energy on the product of tungsten ore concentrate processing
 Pak A.Ya., Kokorina A.I., Shanenkova Yu.L., Shanenkov I.I.</p> <p>184 Mathematical modeling of rocks fracture within local structures
 Gaynanov Sh.Kh., Aptukov V.N., Seredin V.V.</p> <p>194 Modeling and designing the features of inflow to a horizontal gas borehole fitted with coiled tubing within the filtering interval
 Sokhoshko S.K.</p> <p>202 Selection of numerical method for solving ordinary differential equation systems for a high-speed model of hydrocarbons steam cracking
 Kozlov V.V., Dolganov I.M., Slobodin S.S.</p> <p>212 Borders of water bodies and their water protection zones in wetlands (on the example of the Ikse river, Tomsk region, Russian Federation)
 Chilingir L.N., Gatina N.V., Pasechnik E.Yu.</p> <p>221 Anthropogenic load effect on formation of hydrogeological conditions of the Shirvan steppe of the Kura-Aras lowland in Azerbaijan
 Gulmammadov Ch.J.</p> |
|---|--|

УДК 622.245
DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4315
Шифр специальности ВАК: 2.8.2

Технология глушения газовых скважин на регулируемом давлении

М.В. Двойников¹, Я.Д. Минаев^{1✉}, В.В. Минибаев², Е.Ю. Камбулов¹, М.Е. Ламосов¹

¹ Санкт-Петербургский Горный университет, Россия, г. Санкт-Петербург

² ООО «ХИМПРОМ», Россия, г. Пермь

✉ minaevyakov@mail.ru

Аннотация. *Актуальность* исследования обусловлена необходимостью решения проблемы освоения газовых скважин после многостадийного гидроразрыва пласта, заключающейся в колоссальных поглощениях технологических жидкостей при глушении газовых скважин с высокой искусственной проницаемостью традиционными методами, а также снижении достигнутой продуктивности газовых залежей из-за проникновения жидкости глушения в коллектор. *Цель:* разработка и обоснование способа щадящего глушения газовых и газоконденсатных скважин после многостадийного гидроразрыва пласта и отработки на режиме эксплуатации. *Объекты:* газовые и газоконденсатные скважины после проведения многостадийного гидроразрыва пласта. *Методы:* фильтрационный эксперимент для определения влияния жидкости глушения на проницаемость пласта-коллектора; математическое моделирование щадящего глушения газовой скважины с использованием гибких насосно-компрессорных труб и оборудования для проведения работ на регулируемом давлении; лабораторные исследования механических свойств блокирующей пачки – жидкого пакера. *Результаты.* По данным фильтрационного эксперимента обосновано негативное влияние жидкости глушения на низкопроницаемые газовые пласты; разработана технология щадящего глушения газовых и газоконденсатных скважин с использованием гибких насосно-компрессорных труб и оборудования для проведения операций на регулируемом давлении, представлена технологическая схема размещения и обвязки оборудования при глушении; проведены лабораторные исследования и подобраны технологические параметры для второй блокирующей пачки – жидкого пакера, для дополнительной изоляции газового пласта; построена математическая модель процесса глушения газовых скважин по разработанной технологии, проведен расчет для условий газоконденсатного месторождения Восточной Сибири, представлены результаты моделирования технологических операций, отражающие изменение основных технологических параметров в ходе работ по глушению.

Ключевые слова: Бурение с регулируемым давлением, заканчивание, щадящее глушение, многостадийный гидроразрыв пласта, сохранение фильтрационно-емкостных свойств, параметры глушения, методы увеличения притока

Для цитирования: Технология глушения газовых скважин на регулируемом давлении / М.В. Двойников, Я.Д. Минаев, В.В. Минибаев, Е.Ю. Камбулов, М.Е. Ламосов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 1. – С. 7–18. DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4315

UDC 622.245
DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4315

Technology for killing gas wells at managed pressure

M.V. Dvoynikov¹, Ya.D. Minaev^{1✉}, V.V. Minibaev², E.Yu. Kambulov¹, M.E. Lamosov¹

¹ Saint Petersburg Mining University, Saint Petersburg, Russian Federation

² Himprom LLC, Perm, Russian Federation

✉ minaevyakov@mail.ru

Abstract. Relevance. The need to solve the problem of developing gas wells after multistage hydraulic fracturing. This problem consists in losses of process fluids during killing gas wells with high permeability by traditional methods, and reducing the achieved productivity of gas deposits. *Aim.* To develop and justify a method for gentle killing of gas and gas condensate wells after working out in operation mode. *Objects.* Gas and gas condensate wells after multistage hydraulic fracturing. *Methods.* Fil-

tration experiment to determine the effect of killing fluid on reservoir permeability; mathematical modeling of gentle killing of a gas well using flexible tubing and equipment for work at controlled pressure; laboratory studies of the mechanical properties of the blocking pack – liquid packer. **Results.** According to the results of the filtration experiment, the negative effect of the silencing fluid on low-permeable gas layers is justified. The authors developed the technology of gentle killing of gas and gas condensate wells using flexible tubing and equipment for operations at controlled pressure. Laboratory studies were carried out and technological parameters were selected for the second blocking pack – a liquid packer for additional isolation of a gas reservoir. The authors constructed a mathematical model of killing gas wells using the presented technology; a calculation was carried out for the conditions of a gas condensate field in Eastern Siberia. The paper introduces the results of modeling technological operations reflecting the change in the main technological parameters during well killing.

Keywords: Managed pressure drilling, well completion, gentle well killing, multistage hydraulic fracturing, preservation of filtration-capacitance properties, well killing parameters, methods of increasing inflow

For citation: Dvoynikov M.V., Minaev Ya.D., Minibaev V.V., Kambulov E.Yu., Lamosov M.E. Technology for killing gas wells at managed pressure. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 1, pp. 7–18. DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4315

В настоящее время при разработке газовых и газоконденсатных месторождений компании-операторы стали прибегать к проведению многостадийного гидроразрыва пласта (МГРП). Причиной является истощение крупных месторождений с высокими фильтрационно-емкостными свойствами (ФЕС) [1, 2]. Для поддержания уровня добычи компании вынуждены осваивать сложные месторождения с низкой проницаемостью коллекторов.

Одним из таких месторождений является газоконденсатное месторождение на юге Восточной Сибири. Продуктивные отложения месторождения относятся к Парфеновскому горизонту Чорской свиты, залегающему в интервале от 3283 до 3323 м. Продуктивные газонасыщенные пласты P_1 и P_2 представлены песчаниками с прослоями алевролитов и аргиллитов. Коллектор относится к терригенному типу и имеет низкие ФЕС. Среднее значение пористости составляет от 6,2 до 9,7 %, проницаемость не превышает $0,0184 \text{ мкм}^2$. Причиной является высокое содержание алевроитовой фракции (30 % и более), глинистого (10 % и более) и карбонатного (7 % и более) цемента. По классификации Ханина песчаники парфеновского горизонта относятся к V классу коллекторов с признаками IV и реже III классов [3]. Продуктивный пласт характеризуется аномально низким давлением ($k_a = 0,82$) и склонен к поглощению ($k_{гп} = 1,2$).

Конструкция скважин подразумевает вскрытие продуктивного пласта горизонтальным стволом длиной 800 м (рис. 1). Эксплуатация ведется через перфорированный хвостовик диаметром 114 мм, подвеска которого располагается в потайной эксплуатационной колонне. Изоляция пяти портов МГРП обеспечивается пакерами гидромеханического (набухающего) типа.

Для контроля разработки скважины оснащены высокотехнологичным комплектом подземного оборудования (КПО), которое во время отработки на факел подвергается сильному абразивно-

му износу за счёт выноса части проппанта из скважины. В случае освоения скважин на технологических насосных трубах (НКТ) необходимо для установки КПО произвести глушение скважины [4, 5].

Известно, что во время глушения скважин за счёт распределения жидкости глушения по системе полученных трещин происходит снижение продуктивности [6, 7]. Подтверждением названному служат проведённые фильтрационные исследования на натуральных материалах Хамакинского горизонта Чаяндинского нефтегазоконденсатного месторождения, имеющего сходные коллекторские свойства [8]. Исследования проводились на установке RPS-812 (Coretest Systems), согласно инструкции [9], с соблюдением термобарических условий изучаемого объекта разработки (пластовое давление $P_{пл} = 12,8 \text{ МПа}$, температура $T = 11,4 \text{ }^\circ\text{C}$).

В образцы керна, предварительно насыщенные керосином, обратной закачкой в течение часа закачивают водный раствор KCl плотностью $1,02 \text{ г/см}^3$ в разном объёме: 0,26; 0,41 и 2 поровых объёма соответственно. После этого моделируют освоение скважины прямым фильтрованием керосина до установления постоянного градиента давления (рис. 2).

В результате обработки полученных данных установлено, что проницаемость по керосину для 0,26 поровых объёмов составила 12,33 мД, для 0,41 порового объёма – 4,79 мД, для 2 поровых объёмов – 3,43 мД (табл. 1). Проницаемость же до прокачки жидкости глушения составляет 38,25 мД.

Как видно из полученных результатов, объём попавшей в керн жидкости глушения прямо влияет на его фильтрационные свойства: снижение проницаемости в зависимости от количества жидкости составляет от 67,7 до 91 %.

Сохранение ФЕС коллектора может быть обеспечено щадящим глушением с использованием блокирующих составов для изоляции продуктивного пласта на время смены КПО.

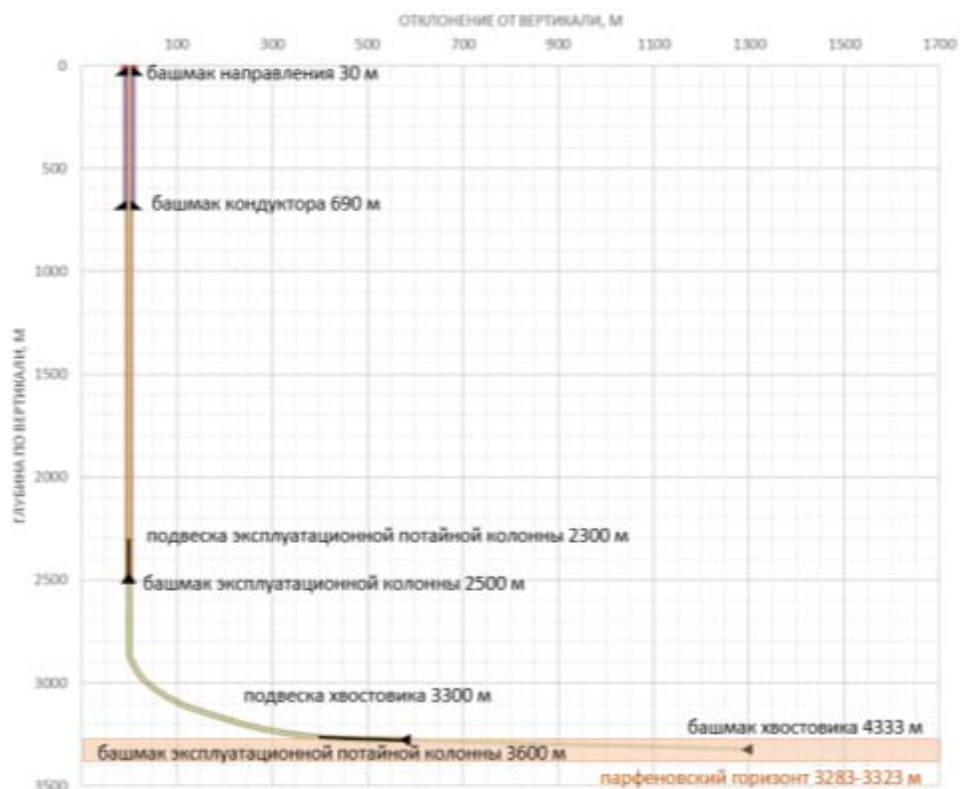


Рис. 1. Типовые профиль и конструкция скважины [составлено авторами]

Fig. 1. Well profile and design [compiled by the authors]

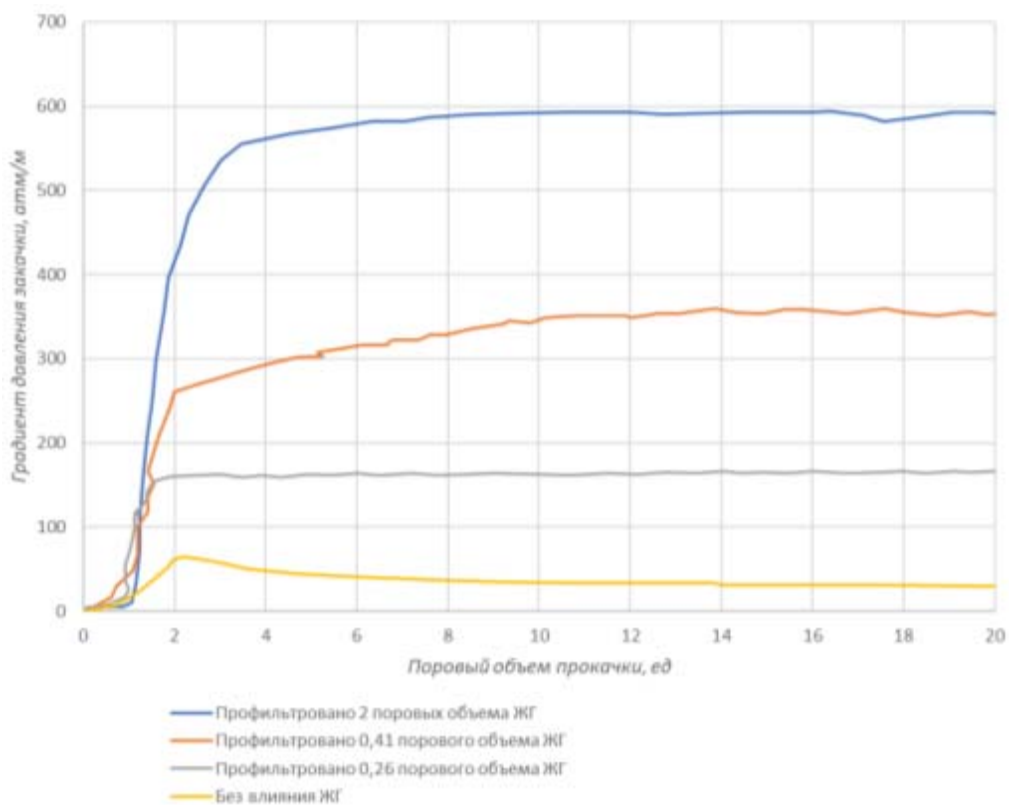


Рис. 2. Графики зависимости градиентов давлений фильтрации от прокачиваемого объема керосина [составлено авторами]

Fig. 2. Graphs of dependence of filtration pressure gradients on the pumped kerosene volume [compiled by the authors]

Таблица 1. Результаты проведенных фильтрационных экспериментов
Table 1. Results of filtration experiments

Параметр Parameter	Единица измерения Unit of measurement	Профильтровано ЖГ (поровых объемов) Filtered by KF (pore volumes)			
		–	0,26	0,41	2
Градиент давления закачки по керосину Kerosene injection pressure gradient	атм/м atm/m	52,95	162,89	359,74	590,02
Подвижность по керосину Kerosene mobility	мД/(мПа·с) mD/(MPa·s)	22,11	7,12	3,17	1,98
Проницаемость по керосину Kerosene permeability	мД mD	38,25	12,33	4,79	3,43
Максимальный градиент давления фильтрации керосина после закачки жидкости глушения Maximum pressure gradient of kerosene filtration after injection of killing fluid	атм/м atm/m	–	167,32	370,99	601,44
$\bar{k}_{6p}$	%	–	-67,7	-87,47	-91

KF – killing fluid.

При этом установка блок-пачки в горизонтальном стволе длиной 800 м, разделенном на неоднородные по проницаемости зоны (порты), прямой закачкой при закрытом устье несёт риски неравномерного распределения состава и поглощения в более проницаемую зону.

Для решения данной проблемы предлагается разработанная технология глушения газовых скважин на регулируемом давлении. Регулирование забойного давления производится с целью недопущения как поглощения технологических жидкостей вследствие репрессии на пласт [10, 11], так и проявления при недостаточном гидростатическом давлении и прорывах газа. Для успешного проведения глушения необходимо динамическое поддержание равновесия в системе скважина–пласт [12, 13].

Первоначальное достижение равновесного состояния обеспечивают за счёт самозадавливания работающей газовой скважины. Для этого в скважину до уровня подвески хвостовика спускают гибкую насосно-компрессорную трубу (ГНКТ). Закачивают жидкость глушения при открытом затрубе до достижения устьевого давления, позволяющего компенсировать увеличение давления при спуске инструмента в горизонтальный ствол и продавку блокирующей пачки.

Для работ по представленной технологии используют комплекс наземного и забойного оборудования, который включает (рис. 3): колтюбинговую установку – 2 для селективной закачки жидкости глушения и установки блокирующей пачки в продуктивный горизонт одновременно с подъемом ГНКТ [14]; кабельный канал связи внутри труб – 12 для передачи данных с забоя, устьевой датчик давления в составе блока дросселирования – 7 для контроля процесса глушения; кориолисовый расходомер – 9 для определения характеристик двухфазного потока; дроссель – 8 для регулирования противодавления на пласт.

Закачку жидкости глушения до установления равновесия и дальнейшую установку блокирующей пачки осуществляют следующим образом: спускают заполненную жидкостью глушения ГНКТ [15] до интервала подвески хвостовика, затем замеряют устьевое и забойное давления. По полученным данным верифицируется математическая модель процесса, при необходимости в программу глушения вносят корректировки.

Далее закачивают жидкость глушения с контролем расхода и забойного давления и постепенным поджатием дросселя. Закачку продолжают до установления равновесия в системе, при этом на дросселе держат запас по давлению для доведения до забоя блокирующей пачки и компенсации поршневых эффектов при спускоподъемных операциях (СПО).

После этого ГНКТ спускают в горизонтальный участок ствола. Одновременно подают блокирующий состав. После достижения инструментом забоя блокирующий состав устанавливают в продуктивном горизонтальном участке скважины. Вместе с этим осуществляют постепенный подъем ГНКТ. Скорость СПО выбирается таким образом, чтобы блокирующий состав равномерно заполнял пространство внутри хвостовика и за ним.

По завершении закачки блокирующего состава ГНКТ поднимают до уровня подвески хвостовика. Устанавливают разделительную вязкую пачку – «жидкий пакер», необходимую для повышения газоудерживающей способности блокирующей композиции и обеспечения надёжности изоляции газового пласта.

Далее закачкой жидкости глушения создают противодавление на «жидкий пакер» в размере 1,05 от пластового в соответствии с [16]. Производится технологический отстой и стравливание газовых шапок. Глушение скважины фиксируется замером уровня.

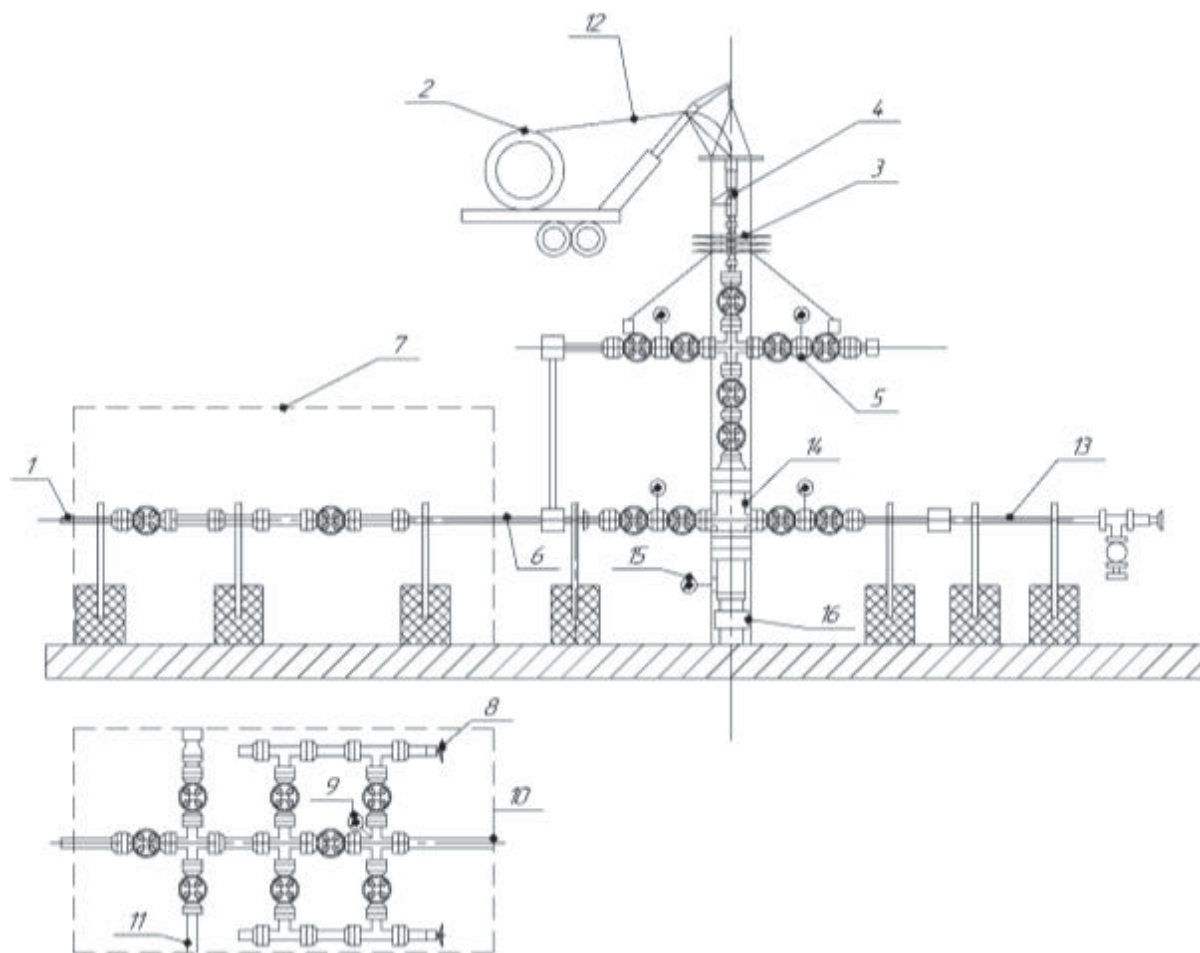


Рис. 3. Схема размещения оборудования при глушении [составлено авторами]: 1 – факельный отвод; 2 – колтюбинговая установка; 3 – противовыбросовое оборудование; 4 – лубрикатор колтюбинга; 5 – фонтанная арматура; 6 – выходная линия; 7 – блок дросселирования; 8 – регулируемый дроссель; 9 – кориолисовый расходомер; 10 – обратный клапан; 11 – выход на сепаратор; 12 – ГНКТ; 13 – линия контроля затрубного пространства; 14 – трубная головка; 15 – манометр высокого давления; 16 – колонная головка

Fig. 3. Scheme of equipment placement at killing [compiled by the authors]: 1 – gas flare; 2 – coiled tubing unit; 3 – blowout preventer; 4 – tubing lubricator; 5 – production tree; 6 – outlet line; 7 – manifold unit; 8 – choke; 9 – coriolis flowmeter; 10 – non-return valve; 11 – separator inlet; 12 – coiled tubing; 13 – annular space control line; 14 – pipe head; 15 – high pressure gauge; 16 – casing head

В качестве «жидкого пакера» для заданных условий рассмотрено применение блокирующей композиции на основе производных полиметилцеллюлозы. Определение механических свойств «жидкого пакера» осуществлено в лабораторных условиях. Замеры произведены на установке MACS II согласно инструкции [17]. Смоделирована закачка состава в течение 30 минут с постепенным повышением температуры до пластовой. Гелирование состава происходит при достижении пластовой температуры 56 °С. По прошествии заданного времени определено статическое напряжение сдвига «жидкого пакера» [18–20] (рис. 4).

Прочность «жидкого пакера» как способность сохранять структуру под приложенным давлением определяется его статическим напряжением сдвига

τ_0 . Среднее значение для рассматриваемой композиции составило 1871 Па. По формуле [21] рассчитаем необходимую длину интервала ствола скважины H диаметром $d = 0,104$ м, которая будет заполнена «жидким пакером» для сдерживания противодействия ΔP в 1,32 МПа.

$$H = \frac{\Delta P d}{4\tau_0} = \frac{1,32 \cdot 10^6 \cdot 0,104}{4 \cdot 1871} = 18,33 \text{ (м)}.$$

Для контроля и регулирования процесса глушения необходима математическая модель, позволяющая прогнозировать изменение забойных параметров [22–25]. При глушении газовых и газоконденсатных скважин в затрубном пространстве наблюдается двухфазный поток флюида, характеристики течения которого напрямую зависят как от давления, так и от температуры [26].

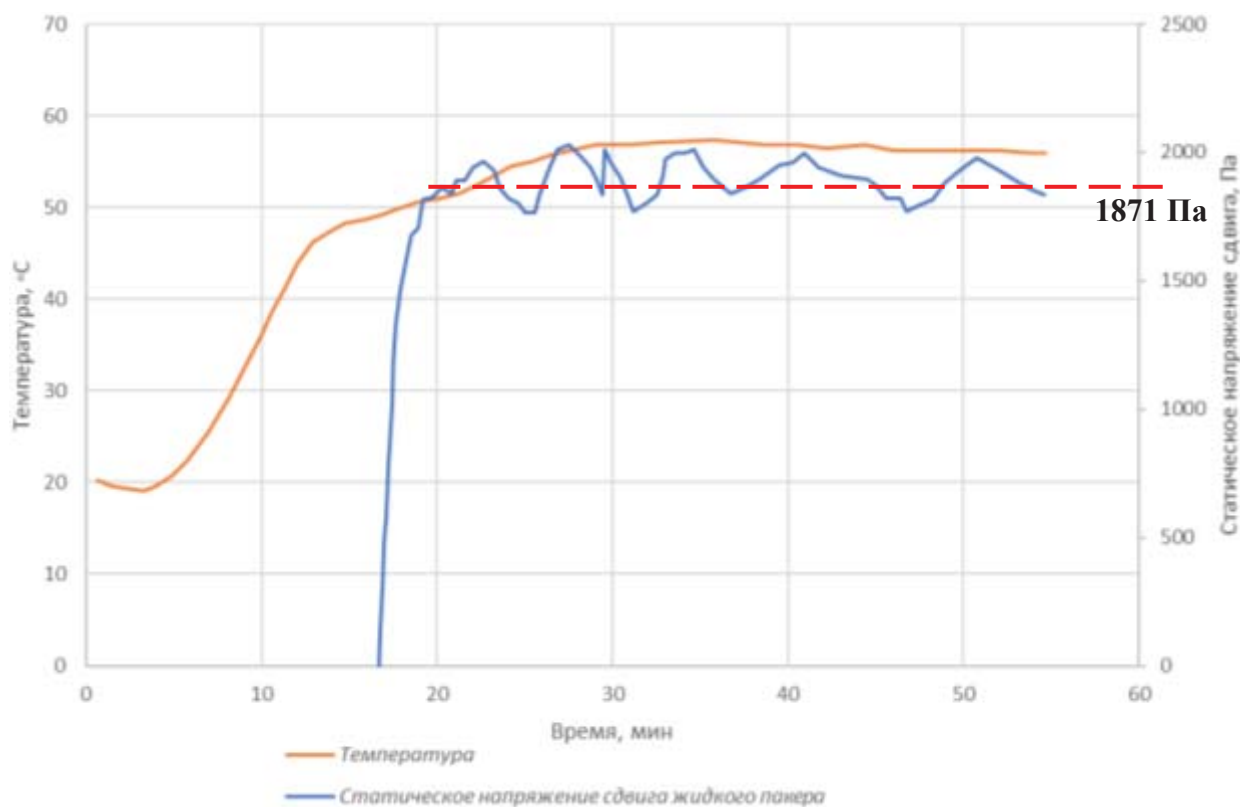


Рис. 4. Статическое напряжение сдвига «жидкого пакера» в пластовых условиях [составлено авторами]
Fig. 4. Static shear stress of a liquid packer under reservoir conditions [compiled by the authors]

Перенос тепла в трубах и в кольцевом пространстве описан моделью, представленной в работе [27]. В качестве граничных условий при расчёте температуры принято равенство температур потока на выходе из ГНКТ и в кольцевом пространстве, а также закон сохранения масс.

Расчёт характеристик однофазных потоков жидкости в ГНКТ и газа из пласта осуществляется по методике [28]. Состояние сжимаемой пластовой системы определяется в зависимости от давления и температуры в конкретной точке через использование в расчетах результатов лабораторного анализа фазового поведения пластового флюида (PVT (pressure-volume-temperature) характеристики).

Наиболее сложным вопросом при математическом моделировании процесса глушения газовых скважин является моделирование движения смеси газа и закачиваемой жидкости [29, 30]. Для прогнозирования многофазного потока использована механистическая модель Хасана и Кабира [31, 32]. Правильный выбор модели обуславливает точность полученных результатов [33–35]. Выбранная механистическая модель с достаточной точностью отражает свойства многофазного потока. В данной модели поток жидкости и газа принадлежит к одному из четырех режимов: пузырьковый, пробковый, рассеянный пузырьковый и

кольцевой. Принадлежность к режиму определяется соотношением приведенных скоростей жидкой и газовой фаз [36]. Переход между режимами устанавливается через граничные критерии. Рассмотренная математическая модель реализована в расчетном комплексе. Перед проведением операции по глушению производится моделирование процесса. Как было сказано ранее, расчетная модель актуализируется по получаемым значениям в ходе проведения работ.

Для оперативного проведения расчетов по математической модели была написана программа на языке Python. Технологические операции смоделированы по представленной выше последовательности для геолого-технических условий рассматриваемого газоконденсатного месторождения. Для расчета использованы следующие исходные данные (табл. 2).

Щадящее глушение скважины по предложенной технологии начинается со спуска ГНКТ в интервал подвески хвостовика. После этого осуществляется замер величины забойного давления $P_{\text{заб}}$, верификация модели по фактическим данным. По полученным данным строится график зависимости температуры в трубном пространстве и в ГНКТ от глубины. Смоделированные значения представлены на рис. 5.

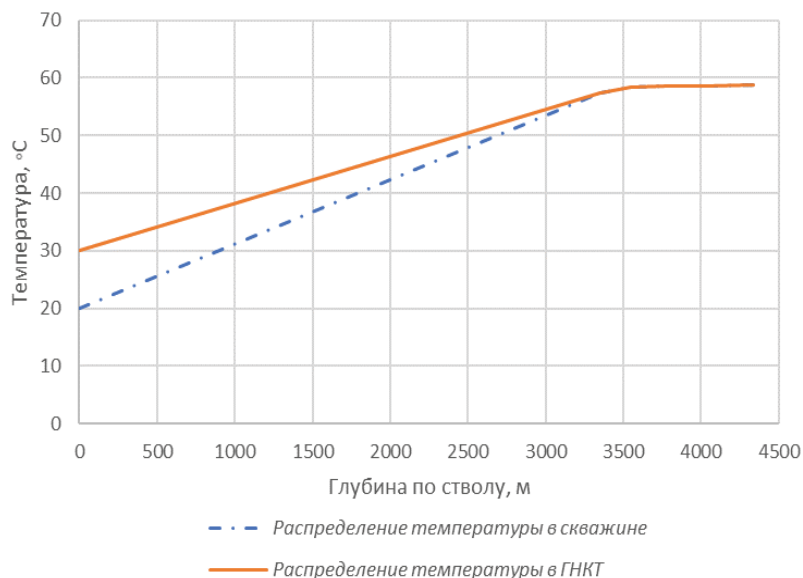


Рис. 5. Распределение температуры по стволу работающей скважины и в ГНКТ [составлено авторами]
Fig. 5. Distribution of temperature along the wellbore of a working well and in coiled tubing [compiled by the authors]

Таблица 2. Исходные данные для расчета
Table 2. Initial data for the calculation

Параметр Parameter	Значение Value
Пластовое давление $P_{пл}$, МПа Reservoir pressure $P_{пл}$, МПа	26,4
Забойное давление при отработке $P_{заб}$, МПа Downhole pressure during working out $P_{заб}$, МПа	24,08
Устьевое давление при отработке $P_{у}$, МПа Wellhead pressure when working out $P_{у}$, МПа	19,8
Пластовая температура, °C Reservoir temperature, °C	56,3
Температура закачиваемой жидкости глушения, °C Injected killing fluid temperature, °C	30
Температура на устье, °C Temperature at the wellhead, °C	20
Плотность жидкости глушения, кг/м ³ Silencing fluid density, kg/m ³	1020
Дебит газа после МГРП, тыс. м ³ /сут Gas flow rate after multistage hydraulic fracturing, thousand m ³ /day	600
Внутренний диаметр технологических НКТ, мм Inner diameter of technological tubing, mm	104
Диаметр ГНКТ, мм Tubing diameter, mm	44
Предельно допустимый расход жидкости глушения, л/с Maximum permissible flow rate of killing fluid, l/s	20
Вязкость газа в нормальных условиях, мПа·с Gas viscosity under normal conditions, МПа·s	0,016

Жидкость глушения при температуре 30 °C подаётся по ГНКТ на забой скважины. В интервале горизонтального ствола температуры флюидов в трубном и затрубном пространстве сходятся. Далее, по мере выноса с забоя смеси пластового флюида и жидкости глушения, её температура снижается, главным образом за счёт снижения температуры вокруг скважины. На выходе из затрубного пространства температура смеси составляет 20 °C.

Расчёт запаса противодействия на дросселе для продавки блок-пачки по ГНКТ и компенсации поршневого эффекта при спуске инструмента произведен по зависимостям, представленным в [37]. Результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3. Необходимое противодействие на устье
Table 3. Required back pressure at the wellhead

Параметр Parameter	Значение Value
Дополнительное гидростатическое давление, МПа Additional hydrostatic pressure, МПа	0,507
Давление, возникающее при СПО, МПа Pressure arising during trip, МПа	4,24
Потери давления на трение при прокачке жидкости глушения из ГНКТ, МПа Friction pressure losses during pumping killing fluid from the CT, МПа	2,304
Суммарное необходимое давление на устье ΔP_3 , МПа Total required pressure at the mouth ΔP_3 , МПа	7,051

Результаты моделирования технологических операций шадящего глушения скважины представлены в виде графиков (рис. 6).

Исходное распределение давления в скважине на отработке обозначено линией 1. В скважину через ГНКТ закачивают жидкость глушения до достижения пластового давления $P_{пл}$ на забое и остановки притока вследствие самозадавливания скважины (линия 2). На устье при этом достигается расчётное давление запаса ΔP_3 . Время закачки для заданных условий составило 163 минуты. Динамика устьевое и забойное давления, а также приток из пласта во время глушения скважины представлены на рис. 7.

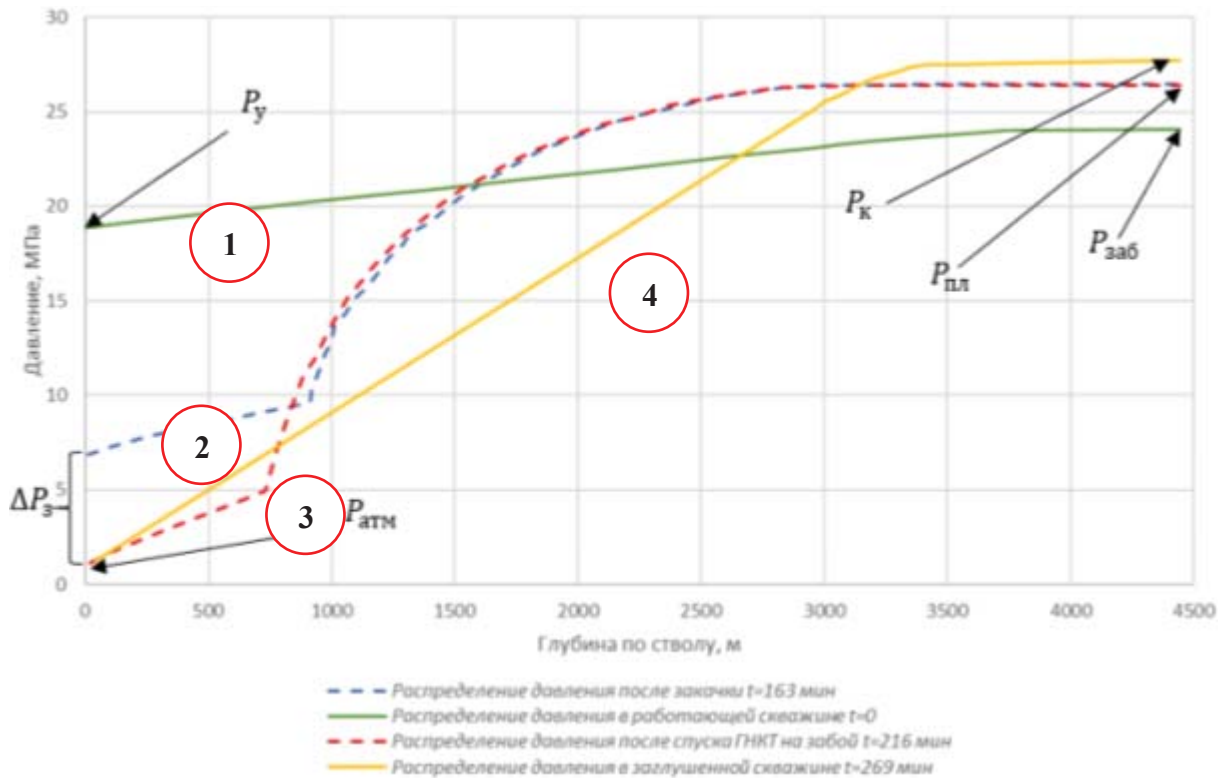


Рис. 6. Распределение давления по стволу скважины в ходе технологических операций [составлено авторами]
Fig. 6. Pressure distribution along the wellbore during technological operations [compiled by the authors]

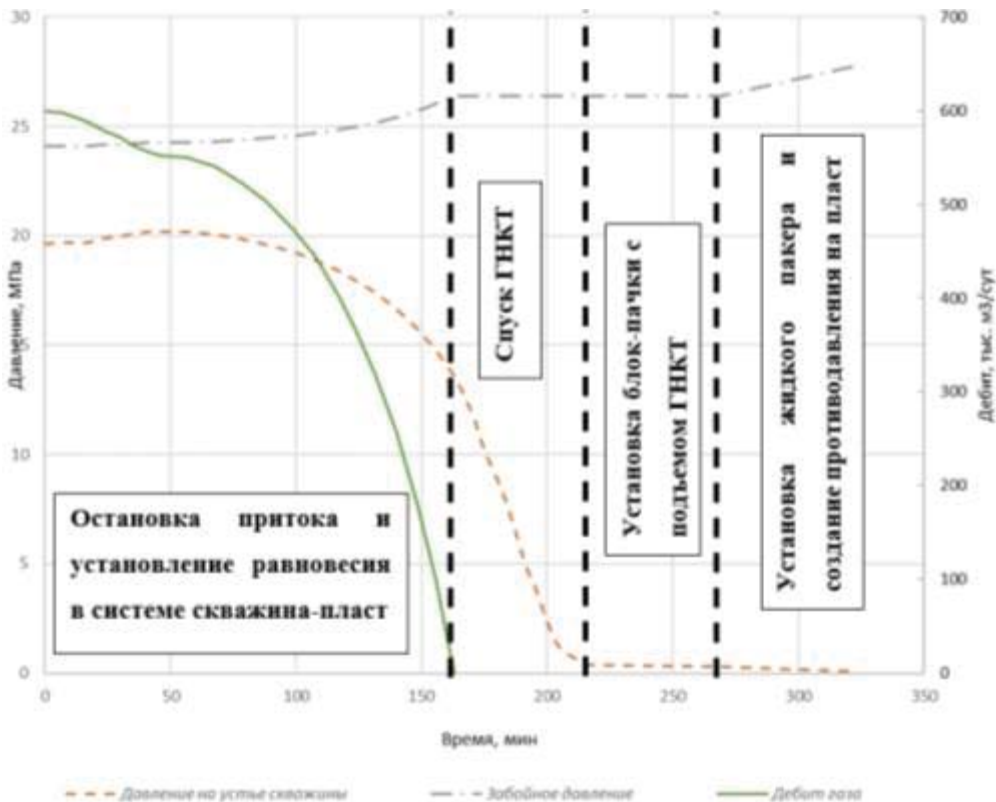


Рис. 7. Изменение забойного и устьевых давлений, а также притока из скважины в ходе технологических операций [составлено авторами]
Fig. 7. Changes in bottomhole pressure, wellhead pressure and inflow from reservoir during technological operations [compiled by the authors]

После остановки скважины производится подача блокирующего раствора по ГНКТ и спуск инструмента с максимально допустимой скоростью 15 м/мин [38] в продуктивный горизонтальный интервал до забоя. Расход жидкости в ГНКТ выбирается таким образом, чтобы установка блок-пачки началась после достижения инструментом забоя. В процессе выпуска производят сброс устьевого давления. Распределение давления по скважине при достижении инструментом забоя обозначено линией 3 на рис. 6.

После достижения забоя ГНКТ и начала подачи блокирующего раствора с расходом 4,75 л/с производится установка блок-пачки с одновременным подъемом инструмента со скоростью 15 м/мин. Забойное и пластовое давления при этом неизменны. Подача останавливается после установки расчётного объёма в продуктивном интервале и подъёма инструмента обратно на уровень подвески хвостовика.

Далее устанавливают «жидкий пакер» и дозаканчивают скважину жидкостью глушения для формирования над продуктивным интервалом противодавления P_k в размере 105 % от пластового в интервале подвески хвостовика, после чего скважину оставляют на технологический отстой. Итоговое распределение давления в скважине отражено линией 4 на рис. 6.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Podoprigora D., Byazrov R., Sytnik J. The comprehensive overview of large-volume surfactant slugs injection for enhancing oil recovery : status and the outlook // *Energies*. – 2022. – № 15. – P. 1–21.
2. Коробов Г.Ю., Парфенов Д.В., Нгуен В.Т. Механизмы образования асфальтосмолопарафиновых отложений и факторы интенсивности их формирования // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2023. – Т. 334. – № 4. – С. 103–116. DOI: 10.18799/24131830/2023/4/3940
3. Бессонов А.К., Жилина Е.Н. Ковыктинское ГКМ Литолого-петрофизическая характеристика и коллекторские свойства продуктивного парфеновского горизонта месторождения // *Деловой журнал Neftegaz.RU*. – 2022. – № 9 (129). – С. 88–91. EDN QANLY.
4. Dynamic Simulation of Major Kick for an HP / HT Well in Western China / H. Zhao, S. Li, Z. Yu, K. Wang, W. Gao // *Abu Dhabi Int. Pet. Exhib. Conf. – Abu Dhabi, 2016. – № SPE-183027-MS*.
5. Underbalanced perforation and completion of a long horizontal well: A case history / J. Bowling, M. Khan, M. Mandell, H. Al-Balushi, E. Somat // *IADC/SPE Manag. Press. Drill. Underbalanced Oper. Conf. Exhib. – Galveston, Texas, 2007. – P. 77–87*.
6. Бриджес К.Л. Жидкости для заканчивания и капитального ремонта скважин / Пер. с англ. под ред. А.Г. Данилова. – М.; Ижевск: Ин-т компьютерных исследований, 2016. – 221 с.
7. Raupov I., Rogachev M., Sytnik J. Design of a polymer composition for the conformance control in heterogeneous reservoirs // *Energies*. – 2023. – № 15. – P. 1–18.
8. Рыжов А.Е. Типы и свойства терригенных коллекторов венда Чаяндинского месторождения // *Научно-технический сборник Вести газовой науки*. – 2013. – № 1 (12). – С. 145–160. EDN RJDUPF.
9. ОСТ 39-235-89. Нефть. Метод определения фазовых проницаемостей в лабораторных условиях при совместной стационарной фильтрации: отраслевой стандарт СССР. – М.: Стандартинформ, 1989. – 37 с.
10. Nikolaev N.I., Leusheva E.L. Low-density cement compositions for well cementing under abnormally low reservoir pressure conditions // *J. Min. Inst.* – 2019. – Vol. 236. – P. 194–200.
11. Мардашов Д.В., Бондаренко А.В., Раупов И.Р. Методика расчета технологических параметров закачки в нефтяную скважину неньютоновских жидкостей при подземном ремонте // *Записки Горного института*. – 2022. – Т. 258. – С. 881–894. DOI: 10.31897/PMI.2022.16. – EDN URFMPI.
12. Modular hydraulic workover unit enhances operational efficiency and cost savings for ESP replacement's / L. Duthie, A. Otaibi, H. Saood, T. Total // *Soc. Pet. Eng. – SPE/ICoTA Well Interv. Conf. Exhib. – The Woodlands, Texas, 2019. – P. 1–17*.
13. Rehm B., Haghshenas A., Paknejad A.S. Underbalanced Drilling: limits and extremes // *Underbalanced Drilling: Limits and Extremes*. – Houston, Texas: Elsevier, 2012. – 629 p.
14. Application of thru tubing technologies in the caspian sea uphole recompletion / F. Hadianman, S. Mollayev, N. Huseynzade, Z. Valiyev // *Soc. Pet. Eng. – SPE/ICoTA Well Interv. Conf. Exhib. – The Woodlands, Texas, 2019. – P. 1–9*.

Заключение

В статье представлена разработанная технология щадящего глушения скважин после МГРП. Рассмотрены технологическая схема, последовательность выполнения работ, способ расчёта параметров глушения на регулируемом давлении, программное обеспечение для контроля процесса.

Технология обоснована математическим моделированием на базе математической модели, реализованной в разработанном программном обеспечении. Проведены лабораторные эксперименты с целью определения механических свойств жидкого пакера, позволяющие установить эффективность его применения с учётом термобарических условий продуктивного пласта.

Рассмотренная технология позволяет решить проблемы заканчивания скважины после МГРП, а именно:

1. Повысить надёжность глушения скважины после МГРП за счёт установки блокирующего состава в условиях равновесия в системе скважина–пласт и применения второй блокирующей пачки – «жидкого пакера».
2. Сохранить продуктивности газовой скважины после глушения благодаря минимальному проникновению жидкости глушения в ПЗП.

15. Кустышев А.В., Паникаровский Е.В., Кустышев Д.А. Глушение скважин с использованием колтюбинговых установок // СТ-Times – 2012. – № 3 (041). – С. 36–42.
16. Федеральные нормы и правила в области промышленной безопасности от 15 декабря 2020 года № 61888 «Правила безопасности в нефтяной и газовой промышленности». URL: <https://docs.cntd.ru/document/573230594/> (дата обращения 16.04.2023).
17. Multiple Analysis Cement System (MACS II) User Manual. – Houston, Texas, USA: Fann Instrument Company, 2016. – 165 p.
18. Анализ и выбор тампонажной смеси, устойчивой к динамическим нагрузкам, с целью повышения качества герметичности крепи в затрубном пространстве / П.А. Блинов, А.В. Шаньширов, Д.М. Черемшанцев и др. // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2022. – Т. 333. – № 11. – С. 115–123. DOI: 10.18799/24131830/2022/11/3726. EDN HWELIO.
19. Leusheva E.L., Alikhanov N.T. Study on the rheological properties of barite-free drilling mud with high density // J. Min. Inst. – 2022. – Vol. 258. – P. 976–985.
20. Табатабаи Моради С.Ш., Николаев Н.И., Николаева Т.Н. Разработка составов буферных жидкостей и тампонажных растворов для крепления скважин в условиях высоких температур // Записки Горного института. – 2020. – Т. 242. – С. 174–178. DOI: 10.31897/PMI.2020.2.174. EDN VUIOZE.
21. Способ повышения продуктивности скважины : пат. Рос. Федерация № 2191259; заявл. 08.12.2000 : опубл. 20.10.2002, Бюл. № 11. – 4 с.
22. Hasan A.R., Dakota U.N. Predicting multiphase flow behavior in a deviated well // SPE production engineering. – 1988. – № 3 (04) – P. 474–482.
23. Hasan A.R., Kabir C.S. A study of multiphase flow behavior in vertical wells // SPE Production Engineering. – 1988. – May. – P. 263–272.
24. Hasan A.R. Two-phase flow in vertical and inclined annuli // International Journal of Multiphase Flow. – 1992 June. – Vol. 9322. – P. 279–292.
25. Брилл Д.П., Брилл Дж.П., Мукерджи Х. Многофазный поток в скважинах / пер. с англ. Ю.В. Русских / под ред. М.Н. Кравченко. – Ижевск: Ин-т компьютерных исслед., 2006. – 384 с. EDN QMZCJZ.
26. A novel multi-density dynamic well killing method for ultra-deep wells and the simulation system / H. Zhou, M. Sun, X. Niu, J. Zhang, Q. Huang // Abu Dhabi Int. Pet. Exhib. Conf. – Abu Dhabi, 2018. – № SPE-193216.
27. Kabir C.S., Hasan A.R., Kouba G.E. Determining circulating fluid temperature in drilling, workover and well control operations // SPE Drill. Complet. – 1996. – June. – P. 74–79.
28. Clark R.K., Bickham K.L. A mechanistic model for cuttings transport // SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Society of Petroleum Engineers. – 1994. – № 3. – P. 38–59.
29. Displacement calculation of dynamic killing drilling in deepwater / W. Ren, H. Fan, S. Deng, C. Cui, Q. Peng, X.Y. Liu, X. Dou // SPE Nigeria Annual International Conference and Exhibition. – Lagos, Nigeria, 2015. – P. 1–10.
30. Aarsnes U.J.F., Flåtten T., Aamo O.M. Review of two-phase flow models for control and estimation // Annu. Rev. Control. Elsevier Ltd. – 2016. – Vol. 42. – P. 50–62.
31. Kabir C.S., Hasan A.R. Performance of a two-phase gas/liquid flow model in vertical wells // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 1990. – Vol. 4. – P. 273–289.
32. Chokshi R.N., Schmidt Z., Doty D.R. Experimental study and the development of a mechanistic model for two-phase flow through vertical tubing // SPE western regional meeting. – Anchorage, Alaska, 1996. – P. 255–267.
33. Джемилев Э.Р., Шаммазов И.А., Сидоркин Д.И. Разработка технологии и устройства для ремонта магистральных трубопроводов с вырезанием их дефектных участков // Нефтяное хозяйство. – 2022. – № 10. – С. 78–82. DOI: 10.24887/0028-2448-2022-10-78-8.
34. Wavelet analysis for evaluating the length of precast spliced piles using low strain integrity testing / E. Loseva, I. Lozovsky, R. Zhostkov, V. Syasko // Applied Sciences. – 2022. – № 12 (21). – P. 1–11.
35. Calculation of durability and fatigue life parameters of structural alloys using a multilevel model of acoustic emission pulse flow / O.G. Pervitalov, V.V. Nosov, A. Borovkov, H.M. Hanuhov // Metals. MDPI AG. – 2022. – Vol. 13 – № 1. – P. 1–39.
36. Caetano E.F., Brill J.P. Upward vertical two-phase flow through an annulus. P. I : Single-phase friction factor, taylor bubble rise velocity , and flow pattern prediction // Journal of Energy Resources Technology, Transactions of the ASME. – 1992. – Vol. 1. – March. – P. 1–13.
37. Двойников М.В., Минаев Я.Д. Методика определения параметров шадящего глушения после МГРП // Деловой журнал Neft. – 2023. – Т. 3. – С. 28–33.
38. Нвафор Г.Ч. Три основных правила безопасности при выполнении работ с ГНКТ // СТ-Times. – 2019. – № 4 (070). – С. 62–65.

Информация об авторах

Михаил Владимирович Двойников, доктор технических наук, заведующий кафедрой бурения скважин, Санкт-Петербургский Горный университет, Россия, 199106, г. Санкт-Петербург, Васильевский остров, 21 линия, 2. dvoynikov_mv@pers.spmi.ru; <https://orcid.org/0000-0002-3798-9938>

Яков Денисович Минаев, аспирант кафедры бурения скважин, Санкт-Петербургский Горный университет, Россия, 199106, г. Санкт-Петербург, Васильевский остров, 21 линия, 2. minaevyakov@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-5544-363X>

Вильдан Вагизович Минибаев, кандидат технических наук, генеральный директор ООО «ХИМПРОМ», Россия, 614990, г. Пермь, ул. Героев Хасана, 9А. v.minibaev@himprom-group.ru

Евгений Юрьевич Камбулов, кандидат химических наук, научный руководитель научной лаборатории научного центра «Арктика», Санкт-Петербургский Горный университет, Россия, 199106, г. Санкт-Петербург, Васильевский остров, 21 линия, 2. kambuloveu@yandex.ru

Михаил Евгеньевич Ламосов, кандидат технических наук, главный специалист лаборатории сооружения скважин научного центра «Арктика», Санкт-Петербургский Горный университет, Россия, 199106, г. Санкт-Петербург, Васильевский остров, 21 линия, 2. 84h61@mail.ru

Поступила в редакцию: 05.07.2023

Поступила после рецензирования: 18.09.2023

Принята к публикации: 10.10.2023

REFERENCES

1. Podoprigora D., Byazrov R., Sytnik J. The comprehensive overview of large-volume surfactant slugs injection for enhancing oil recovery: status and the outlook. *Energies*, 2022, vol. 15, pp. 1–21.
2. Korobov G., Parfenov D., Nguyen T. Mechanisms of the formation of asphalt-resin and paraffin deposits and factors influencing their intensity. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2023, vol. 334, no. 4, pp. 103–116. (In Russ.) DOI: 10.18799/24131830/2023/4/3940
3. Bessonov A. Kovyktinskoe GCM Lithological and petrophysical characteristics and reservoir properties of the productive Parthenovsky horizon of the deposit. *Business Journal Neftegaz.RU*, 2022, vol. 9, no. 129, pp. 88–91. (In Russ.)
4. Zhao H., Li S., Yu Z., Wang K., Gao W. Dynamic simulation of major kick for an HP/HT well in Western China. *Abu Dhabi Int. Pet. Exhib. Conf. Abu Dhabi*, 2016. no. SPE-183027-MS.
5. Bowling J., Khan M., Mandell M., Al-Balushi H., Somat E. Underbalanced perforation and completion of a long horizontal well: a case history. *IADC/SPE Manag. Press. Drill. Underbalanced Oper. Conf. Exhib.* Galveston, Texas, 2007. pp. 77–87.
6. Bridges K. *Fluids for completion and workover of wells*. Moscow, Izhevsk, Institute of Computer Research Publ., 2016. 221 p. (In Russ.)
7. Raupov I., Rogachev M., Sytnik J. Design of a polymer composition for the conformance control in heterogeneous reservoirs. *Energies*, 2023, vol. 15, pp. 1–18.
8. Ryzhov A.E. Types and properties of terrigenous reservoirs of the venda Chayandinsky deposit. *Scientific and technical collection Vesti gazovoi nauki*, 2013, vol. 1, no. 12, pp. 145–160. (In Russ.)
9. IS 39-235-89. *Oil. Method for determining phase permeability in laboratory conditions with joint stationary filtration. USSR Industry standard*. Moscow, Standartinform Publ., 1989. 37 p. (In Russ.)
10. Nikolaev N.I., Leusheva E.L. Low-density cement compositions for well cementing under abnormally low reservoir pressure conditions. *Journal of Mining Institute*, 2019, vol. 236, pp. 194–200.
11. Mordashov D.V., Bondarenko A.V., Raupov I.R. Method of calculation of technological parameters of injection of non-Newtonian liquids into an oil well during underground repair. *Journal of Mining Institute*, 2022, vol. 258, pp. 881–894. (In Russ.) DOI: 10.31897/PMI.2022.16.
12. Duthie L. Modular hydraulic workover unit enhances operational efficiency and cost savings for ESP replacement's. *SPE/ICoTA Well Interv. Conf. Exhib.* The Woodlands, Texas, 2019. pp. 1–17.
13. Rehm B., Haghshenas A., Paknejad A.S. Underbalanced drilling: limits and extremes. *Underbalanced Drilling: Limits and Extremes*. Houston, Texas, Elsevier, 2012. 629 p.
14. Hadian F., Mollayev S., Huseynzade N., Valiyev Z. Application of thru tubing technologies in the caspian sea uphole recompletion. *SPE/ICoTA Well Interv. Conf. Exhib.* 2019, The Woodlands, Texas, 2019. pp. 1–9.
15. Kustyshev A.V., Panikarovsly E.V., Kustyshev D.A. CT-based well killing. *CT-Times*, 2012, vol. 3 (041), pp. 36–42. (In Russ.)
16. *Federal norms and rules in the field of industrial safety dated December 15, 2020 No. 61888 "Safety rules in the oil and gas industry"* (In Russ.). Available at: <https://docs.cntd.ru/document/573230594/> (accessed 16 April 2023).
17. *Multiple Analysis Cement System (MACS II) User Manual*. Houston, Texas, USA, Fann Instrument Company, 2016. 165 p.
18. Blinov P.A., Shansherov A.V., Cheremshantsev D.M., Kuznetsova N.Yu., Nikishin V.V. Analysis and selection of a grouting mixture resistant to dynamic loads, in order to improve the quality of the tightness of the support in the annulus space. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2022, vol. 333, no. 11, pp. 115–123. (In Russ.)
19. Leusheva E.L., Alikhanov N.T. Study on the rheological properties of barite-free drilling mud with high density. *Journal of Mining Institute*, 2022, vol. 258, pp. 976–985.
20. Moradi S.Sh.T., Nikolaev N.I., Nikolaeva T.N. Development of spacer fluids and cement slurries compositions for lining of wells at high temperatures. *Journal of Mining Institute*, 2020, vol. 100, no. 70, pp. 174–178. (In Russ.) DOI: 10.31897/PMI.2020.2.174
21. Rubinstein O.I., Kolotov A.V., Sarsembayev U.I. *Method of increasing well productivity*. Patent RF, no. 2191259 C2, 2002. (In Russ.)
22. Hasan A.R., Dakota U.N. Predicting multiphase flow behavior in a deviated well. *SPE production engineering*, 1988, no. 3 (04), pp. 474–482.
23. Hasan A.R., Kabir C.S. A study of multiphase flow behavior in vertical wells. *SPE Production Engineering*, 1988, May, pp. 263–272.
24. Hasan A.R. Two-phase flow in vertical and inclined annuli. *International Journal of Multiphase Flow*, 1992, vol. 18, no. 6, pp. 279–292.
25. Brill D. *Multiphase flow in wells*. Moscow, Izhevsk, Institute of Computer Research Publ., 2006. 384 p. (In Russ.)
26. Zhou H., Sun M., Niu X., Zhang J., Huang Q. A Novel multi-density dynamic well killing method for ultra-deep wells and the simulation system. *Abu Dhabi Int. Pet. Exhib. Conf. Abu Dhabi*, 2018. no. SPE-193216.

27. Kabir C.S., Hasan A.R., Kouba G.E. Determining circulating fluid temperature in drilling, workover and well control operations. *SPE Drill. Complet.*, 1996, June, pp. 74–79.
28. Clark R.K., Bickham K.L. A mechanistic model for cuttings transport. *SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Society of Petroleum Engineers*, 1994, no. 3, pp. 38–59.
29. Ren W., Fan H., Deng S., Cui C., Peng Q., Liu X.Y., Dou X. Displacement calculation of dynamic killing drilling in deepwater. *SPE Nigeria Annual International Conference and Exhibition*. Lagos, Nigeria, 2015. pp. 1–10.
30. Aarsnes U.J.F., Flåtten T., Aamo O.M. Review of two-phase flow models for control and estimation, *Annu. Rev. Control. Elsevier Ltd*, 2016, vol. 42, pp. 50–62.
31. Kabir C.S., Hasan A.R. Performance of a two-phase gas/liquid flow model in vertical wells. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 1990, vol. 4, pp. 273–289.
32. Chokshi R.N., Schmidt Z., Doty D.R. Experimental study and the development of a mechanistic model for two-phase flow through vertical tubing. *SPE western regional meeting*. Anchorage, Alaska, 1996. pp. 255–267.
33. Dzhemilev E.R., Shammazov I.A., Sidorkin D.I. Development of technology and devices for repairing trunk pipelines with cutting out their defective sections. *Oil industry*, 2022, no. 10, pp. 78–82. (In Russ.) DOI: 10.24887/0028-2448-2022-10-78-8.
34. Loseva E., Lozovsky I., Zhostkov R., Syasko V. Wavelet analysis for evaluating the length of precast spliced piles using low strain integrity testing. *Applied Sciences*, 2022, no. 12 (21). pp. 1–11.
35. Perveitalov O.G. Calculation of durability and fatigue life parameters of structural alloys using a multilevel model of acoustic emission pulse flow. *Metals*, 2022, vol. 13, no 1, pp. 1–39.
36. Caetano E.F., Brill J.P. Upward Vertical two-phase flow through an annulus. P. 1: Single-phase friction factor, Taylor bubble rise velocity, and flow pattern prediction. *Journal of Energy Resources Technology*, 1992, vol. 1, March. pp. 1–13.
37. Dvoynikov M., Minaev Ya. Methodology for determining the parameters of gentle killing after multistage hydraulic fracturing. *Business Journal Neftegaz.RU*, 2023, no. 3, pp. 28–33. (In Russ.)
38. Nwafor G. Three basic safe operating practices for coiled tubing operations. *CT-Times*, 2019, vol. 4 (070), pp. 62–65. (In Russ.)

Information about the authors

Mikhail V. Dvoynikov, Dr. Sc., Professor, Saint Petersburg Mining University, 2, 21st line, Vasilievsky Island, Saint Petersburg, 199106, Russian Federation. dvoynikov_mv@pers.spmi.ru; <https://orcid.org/0000-0002-3798-9938>

Yakov D. Minaev, Assistant, Saint Petersburg Mining University, 2, 21st line, Vasilievsky Island, Saint Petersburg, 199106, Russian Federation. minaevyakov@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-5544-363X>

Vildan V. Minibaev, Cand. Sc., General Director, Himprom LLC, 9A, Geroyev Khasan street, Perm, 614990, Russian Federation. v.minibaev@himprom-group.ru

Evgenii Yu. Kambulov, Cand. Sc., Scientific Director, Scientific laboratory, Saint Petersburg Mining University, 2, 21st line, Vasilievsky Island, Saint Petersburg, 199106, Russian Federation. kambuloveu@yandex.ru

Mikhail E. Lamosov, Cand. Sc., Chief Specialist, Saint Petersburg Mining University, 2, 21st line, Vasilievsky Island, Saint Petersburg, 199106, Russian Federation. 84h61@mail.ru

Received: 05.07.2023

Revised: 18.09.2023

Accepted: 10.10.2023

УДК 553.63
DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4387
Шифр специальности ВАК 1.6.21. Геоэкология

Управление отходами калийных горнодобывающих предприятий

А.А. Перевощикова^{1,2✉}, Р.Д. Перевощиков¹, Е.Е. Малышкина¹, Н.В. Митракова¹

¹ Пермский государственный национальный исследовательский университет, Россия, г. Пермь

² Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Россия, г. Пермь

✉ aaperevoshchikova@yandex.ru

Аннотация. *Актуальность* работы связана с необходимостью проведения природозащитных мероприятий на территории калийных горнодобывающих предприятий, испытывающих экологические последствия влияния много-тоннажных солеотходов. *Цель* исследования заключается в обобщении и анализе географии распространения калийных горнодобывающих предприятий, воздействия этих предприятий на окружающую среду и методов управления отходами калийных производств. *Объекты:* отходы калийных горнодобывающих предприятий. *Методы:* теоретический и логический анализ данных. *Результаты.* Рассмотрена география распространения калийных месторождений и представлена характеристика отходов калийных горнодобывающих предприятий на примере Верхнекамского месторождения солей. Приведен отечественный и зарубежный анализ экологических последствий в результате хранения отходов на дневной поверхности. Проанализировано несколько вариантов обращения с отходами калийных предприятий. При управлении глинисто-солевыми шламами наиболее эффективна закачка в подземные горизонты, в том числе использование насыщенных растворов в качестве удобряющего компонента, составляющей части продукта в строительном направлении и применение в нефтедобывающей отрасли. При управлении галитовыми отходами нужен более комплексный подход. Закладка в отработанное пространство является актуальным подходом в связи с тем, что на территории долго действующих предприятий имеются уже отработанные целики. Рекультивация солеотвала позволит изолировать тело отвала от поступления атмосферных осадков, что приведет к сокращению поступления насыщенных вод в окружающую среду. Использование отходов для производства стройматериалов является наиболее предпочтительным как с экономической, так и с экологической позиции. Извлечение ценных компонентов, производство удобрений, концентрата и др. из отходов является наименее актуальным направлением, это связано как с эколого-экономическими затратами на приобретение оборудования по извлечению, так и с повторным образованием отхода. Наиболее сложным направлением для снижения образования отходов в технологическом аспекте является совершенствование ведения горных работ и селективной добычи.

Ключевые слова: калийная промышленность, горнодобывающая деятельность, управление отходами, шламохранилище, солеотвал, экологическая безопасность, засоление, просачивание рассолов

Благодарности: Исследование выполнено при поддержке Пермского научно-образовательного центра «Рациональное недропользование», 2023.

Для цитирования: Управление отходами калийных горнодобывающих предприятий / А.А. Перевощикова, Р.Д. Перевощиков, Е.Е. Малышкина, Н.В. Митракова // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 1. – С. 19–35. DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4387

UDC 553.63
DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4387

Waste management in potash mining companies

A.A. Perevoshchikova^{1,2✉}, R.D. Perevoshchikov¹, E.E. Malyshkina¹, N.V. Mitrakova¹

¹ Perm State National Research University, Perm, Russian Federation

² Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation

✉ aaperevoshchikova@yandex.ru

Abstract. Relevance. Related to the need to carry out environmental protection measures in potash mining areas exposed to the environmental consequences of the impact of multi-tonnage salt waste. **Aim.** To summarise and analyse the geography of potash mining operations, the environmental impact of these operations, and potash waste management practices. **Object.** Potash mining waste. **Methods.** Theoretical and logical analysis of the data. **Results.** The research considers the geographical distribution of potash deposits and presents the characteristics of potash mining waste using the example of the Verkhnekamskoe Potash Deposit. The paper provides both domestic and foreign analyses of ecological consequences of waste storage on the day surface. Several options for potash mining waste management are analysed. For the management of clay-salt slurry, the most effective approach is its injection into underground horizons, which includes the use of saturated solutions as a fertiliser component, as a part of a product in construction, and in the oil industry. A more comprehensive approach to halite waste management is needed. Waste disposal to waste dumps is relevant due to the presence of mined-out areas on the territory of long-operating enterprises. Reclamation of the salt dump will help to isolate it from atmospheric precipitation, thereby reducing the inflow of saturated water into the environment. Utilising waste for production of construction materials is the most economically and environmentally favourable option. Extracting valuable components, producing fertilisers, concentrates, etc. from waste is the least practical approach due to the ecological and economic expenses involved in acquiring extraction equipment and the repeated generation of waste. The most challenging aspect of reducing waste generation in terms of technology lies in improving mining operations and implementing selective mining.

Keywords: potash industry, mining, waste management, slurry storage, salt dump, environmental safety, salinisation, brine seepage

Acknowledgments: The research was supported by the Perm scientific and educational center «Rational subsoil use», 2023.

For citation: Perevoshchikova A.A., Perevoshchikov R.D., Malyskhina E.E., Mitrakova N.V. Waste management in potash mining companies. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Asses Engineering*, 2024, vol. 335, no. 1, pp. 19–35. DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4387

Введение

Горнодобывающая деятельность имеет важное экономическое значение, однако она является одной из основных причин загрязнения окружающей среды во всем мире. Целью добычи полезных ископаемых является удовлетворение спроса на минеральное сырье для повышения качества жизни населения. Добываемый материал является сырьем для производства изделий, ценным энергетическим ресурсом и основой для развития многих отраслей промышленности. Продукция горнодобывающей промышленности иногда используется напрямую, но чаще всего подвергается дальнейшей переработке. Принципиальными технологическими операциями на любом горнодобывающем предприятии являются добыча сырья, последующая его переработка, отгрузка продукции и утилизация отходов. Однако горнодобывающая деятельность является мощным фактором преобразования природных комплексов. Эта отрасль связана с рядом экологических проблем, в частности, имеет проблемы с хранением отходов с точки зрения отчуждения земель и рассеивания загрязнителей [1, 2]. Химическое и физическое загрязнение, возникающее в результате горнодобывающей деятельности, является глобальной проблемой, которая имеет отношение к различным аспектам:

- экологическому: загрязнение почв и водных объектов, образование кислых шахтных стоков, фитотоксичность и изменение биоценозов;
- геоморфологическому: изменение ландшафта, геологическая опасность (эрозия, наводнения, оползни, карст, провалы);

- санитарному: риск для здоровья человека, воздействие на население, проживающего в непосредственной близости от горнодобывающих предприятий.

Компонентный состав и количество отходов, образующихся в процессе добычи и переработки полезных ископаемых, становятся важными аспектами в вопросе управления отходами и цикличности производства. Накопление значительного количества отходов приводит к формированию природно-техногенных объектов, которые представляют собой геологические тела техногенного происхождения, состоящие из отработанных «пустых» горных пород, отходов обогащения, зол, шлаков и шламов [3–6].

Обращение с отходами, образующимися на горнодобывающих предприятиях, как правило, вызывает финансовые и экологические трудности. Рудник и обогатительная фабрика проектируются с целью извлечения как можно большего количества товарной продукции, а отходы и общее природопользование рассматривается как следствие применяемых технологических операций [7].

Основное воздействие горнодобывающих предприятий на окружающую среду связано с совокупностью факторов: географическим положением, площадью и категорией земель, отведенных для хранения отходов, объемом выбросов и сбросов на этапе эксплуатации. Кроме того, повреждения хвостохранилищ могут нанести серьезный ущерб окружающей среде [7].

Промышленные отходы образуются в огромных объемах. В зависимости от масштаба и мощности производства, вопрос рационального обращения с ними становится все более актуальным. Тем не менее промышленные отходы различаются по составу, свойствам, типам и характеристикам. В частности, отходы горнодобывающей и обрабатывающей отрасли отнесены к таким типам, как [8]:

- кислоты и щелочи;
- отработанные растворители;
- органические компоненты;
- растворы тяжелых металлов;
- отработанные растворители красок;
- сточные воды, содержащие бензол и другие углеводороды;
- отработанные нефтяные катализаторы;
- отработанные шламы;
- толуол и бензол;
- электронный лом;
- шламы, содержащие отходы цианидов тяжелых металлов;
- металлургические шлаки;
- газообразные и твердые выбросы;
- вскрышные породы/пустая порода;
- хвосты обогащения полезных ископаемых и др.

В настоящее время проведено небольшое количество исследований, посвящённых рациональному использованию промышленных отходов [9].

В связи с ужесточением экологических норм во всем мире важно найти рациональное решение по управлению промышленными отходами. В зависимости от отрасли специализации, методы управления отходами необходимо рассматривать индивидуально, но существуют наиболее стандартные варианты утилизации хвостов и пустой породы. Наиболее распространенными являются следующие:

- сброс шламов в пруды-отстойники;
- засыпка шламов или пустой породы в подземное хранилище или карьеры;
- складирование сухих шламов или пустой породы в отвалы на поверхности;
- использование шламов или пустой породы в качестве вторичного продукта;
- сброс шламов в водные объекты (в моря, озера, реки).

Выбор метода утилизации шламов и/или пустой породы зависит в основном от трех факторов: стоимости, экологических характеристик территории и возможных рисков. Необходимо также учитывать возможности и проблемы повторного использования отходов в рамках промышленной экологии и экономики замкнутого цикла для решения связанных с этим социальных и экологических проблем.

Разработка месторождений калийных солей выполняет одну из главных целей устойчивого разви-

тия – борьбы с голодом, поскольку 90 % добываемого калия направлено на получение калийных удобрений. Несмотря на важную роль калийных удобрений в отрасли сельского хозяйства, разработка месторождений калия имеет ряд экологических последствий, одним из которых является образование и складирование на поверхности нескольких миллионов тонн твёрдых и жидких отходов с высоким содержанием хлорида натрия, сульфатов, калия и кальция [6].

В научной литературе существует множество результатов частных исследований по управлению отходами на калийных предприятиях, но несмотря на глубокую изученность возможных способов утилизации и обезвреживания, до сих пор редкостью является достаточно полный и актуальный литературный обзор в области управления отходами на калийных месторождениях. Целью данного исследования является обобщение и анализ географии распространения калийных горнодобывающих предприятий, воздействия этих предприятий на окружающую среду и методов управления отходами калийных производств. Для подготовки обзорной статьи были изучены результаты более 100 опубликованных работ на подобную тематику.

Калийная промышленность

Добыча калийных солей (извлечение сильвинита и карналлита) в основном (90 % добываемого калия) направлена на получение удобрений и особенно важна для отрасли сельского хозяйства [10]. Калий является основным компонентом большинства удобрений и содержит смесь фосфатов, азота и калия. Согласно данным геологической службы США, запасы калийных руд оцениваются в более чем 11 млрд т [11], что сможет обеспечить общество калийными удобрениями еще на несколько десятков лет. В настоящий момент лидерами по добыче калийной руды являются Канада, Россия и Беларусь, на них приходится более 80 % мировых запасов калия (табл. 1).

Геологоразведочные работы по поиску калийных солей продолжаются и по сей день в нескольких странах. Наиболее активно разведочные работы ведутся в Канаде с целью удержания лидерских позиций, в Бразилии, поскольку она входит в тройку крупнейших мировых импортёров калийных удобрений, а также в Аргентине, Перу, Эритрее, Эфиопии, Конго, Великобритании, Китае, Таиланде и Узбекистане [10]. В том числе ведутся работы по разработке и дальнейшему освоению месторождений калийных солей в России [6]. Ведущими регионами-потребителями калийных удобрений являются страны Северной и Южной Америки, а также страны Юго-Восточной Азии [11].

Таблица 1. Добыча калийных солей в мире с 2018 по 2021 гг., по данным [8]

Table 1. Potash production worldwide from 2018 to 2021, according to [8]

Страна Country	2018	2019	2020	2021
млн т/million tonnes				
Канада/Canada	13,80	12,30	13,8	14,0
Россия/Russia	7,17	7,34	8,11	9,0
Беларусь/Belarus	7,20	7,35	7,40	8,0
Китай/China	5,0	5,0	6,0	6,0
Германия/Germany	3,20	3,0	2,20	2,30
Израиль/Israel	2,20	2,04	2,28	2,30
Иордания/Jordan	1,48	1,52	1,59	1,60
Чили/Chile	1,20	0,84	0,90	0,90
Испания/Spain	0,70	0,50	0,42	0,40
США/USA	0,52	0,51	0,46	0,48
Другие страны/Other countries	0,35	0,31	0,36	0,37
Лаос/Laos	0,20	0,40	0,27	0,30
Бразилия/Brazil	0,20	0,25	0,25	0,21
Общемировой объем Global volume	43,30	41,30	44,0	46,0

*Примечание: жирным выделены мировые лидеры по добыче калийных солей.

* Note: world leaders in potash mining are highlighted in bold.

Прогнозируется, что мировые годовые мощности по производству калийных удобрений увеличатся почти до 69 млн т к 2025 г. Большая часть прироста будет обеспечена за счет открытия новых рудников на уже освоенных месторождениях, а также в перспективных районах и за счет наращивания мощностей существующих предприятий в Канаде, России и Беларуси [11].

В мировой практике добыча калийных солей осуществляется преимущественно подземным шахтным способом (Канада, Россия, Беларусь). Всего 6 % месторождений разрабатываются методом подземного выщелачивания (штат Юта, США) [12], где горно-механические и температурные условия не позволяют вести шахтную разработку, и 26 % месторождений добывают калийные соли из природных рассолов (Китай, Израиль, Иордания, Чили) [13].

Отходы калийной промышленности

В процессе шахтной добычи и при обогащении добытой породы в районе деятельности калийных предприятий образуется большое количество отходов (примерно 70 % от добываемой руды), которые могут вызывать негативные последствия для окружающей среды в случае отсутствия их безопасной обработки и утилизации отходов [6].

Одной из основных проблем, возникающих при добыче и переработке калийной руды, является образование миллионов тонн жидких и твердых отходов с высоким содержанием хлорида натрия. В зависимости от минералогического состава добываемой руды и с учётом используемой технологии обогащения, на тонну конечного продукта может образовываться от 0,99 до 4,97 т твердых отходов и от 0,3 до 1,1 т жидких отходов [7, 13].

Отходы калийной промышленности представлены галитовыми отходами, которые складируют в солеотвалы (рис. 1, а), и глинисто-солевым шламом (смесь растворимых и нерастворимых компонентов), который хранится в шламохранилищах на земной поверхности (рис. 1, б).



а/а



б/б

Рис. 1. Отходы калийного производства на Верхнекамском месторождении калийных солей: (а) солеотвал (б) шламохранилище

Fig. 1. Potash mining waste at the Verkhnekamskoe Potash Deposit: (a) salt dump (b) sludge storage

Солеотвалы и шламохранилища считаются основными источниками загрязнения поверхностных вод на Верхнекамском калийном месторождении (Россия) [14–16], Старобинском месторождении (Беларусь) [17], Эльзасском месторождении (Фран-

ция), старейшем калийном месторождении в Штрасфурте (Германия) [18, 19] и Саскачеванском соленосном бассейне (Канада) [20]. Огромное количество отходов хранится в хвостохранилищах на поверхности (табл. 2).

Таблица 2. Отходы, хранящиеся в солеотвалах и шламохранилищах

Table 2. Waste stored in salt dumps and slurry storages

Тип отхода Waste type	Верхнекамское месторождение солей (Россия) Verkhnekamskoe Potash Deposit (Russia) [14]	Старобинское месторождение (Республика Беларусь) Starobinskoe Deposit (Belarus) [21]	Саскачеванский соленосный бассейн (Канада) Saskatchewan salt basin (Canada) [22]	Эльзасское месторождение (Франция) Alsace deposit (France) [23]
Твердые галитовые отходы Solid halite waste	>270 млн т/million tonnes	>950 млн т/million tonnes	>250 млн т/million tonnes	7 млн т/million tonnes
Жидкие глинисто-солевые шламы Clay-salt slurry	>30 млн м ³ /million m ³	110 млн т/million tonnes	Нет данных No data available	Нет данных No data available

В среднем отводимые площади под солеотвал с рассолосборником составляют 300–350 га, из которых порядка 150 га занимает сам рассолосборник. В верхней части площади намываются солеотходы, в нижней скапливаются тонкие частицы и рассол. Угол откоса намываемого массива до 4°. Высота солеотвалов в большинстве случаев составляет 35–45 м относительно земной поверхности рядом с солеотвалом [24].

В состав сооружения шламохранилищ входят: дамба, насосная станция перекачки сточных вод, насосная станция перекачки осветленных сточных вод (рассолов), шламопровод и рассолопровод.

Количество образующихся отходов на примере Верхнекамского месторождения солей (Пермский край, Россия)

На территории Верхнекамского месторождения солей (ВКМС) в настоящий момент функционируют три крупные калийные компании: ПАО «Уралкалий», ООО «ЕвроХим-УКК» и АО «ВКК». На 2022 г. объём образования галитовых отходов и глинисто-солевых шламов составляет 27356,2 тыс. т [25].

Согласно статистической отчетности Министерства природных ресурсов, лесного хозяйства и экологии Пермского края [25, 26], наибольший вклад в образование отходов по предприятиям в Пермском крае вносят предприятия калийной отрасли. На рис. 2 представлено процентное соотношение образования отходов в Пермском крае с 2017 по 2022 гг. по основным предприятиям.

Согласно открытым данным экологической статистической отчетности ПАО «Уралкалий» [27], прослеживается тенденция увеличения объема как образования, так и утилизации отходов (табл. 3). Утилизация образующихся отходов увеличилась с 77 до 98 % с 2018 по 2022 гг. соответственно.

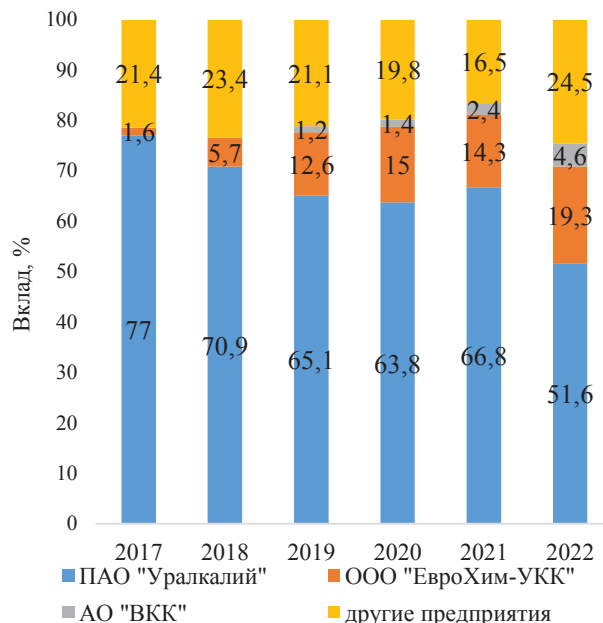


Рис. 2. Вклад в общее образование отходов в Пермском крае по основным предприятиям

Fig. 2. Contribution to total waste generation in Perm Krai by major companies

По данным дистанционного зондирования Земли, общая площадь земель, отведённых под солеотвалы, составляет 8,69 км²; шламохранилища – 7,12 км².

Экологические проблемы разработки калийных месторождений

Важно отметить, что крупнейшие месторождения калийных солей расположены на территориях с континентальным и умеренно-континентальным климатом, где годовое количество осадков превышает возможное испарение, что предполагает избыточное увлажнение территорий.

Таблица 3. Сведения об образовании и утилизации промышленных отходов ПАО «Уралкалий» [27]

Table 3. Data on generation and disposal of industrial waste at Uralkali

Тип отхода Waste type	2018		2019		2020		2021		2022	
	Образовано Generated	Утилизировано Disposed	Образовано Generated	Утилизировано Disposed	Образовано Generated	Утилизировано Disposed	Образовано Generated	Утилизировано Disposed	Образовано Generated	Утилизировано Disposed
	млн т / million tonnes									
Твердые галитовые отходы Solid halite waste	28,91	20,19	29,39	22,14	31,68	25,51	31,68	25,50	18,60	18,40
Глинисто-солевые шламы Clay-salt slurry	1,17	3,04	1,03	0,31	1,12	0,36	1,11	0,36	0,64	0,35
Всего/Total	30,08	23,23	30,42	22,45	32,80	25,87	32,79	25,86	19,24	18,75

Избыточное увлажнение является фактором, создающим комплекс экологических проблем при поверхностном складировании водорастворимых отходов соледобывающей промышленности. Твёрдые галитовые отходы, хранящиеся в солеотвалах, содержат хлориды, сульфаты, калий, натрий и кальций, которые выпадают в виде осадков на протяжении десятилетий [28]. Дождевая и талая воды, растворяя вещество отвала, содержат высокие концентрации ионов солей и переносят их в грунтовые и поверхностные воды, а нерастворимая часть отходов остаётся в виде пористой поверхности, однако 75–94 % осадков просачивается через отвалы [29] и попадает в окружающую среду.

Фильтрационные воды в совокупности с природными условиями способны изменять химиче-

ский состав водных объектов [6, 13, 30, 31] и почв [6, 32, 33], приводить к оседанию земной поверхности, формированию галофитной растительности [6, 33, 34], угнетению растительного покрова и возникновению опасных геологических процессов (обрушение породы, внутрисолевой карст) в пределах зоны их влияния [35]. К другим воздействиям также можно отнести ветровую пыль от отвалов и визуальное нарушение ландшафта.

Возникающие экологические последствия способствуют нарушению естественных процессов в почвенном и растительном покрове (рис. 3), в том числе могут привести к ухудшению санитарно-эпидемиологической обстановки в ближайших населённых пунктах.



Рис. 3. Заболачивание техногенно трансформированной долины малой реки в зоне воздействия калийного предприятия на территории Пермского края

Fig. 3. Waterlogging of technogenically transformed valley of a small river in the area affected by potash enterprise on the territory of Perm Krai

Например, добыча калия в регионе Багес (Испания) является причиной прогрессирующего засоления рек Карденер и Льобрегат [36]. В Германии стоки, поступающие с калийных рудников, приводили к экстремальным концентрациям соли (72 г/л) в окружающих реках и ручьях, вызывая массовое цветение водорослей и гибель рыб [37]. В результате прямого сброса рассолов в р. Верра отмечено изменение видового состава беспозвоночных, который является одним из важнейших параметров контроля толерантности речной экосистемы [37].

На территории ВКМС многолетняя эксплуатация шламохранилища привела к формированию фильтрационных вод Cl–Na состава, что способствовало процессам засоления вод р. Ленвы и почв долинных ландшафтов [6].

Воды родников, которые находятся в непосредственной близости от действующих калийных предприятий и объектов размещения отходов ВКМС, также показали значительную трансформацию химического состава. Состав подземных вод характеризуется хлоридным кальциево-натриевым составом [13]. Сходные результаты были выявлены в исследованиях состава подземных вод и в районах размещения отходов калийных предприятий в Германии и Франции [38, 39].

Вследствие долговременного влияния высокоминерализованных стоков на территории ВКМС (в зоне воздействия шламохранилища) произошла трансформация почвенного покрова в долинах малых рек. Типичные аллювиальные гумусовые глеевые глинистые почвы преобразовались в солончаковые типы почв, которые не характерны для таёжной зоны [6]. В свою очередь, в районах формирования очагов почвенного засоления на ВКМС отмечены луговые ассоциации растений с небольшой долей солелюбивых трав и галофитов [6].

В зоне воздействия Солигорского калийного комбината (Беларусь) при почвенном обследовании выявлено превышение в 7–10 раз суммы калия, натрия и хлора в почвенных образцах у границы предприятия в сравнении с фоном [21]. Хлоридно-натриевое загрязнение плодородного слоя почв сельскохозяйственных земель в Солигорском районе приводит к резкому снижению продуктивности почв, которое влияет на урожайность зерновых культур [40, 41].

Особое внимание нужно уделить тому, что калийные шахты подвержены риску катастрофического затопления или обрушения, которое может привести к необратимым потерям на рудниках [42]. За последние 50 лет калийная отрасль пережила семь катастроф на калийных месторождениях в России, Канаде и Конго, которые привели к потерям минерально-сырьевой базы [43].

Таким образом, интенсификация калийного производства входит в противоречие с сохранени-

ем природной среды. Складируемые на поверхности отходы калийных предприятий являются одним из основных источников загрязнения окружающей среды, в частности водных объектов и почв на территории многих стран.

Анализ существующих методов и технологий по управлению отходами

Функционально-технические решения по утилизации и обезвреживанию отходов калийной промышленности имеют приоритетное значение при проектировании объектов калийного производства. Безвредное хранение и возможность утилизации или обезвреживания отходов калийного производства являются сложной экологической, технологической и экономической задачей.

Исследования по управлению отходами проводились с целью характеристики технического уровня и тенденций развития калийной отрасли в направлении экологически безопасного освоения месторождений солей, повышения эффективности и безопасности ведения горных работ.

В связи с тем, что при обогащении калийной руды образуются жидкие и твердые отходы, рационально рассматривать способы обращения с отходами в контексте управления разными фазами отходов.

Методы обращения с глинисто-солевым шламом. Проведенный анализ информации [44] о способах размещения и утилизации рассолов калийных предприятий показал, что в мировой практике используются основные стандартные методы обращения с отходами (рис. 4).

В частности, канадская фирма «Denison Potash Co» перекачивает избыточный рассол вместе с водой из шахтного ствола по трубопроводу на расстояние около 34 км и сбрасывает в залив Фанди. В Англии фирма «Cleveland Potash LTD» сбрасывает 300 т NaCl и 500 т глинистых шламов в сутки в Северное море. Отходы и шламы перекачиваются по трубопроводу длиной около 1,8 км в туннель по дну моря, откуда они под действием приливов и отливов диспергируются в морской воде [45, 46].

В Бразилии фирма «Petromisa» проложила от предприятия к морскому побережью трубопровод протяженностью 35 км для сброса отходов в Атлантический океан. В Израиле рассол, состоящий из концентрированных растворов хлорида магния и калия, сбрасывается в Мертвое море [46].

Французская фирма «Min de Potass d'Alzas» (MDPA), получая из руды KCl, использует остающийся в результате флотации NaCl, а глинистые шламы сбрасывает в р. Рейн [46]. Фирма PCA в провинции Саскачеван (Канада) сбрасывает часть отходов в южную часть оз. Пейшнс, воды которого по природе щелочные.



Рис. 4. Управление глинисто-солевым шламом
Fig. 4. Management of clay-salt slurry

Жидкие отходы калийной промышленности в Германии, сосредоточенные по р. Верра (земли Тюрингии и Гессена), начиная с 1925 г. закачиваются в поглощающие пласты. Они представляют собой концентрированные растворы (с минерализацией 300–400 г/л) NaCl , MgCl_2 , MgSO_4 . Растворы по скважинам закачиваются в трещиноватые известняки и плитчатые доломиты верхнего и среднего шехштейна, залегающие на глубине от 50 до 500 м.

Известны и другие способы управления глинисто-солевым шламом:

- использование в производстве смешанной калийной соли: вместо сырой необогащенной калийсодержащей руды к товарному хлористому калию предлагают добавлять шламовые отходы;
- использование в качестве удобряющей и структурообразующей добавки к торфяной и песчаной почвам;
- применение в промышленности строительных материалов;
- применение для приготовления буровых растворов.

Управление глинисто-солевым шламом зависит от природных гидрологических и гидрогеологических условий, поэтому для каждого рудника метод и/или совокупность методов будет индивидуальным с учетом природных условий, капитальных и эксплуатационных затрат. Наиболее целесообразно использовать комплексный подход к проблеме утилизации глинисто-солевых шламов при одновременном применении нескольких вариантов или их комбинации, а долю каждого из них определить исходя из природных условий.

Закачка глинисто-солевых шламов и рассолов в подземные горизонты как с целью утилизации жидких отходов, так и для укрепления пластов является одним из перспективных направлений обращения с отходами и требует дополнительных исследований, опытно-промышленных испытаний, а также разработки необходимой нормативно-правовой документации.

Анализ отечественного и зарубежного опыта утилизации глинисто-солевых шламов показал, что несмотря на то, что существуют способы повторного использования их в качестве вторичных продуктов, основным способом их утилизации остается складирование в шламохранилищах и закачка в подземные поглощающие горизонты.

Методы обращения с твердыми галитовыми отходами. В настоящий момент развиты и применяются несколько основных направлений по снижению объемов образующихся и уже накопленных галитовых отходов, которые заключаются в совершенствовании технологии горных работ, реализации способов селективной добычи, а также мероприятий по возвращению отходов в выработанные пространства рудников и рекультивации отвалов уже закрытых рудников (рис. 5).

Кроме того, рассматриваются способы и методы предотвращения засоления подземных вод и почв при формировании солеотвалов [14, 48]. Ряд работ направлен на повышение эффективности гидроизоляции солеотвала [49], на совершенствование методов подземного складирования отходов [50, 51], в том числе на улучшение способов отвалообразования отходов для сокращения площадей, отведённых для хранения отходов [47, 52–54].



Рис. 5. Управление галитовыми отходами
Fig. 5. Management of halite waste

Основным и наиболее распространённым, но и самым затратным способом снижения объёмов отходов на поверхности являются закладочные работы в отработанное шахтное пространство (подземное хранилище) [26]. Согласно проведенным исследованиям [55], закачка отходов в поглощающие пласты на территории ВКМС экологически эффективна, поскольку размещение отходов в отработанном шахтном пространстве не приведет к изменению гидродинамического и гидрохимического режима подземных вод и значительно снизит нагрузку на окружающую среду. Такой способ обезвреживания отходов частично применяется на рудопредприятиях ВКМС предприятием ПАО «Уралкалий» [26]. Выбранный способ обусловлен эффективностью обеспечения экологической безопасности. Однако при применении данного метода имеется ряд недостатков, связанных с капитальными и эксплуатационными затратами на реализацию и дальнейшую эксплуатацию [56].

В совокупности с закладочными работами за рубежом применяется метод рекультивации солеотвалов на закрытых рудниках. Опыт рекультивации свидетельствует о сложности и многоступенчатости природозащитных мероприятий, включающих комплекс технических, технологических и биологических решений. В Германии и Франции внедрены два метода рекультивации солеотвалов в соответствии с принятым экологическим законодательством: 1) изменение формы солеотвала (срез части) и покрытие его поверхности слоем из глины и битума, который защищает отходы от воздействия атмосферных осадков [24], с формированием почвенно-растительного покрова; 2) растворение химическими соединениями естественным или стимулированным способом со сбором дренажных стоков в очистные скважины с дальнейшим сбросом их в притоки р. Рейн [57].

В Германии уже отработан один из способов рекультивации. Один из отвалов высотой до 100 м, длиной 1200 м и шириной 550 м имеет типичную трапециевидную форму и в настоящее время частично засыпан и засажен растениями. Юго-западная часть склона отвала используется как солнечная электростанция. Южная часть склона отвала в основном засажена, а в северной части до сих пор виден оригинальный материал отвала, что связано с очень крутыми склонами [58]. Необходимость рекультивации обусловлена близостью солеотвала к сельскохозяйственным землям, что в дальнейшем может порождать процессы сильного засоления в почвенном слое и ухудшать урожайность и качество сельскохозяйственной продукции.

В исследовании [59] рассмотрен эксперимент по эффективности использования покровного субстрата, состоящего из осадков городских сточных вод и песчаной почвы. Такой субстрат позволил уменьшить содержание нитратов и нитритов в фильтрационных водах и обеспечить приемлемый рост растений.

Изучен опыт по естественному восстановлению растительности на отвалах калийных рудников. В естественной сукцессии на отвалах появляются виды, которые являются наиболее устойчивыми к условиям среды (кустарники и травостой) [60].

Кроме этого, на территории Германии проведены исследования по оценке водного баланса и транспирации на отвалах калийных рудников с целью снижения поступления большого объема фильтрационных вод в окружающую среду. Исследования показывают, что транспирация может уменьшить сток высокоминерализованных вод с отвалов и снизить загрязнение вод и почв [28].

В работе [61] в целях улучшения экологического состояния территорий возле калийных отвалов были проведены экспериментальные исследования по выщелачиванию солей с отвалов и посадке ку-

старников и деревьев. При посадке были использованы высушенный осадок сточных вод, гидрогель и другие примеси. Через пять лет были начаты исследования растений и почвы. Результаты показали, что высаженные кустарники и деревья способны расти в неблагоприятных условиях.

Российскими учёными [62] разработаны способы рекультивации откосов солеотвалов путем создания на их поверхности замкнутых микробассейнов выщелачивания или путем установки на откосах контрбарьеров, а также предложены меры по защите окружающей среды для восстановления защитной функции пород в ложе солеотвала и предохранения солевой толщи от атмосферных осадков [63].

В процессе рекультивации и восстановления ландшафтов происходит улучшение качества окружающей среды. Рекультивационные мероприятия направлены как на устранение источника загрязнения (отвалы), так и на снижение уровня солевого загрязнения.

Физико-химические и химико-технологические методы утилизации и обезвреживания глинисто-солевых шламов и галитовых отходов. Большой интерес вызывает возможность комплексной утилизации отходов калийного производства с использованием физико-химических и химико-технологических методов: извлечение драгоценных металлов из отходов, производство удобрений, производство технической соли, создание производства кальцинированной соды с замкнутой системой, производство каустической соды для создания биодизельного топлива и др.

В работе [54] было выделено три направления промышленного использования продуктов электролиза водного раствора галитовых отходов: в качестве компонентов для производства тротуарной плитки, в качестве сырья для получения мыла, возможно извлечение газов водорода и хлора с последующим промышленным использованием. Согласно исследованиям [64, 65], раскрывается стратегия управления сточными водами, которая исключает жидкие отходы любого состава. В ряде работ [66–70] рассматриваются способы извлечения ценных материалов, такие как соли, драгоценные металлы (платина, палладий, золото, серебро и др.) и химикаты, содержащие хлориды щелочных и щелочноземельных металлов, которые делают процесс экономичнее за счёт использования хлорирующего агента и сокращения количества операций.

Зарегистрированы изобретения, где конечным продуктом переработки будет зола, которую можно использовать в качестве долговременного удобрения [66]. Одним из способов обезвреживания отходов является получение коллективного концентрата, содержащего природную и техногенную орга-

нику, в которой сконцентрирована значительная доля благородных металлов [71–73].

Запатентован способ по дополнительному извлечению калия из отходов калийного производства, что сможет повысить объёмы калия, переводимого в минеральные удобрения из руд калийного месторождения [74]. Также были разработаны методы извлечения золота из рассолов калийного производства [75, 76]. Посредством химических методов переработки отходов применим способ утилизации рассолов калийного производства при использовании распылительного испарения и аэрозольного барьера [77].

Рассмотренные методы были изучены в рамках лабораторных испытаний, но в промышленном масштабе не нашли свое применение в связи с высоким капиталовложением и получением небольшого объема полезного продукта.

Замкнутый цикл. Учеными из Беларуси рассмотрена концепция управления отходами, заключающаяся в формировании замкнутой системы по производству кальцинированной соды, позволяющей перерабатывать высокоминерализованные стоки (для получения товарного продукта хлорида кальция), а стоки с низкой минерализацией возвращать в технологический процесс [78]. Также на одном из рудоправлений ОАО «Беларуськалий» [54] освоен выпуск нового глинистого минерализованного продукта. Компоненты этого продукта используются для получения удобрений, которые способны ускорять выращивание древесины в лесах плантационного типа и восстанавливать почвы, которые загрязнены радионуклидами. Глинистый минерализованный продукт также применяется как изоляционный слой, противопожарный барьер и др.

Наиболее перспективным и востребованным вариантом использования отходов в качестве источника полезного продукта (KCl) и микроэлементов является производство новых удобрений и мелиорантов [79]. Кроме того, по опыту других государств и с учётом проводимых в Беларуси исследований, продукт можно использовать в производстве строительных материалов и при приготовлении промывочных (буровых) растворов в качестве минерализатора.

В Беларуси на базе ОАО «Беларуськалий» рассматривается вопрос о строительстве комбината по переработке отвалов калийных производств, в котором будут развиты такие отрасли производства, как выпуск каустической соды для биодизельного топлива или бумаги и картона, производство промышленного хлора как компонента при изготовлении обуви, одежды, игрушек и стройматериалов, изготовление поливинилхлорида как составляющей части стеклопакетов и линолеума [79].

Научные сотрудники Витебской государственной академии ветеринарной медицины [80] посредством экспериментальных исследований определили возможность использования отходов калийной промышленности в сельском хозяйстве. Из-за того, что в большинстве кормов содержится мало натрия, его недостаток в рационах компенсируют за счёт ввода поваренной соли. Галитовые отходы как побочный продукт можно использовать в кормлении крупного рогатого скота, что способствует повышению рентабельности предприятий, при этом общий уровень состояния здоровья крупного рогатого скота не снизится.

Предприятием ПАО «Уралкалий» внедрена практика передачи части отходов добычи и обогащения калийных солей Березниковскому содовому заводу для дальнейшей утилизации. Использование системы замкнутого цикла или вторичного использования отходов в области калийной промышленности является актуальным с точки зрения рационального недр- и природопользования.

Заключение

Во многих странах мира добыча калийной руды является основой экономики и источником национального богатства (Канада, Беларусь, Россия). Геологоразведочные работы по поиску калийных солей продолжаются и по сей день в нескольких странах. Активная добыча калийной руды обусловлена высоким спросом на калийные удобрения. Использование этих удобрений способствует повышению объёма и качества сельскохозяйственной продукции. Предприятия, которые производят калийные удобрения, выполняют одну из глобальных целей устойчивого развития – борьбы с голодом, тем самым обеспечивая продовольственную безопасность, улучшая продукты питания и способствуя развитию сельского хозяйства. Одновременно с этим непрерывное и многотоннажное производство удобрений предполагает увеличение объёмов добычи и переработки калийных руд, что влечёт за собой увеличение объёма жидких и твёрдых отходов. Именно отходы калийной промышленности, которые складывают на поверхности, вызывают ряд экологических проблем ввиду водорастворимости породы. Экологические последствия, возникающие при хранении отходов на поверхности, выражаются в процессах засоления водных объектов и почв, в формировании галофитной растительности и галотолерантных видов бактерий. В результате накопленного экологического вреда формируется неблагоприятная экологическая обстановка в районах разработки калийных месторождений, что заставляет искать пути решения в области управления отходами. Безопасное хране-

ние и возможность утилизации или обезвреживания отходов калийного производства является сложной экологической, технологической и экономической задачей.

Были рассмотрены следующие варианты: для глинисто-солевых шламов – сброс в водные объекты, закачка в подземные горизонты и хранение на поверхности, использование в производстве, строительстве и др.; твёрдые галитовые отходы – закладка в выработанное пространство, вторичное использование, рекультивация отвалов пустых пород, совершенствование технологии ведения горных работ, производство строительных материалов, извлечение ценных компонентов, передача части отходов другим предприятиям для утилизации.

При управлении глинисто-солевыми шламами наиболее эффективна закачка в подземные горизонты, в том числе использование насыщенных растворов в качестве удобрения компонента, составляющей части продукта в строительном направлении и применение в нефтедобывающей отрасли. Данные направления использования глинисто-солевых шламов являются привлекательными и способствуют снижению техногенной нагрузки на водные объекты.

При управлении галитовыми отходами нужен более комплексный подход, который может содержать несколько вариантов утилизации в связи с многотоннажностью. Заложка в отработанное пространство является актуальным подходом в связи с тем, что на территории долго действующих предприятий имеются уже отработанные целики. Такой способ утилизации позволит устранить загрязнение водных объектов, почв и улучшить экологическую обстановку территории.

Рекультивация отвала позволит изолировать тело отвала от поступления атмосферных осадков, что приведет к сокращению объёмов фильтрационных вод.

Использование отходов для производства строительных материалов является наиболее предпочтительным как с экономической, так и экологической позиции. Для реализации этого варианта необходима организация государственно-частного партнерства и формирование нормативно-правовых требований. Извлечение ценных компонентов, производство удобрений, концентрата и др. из отходов является наименее актуальным направлением, это связано как с эколого-экономическими затратами на приобретение оборудования, так и с повторным образованием отхода.

Наиболее сложным направлением для снижения образования отходов в технологическом аспекте является совершенствование ведения горных работ и селективной добычи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mining wastes as road construction material: a review / P. Segui, A.e.M. Safhi, M. Amrani, M. Benzaazoua // *Minerals*. – 2023. – Vol. 13. – № 1. – P. 1–18.
2. Bech J., Bini C., Pashkevich M.A. Assessment, restoration and reclamation of mining influenced soils. – London: Academic Press, 2017. – 497 p.
3. Formation of the sediment yield in areas of mining of placer deposits / S.R. Chalov, D.I. Shkol'nyi, E.V. Promakhova, V.N. Leman, A.O. Romanchenko // *Geography and Natural Resources*. – 2015. – Vol. 36. – № 2. – P. 124–131.
4. Lazăr M., Nyari I.-M., Faur F. Methodology for assessing the environmental risk due to mining waste dumps sliding-case study of Jiu Valley // *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*. – 2015. – Vol. 10. – № 3. – P. 223–234.
5. Efficiency of acid sulphate soils reclamation in coal mining areas / N.V. Mitrakova, E.A. Khayrulina, S.M. Blinov, A.A. Perevoshchikova // *Journal of Mining Institute*. – 2023. – Vol. 260. – P. 266–278.
6. Environmental aspects of potash mining: a case study of the Verkhnekamskoe Potash Deposit / E. Ushakova, A. Perevoshchikova, E. Menshikova, E. Khayrulina, R. Perevoshchikov, P. Belkin // *Mining*. – 2023. – Vol. 3. – P. 176–204.
7. Ministère de l'Ecologie, de l'Energie, du développement durable et de la mer, tour sequoia, 92055 La Defense Cedex (France). Reference Document on Best Available Techniques for Management of Tailings and Waste-Rock in Mining Activities. – France, January 2009. – 557 p.
8. Challenges, regulations, and case studies on sustainable management of industrial waste / R.R. Srivastava, D.K. Rajak, S. Ilyas, H. Kim, P. Pathak // *Minerals*. – 2023. – Vol. 13. – P. 1–30.
9. El Haggag S. Sustainable industrial design and waste management: cradle-to-cradle for sustainable development. – San Diego, CA, USA: Academic Press, 2010. – 420 p.
10. Аспекты повышения эффективности разработки Верхнекамского калийного месторождения / В.А. Соловьев, В.Н. Аптуков, Д.С. Чернопазов, А.И. Секунцов, М.И. Русаков, В.В. Тарасов, В.С. Пестрикова. – Новосибирск: Наука, 2019. – 182 с.
11. Mineral commodity summaries. National minerals information center. Statistics and information on the worldwide supply of, demand for, and flow of the mineral commodity potash. – USA, 2022. URL: <https://www.usgs.gov/centers/national-minerals-information-center/potash-statistics-and-information> (дата обращения 03.02.2023).
12. Lanzerstorfer C. Potential of industrial de-dusting residues as a source of potassium for fertilizer production – a mini review // *Resources, Conservation and Recycling*. – 2019. – Vol. 143. – P. 68–76.
13. Белкин П.А. Трансформация химического состава подземных вод в зоне влияния объектов складирования отходов разработки калийных солей: дис...канд. геолог.-минерал. наук. – М., 2019. – 117 с.
14. Бачурин Б.А., Бабошко А.Ю. Эколого-геохимическая характеристика отходов калийного производства // *Горный журнал*. – 2008. – Vol. 10. – P. 88–91.
15. Beltyukov G.V. The main sources of pollution of groundwater and surface water on the territory of the Verkhnekamskoe potassium salt deposit // *Bulletin of the Perm University. Ecology*. – 1996. – Vol. 4. – P. 128–140.
16. Liu Y., Lekhov A.V. Modeling changes in permeability characteristics of gypsified rocks accompanying brine flow // *Water Resources*. – 2013. – Vol. 40. – № 7. – P. 776–782.
17. Колпашиников Г.А., Клементьев В.П., Еременко Ю.П. Процессы засоления пород и подземных вод твердыми отходами калийных производств Солигорских калийных комбинатов // *Доклады академии наук Белорусской ССР*. – 1979. – № 5. – P. 443–445.
18. Arle J., Wagner F. Effect of anthropogenic salinisation on the ecological status of macroinvertebrate assemblages in the Werra River (Thuringia, Germany) // *Hydrobiologia*. – 2013. – Vol. 701. – P. 129–148.
19. Luo J., Diersch H.J., Monninkhoff L. 3D modeling of saline groundwater flow and transport in a flooded salt mine in Stassfurt, Germany // *Mine Water and the Environment*. – 2012. – Vol. 31. – P. 104–111.
20. Rauche A.M., Fulda D., Schwalm V. Tailings and disposal brine reduction – design criteria for potash production in the 21st century // *Tailings and mine waste 8th International conference*. – Fort Collins, Colorado, USA, 2001. – P. 85–94.
21. Khomich V.S., Zhumar P.V., Korobeinikov B.I., Tishchikov G.M. Degradation of the natural environment in the areas affected by potash production // *Natural Environment of Belarus*. – 2002. – P. 332–347.
22. Tallin J.E., Pufahl D.E., Barbour S.L. Waste management schemes of potash mines in Saskatchewan // *Canadian Journal of Civil Engineering*. – 1990. – Vol. 17. – № 4. – P. 528–542.
23. Giovanetti R.A. A long term plan for the processing of the waste piles in French potash mines. *Mine Planning and Equipment Selection // Proceedings of the 7th International symposium*. – Calgary, Canada, 1998. – P. 673–676.
24. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. ИТС 17-2021. Размещение отходов производства и потребления. – М.: Бюро НДТ, 2021. – 161 с.
25. Государственный ежегодный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Пермского края в 2022 году». – Пермь: Министерство природных ресурсов, лесного хозяйства и экологии Пермского края, 2023. – 234 с.
26. Государственный ежегодный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Пермского края в 2021 году». – Пермь: Министерство природных ресурсов, лесного хозяйства и экологии Пермского края, 2022. – 295 с.
27. Официальный сайт ПАО «Уралкалий». Раздел Экология. URL: <https://www.uralkali.com/ru/sustainability/environment> (дата обращения: 02.08.2023).
28. Water balance assessment of different substrates on potash tailings piles using non-weighable lysimeters / C. Bilibio, C. Schellert, S. Retz, O. Hensel, H. Schmeisky, D. Uteau, S. Peth // *Journal of Environmental Management*. – 2017. – Vol. 196. – P. 633–643.
29. Lydia K. Roesel effects of less impermeable sealings for mine piles // *Ecological Engineering*. – 2022. – Vol. 176. – P. 1–6.
30. Effects of potash mining on river ecosystems: an experimental study / M. Cañedo-Argüelles, S. Brucet, S. Carrasco, N. Flor-Arnau, M. Ordeix, S. Ponsá, E. Coring // *Environmental Pollution*. – 2017. – Vol. 224. – P. 759–770.
31. Effects of an hypersaline effluent from an abandoned potash mine on freshwater biofilm and diatom communities / L. Vendrell-Puigmitja, L. Llenas, L. Proia, S. Ponsa, C. Espinosa, S. Morin, M. Abril // *Aquatic Toxicology*. – 2021. – Vol. 230. – P. 1–10.

32. Sommer V., Karsten U., Glaser K. Halophilic algal communities in biological soil crusts isolated from potash tailings pile areas // *Frontiers in Ecology and Evolution*. – 2020. – Vol. 8. – P. 1–16.
33. Техногенные поверхностные образования зоны солеотвалов и адаптация к ним растений: монография / О.З. Еремченко, О.А. Четина, М.Г. Кусакина, И.Е. Шестаков. – Пермь: Пермский государственный национальный исследовательский университет, 2013. – 148 с.
34. Шишконокова Е.А. Антропогенная растительность территорий предприятий ОАО «Уралкалий» (Пермская область) // *Социально-экологические технологии*. – 2017. – № 3. – С. 65–79.
35. Борзаковский Б.А., Аптуков В.Н., Волегов С.В. Геомеханическая оценка образования карстовых провалов на солеотвалах // *Горный информационно-аналитический бюллетень*. – 2016. – № 10. – С. 157–166.
36. Gorostiza S. Potash extraction and historical environmental conflict in the Bages region (Spain) // *Investigaciones Geográficas*. – 2014. – Vol. 61. – P. 5–16.
37. Schulz C.-J., Cañedo-Argüelles M. Lost in translation: the German literature on freshwater salinization // *Philosophical Transactions of the Royal Society*. – 2019. – Vol. 374. – P. 1–11.
38. Siefert B., Büchel G., Lebküchner-Neugebauer J. Kalirückstandshalde Sollstedt (Thüringen): Untersuchungen zur Ausbreitung der Haldenlösung im Rötkeis // *Grundwasser*. – 2006. – Vol. 11. – P. 99–110.
39. Geochemical tracing and hydrogeochemical modelling of water-rock interactions during salinization of alluvial groundwater (Upper Rhine Valley, France) / Y. Lucas, A.D. Schmitt, F. Chabaux, A. Clément, B. Fritz, Ph. Elsass, S. Durand // *Applied Geochemistry*. – 2010. – Vol. 25. – P. 1644–1663.
40. Червань А.Н., Романенко С.С. Пространственное отображение устойчивости почв к техногенному засолению в Солигорском горнопромышленном районе на основе почвенных комбинаций // *Почвоведение*. – 2019. – № 8. – С. 993–1003.
41. Головатый С.Е., Ковалевич З.С., Лукашенко Н.К. Влияние содержания натрия и хлора на урожайность яровых зерновых культур // *Почвоведение и агрохимия*. – 2010. – № 1. – P. 148–156.
42. Высоцкая Н.А., Пискун Е.В. Основные факторы неблагоприятного воздействия на окружающую среду деятельности калийного производства и способы ее защиты // *Горные науки и технологии*. – 2019. – № 4. – P. 172–180.
43. Gnatzmann H., Kowalewski O., Śpiwanowski P. Market structure and resilience: evidence from potash mine disasters // *American J. Agr. Econ.* – 2019. – Vol. 102. – № 3. – P. 911–933.
44. United Nations Environment Programme International Fertilizer Industry Association Environmental aspects of phosphate and potash mining. – Paris: UNEP, IFA, 2001. – 68 p.
45. Комаров Ю.А. Обоснование технологии высотного складирования пород-отходов при разработке калийных месторождений: дис. ... канд. техн. наук. – СПб, 2016. – 152 с.
46. Трофимов В.И. Геологическое обоснование сброса рассолов калийного производства в техногенные коллекторы надсолевого комплекса Верхнекамского месторождения: дис. ... канд. геолог.-минерал. наук. – Пермь, 2005. – 182 с.
47. Бачурин Б.А., Сметанников А.Ф., Хохрякова Е.С. Геохимическая трансформация отходов калийного производства в условиях гипергенеза // *Современные проблемы геохимии, геологии и поисков месторождений полезных ископаемых: сборник материалов конференции*. – Минск, Беларусь, 2017. – Ч. 2. – С. 54–57.
48. Проблемы освоения крупнейших калийных месторождений мира / Е.Н. Батурин, Е.А. Меньшикова, С.М. Блинов, Д.Ю. Наумов, П.А. Белкин // *Современные проблемы науки и образования*. – 2012. – № 6. URL: <https://science-education.ru/ru/article/view?id=7513> (дата обращения: 11.04.2023).
49. Способ изоляции солеотвалов на калийных рудниках: пат. Рос. Федерация № 2273735; заявл. 23.07.2004; опубл. 10.04.2006. – 5 с.
50. Способ подготовки камер для подземного складирования солей-отходов: пат. Рос. Федерация № 2166096; заявл. 05.01.1999; опубл. 27.04.2001. – 6 с.
51. Способ подземного складирования жидких отходов производств: пат. Рос. Федерация № 2128140; заявл. 15.01.1997; опубл. 27.03.1999. – 5 с.
52. Способ размещения отходов обогатительных фабрик калийных комбинатов: пат. Рос. Федерация № 2402682; заявл. 22.07.2009; опубл. 27.10.2010, Бюл. № 30. – 6 с.
53. Способ размещения солеотвала и шламохранилища на одной площадке: пат. Рос. Федерация № 2316651; заявл. 05.07.2006; опубл. 10.02.2008, Бюл. № 4. – 7 с.
54. Khodko E.M., Serookiy Yu.A. Integrated use of halite waste potash production. *The Science and Innovations // Resource Conservation*. – 2016. – Vol. 10. – P. 40–42.
55. Квиткин С.Ю., Трофимов В.И., Ковальская В.В. Об экологической эффективности и правовой возможности размещения в надсолевом комплексе пород Верхнекамского месторождения минерализованных вод // *Записки Горного института*. – 2017. – № 228. – С. 731–737.
56. Блинов С.М., Меньшикова Е.А. Использование отходов предприятий Пермского края // *Вестник Пермского университета. География. Геоэкология (Науки о земле)*. – 2019. – № 2. – С. 179–191.
57. Isotopic and hydrochemical studies of groundwater flow and salinity in the southern Rhine Graben / M. Baure, L. Eichinger, P. Elsass, W. Kloppmann, G. Wirsing // *International Journal of Earth Sciences*. – 2005. – Vol. 94. – P. 565–579.
58. Günther T., Rücker C. Boundless electrical resistivity tomography (BERT) v. 2.0 – Open Access Software for Advanced and Flexible Imaging // *Conference: Schlumberger Symposium – 100 years of electrical imaging*. – Paris, France, 2012. – P. 1–4.
59. Liemen F., Bernsdorf S., Meissner R. Recultivation of a potassium mining waste dump with municipal sewage sludge compost // *19th World Congress of Soil Science, Soil Solutions for a Changing World*. – Brisbane, Australia, 2010. – P. 59–61.
60. Schmeisky H., Podlacha G. Natural revegetation of saline waste dumps – drought tolerant specialists and halophytes // *Landscape and Urban Planning*. – 2000. – Vol. 2–4. – P. 159–163.
61. Lothar K., Rainer K., Siegfried T. Evaluation of an attempt to cultivate shrubs and trees on a heap of a potash mine // *Landscape and Urban Planning*. – 2000. – Vol. 2–4. – P. 109–112.

62. Копшталев В.П., Сланевский В.В., Дехтярев А.А. Рекультивация солеотвалов как способ защиты природных вод от засоления // Горный журнал. – 2016. – № 4. – С. 93–96.
63. Хайрулина Е.А., Кудряшова О.С., Новоселова Л.В. Проблемы рекультивации солеотвалов калийных предприятий // Горный журнал. – 2019. – № 5. – С. 83–88.
64. Zero liquid discharge of ultrahigh-salinity brines with temperature swing solvent extraction / C. Boo, I.H. Billinge, X. Chen, K.M. Shah, N.Y. Yip // Environmental Science and Technology. – 2020. – Vol. 4. – P. 9124–9131.
65. Tiezheng T., Menachem E. The global rise of zero liquid discharge for wastewater management: drivers, technologies, and future directions // Environmental Science and Technology. – 2016. – Vol. 50. – P. 6846–6855.
66. Способ переработки отходов калийного производства: пат. Рос. Федерация № 2497961; заявл. 02.10.2012; опубл. 10.11.2013, Бюл. № 31. – 7 с.
67. Способ извлечения благородных металлов: пат. Рос. Федерация № 2291907; заявл. 10.01.2006; опубл. 20.11.2007, Бюл. № 2. – 6 с.
68. Способ извлечения палладия, платины, серебра из отходов переработки калийно-магниевого руд: пат. Рос. Федерация № 2770546; заявл. 07.06.2021; опубл. 18.04.2022, Бюл. № 11. – 11 с.
69. Способ извлечения благородных металлов: пат. Рос. Федерация № 2386710; заявл. 29.09.2008; опубл. 20.04.2010, Бюл. № 11. – 6 с.
70. Способ сорбционного извлечения благородных металлов: пат. Рос. Федерация № 2394109; заявл. 11.01.2009; опубл. 10.07.2010, Бюл. № 19. – 6 с.
71. Способ получения коллективного концентрата для извлечения благородных металлов: пат. Рос. Федерация № 2284221; заявл. 10.01.2006; опубл. 27.09.2006, Бюл. № 27. – 6 с.
72. Способ получения коллективного концентрата: пат. Рос. Федерация № 2385772; заявл. 29.09.2008; опубл. 10.04.2010, Бюл. № 10. – 6 с.
73. Способ получения коллективного концентрата: пат. Рос. Федерация № 2530923; заявл. 13.05.2013; опубл. 20.10.2014, Бюл. № 29. – 7 с.
74. Способ получения удобрений из отходов калийного производства: пат. Рос. Федерация № 2281929; заявл. 24.02.2005; опубл. 20.08.2006, Бюл. № 23. – 5 с.
75. Способ извлечения золота из рассолов калийного производства: пат. Рос. Федерация № 2137854; заявл. 15.06.1998; опубл. 20.09.1999. – 5 с.
76. Способ получения золота на калийном месторождении: пат. Рос. Федерация № 2170352; заявл. 29.11.1999; опубл. 10.07.2001. – 4 с.
77. Umweltfreundliche entsorgung für salzwasser aus der kalisalzproduktion mit sprühverdunstung und aerosolbarriere: pat. Germany № DE 102007033080; 10.2007; 10.01.2009. – 16 p.
78. Высоцкий Э.А., Демидович Л.А., Клементьев В.П. Проблемы рационального использования Старобинского месторождения калийных солей и охраны окружающей среды // Вестник Белорусского университета. – 1993. – № 1. – С. 70–72.
79. Кичаева Н.Б., Тетяникова А.Г. Состояние обращения с отходами производства в Минской области // Экологический вестник. – 2015. – № 3. – С. 122–129.
80. Разумовский Н.П., Соболев Д.Т. Галитовые отходы в рационах для крупного рогатого скота // Научно-практический журнал для руководителей и специалистов АПК. Животноводство России. Корма. – 2019. – № 12. – С. 55–58.

Информация об авторах

Анна Александровна Перевошикова, младший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории биогеохимии техногенных ландшафтов Естественного института Пермского государственного национального исследовательского университета, Россия, 614990, г. Пермь, ул. Генкеля, 4; аспирант Пермского национального исследовательского политехнического университета, Россия, 614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29. aaperevoshchikova@yandex.ru; <https://orcid.org/0000-0003-1769-7740>

Роман Дмитриевич Перевошиков, ведущий инженер научно-исследовательской лаборатории экологической геологии Естественного института Пермского государственного национального исследовательского университета, Россия, 614990, г. Пермь, ул. Генкеля, 4. rperevoshnikov@bk.ru; <https://orcid.org/0000-0001-6451-8202>

Елизавета Евгеньевна Малышкина, инженер-исследователь научно-исследовательской лаборатории биогеохимии техногенных ландшафтов Естественного института Пермского государственного национального исследовательского университета, Россия, 614990, г. Пермь, ул. Генкеля, 4. thelionofcintra@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0002-7251-7637>

Наталья Васильевна Митракова, старший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории биогеохимии техногенных ландшафтов Естественного института Пермского государственного национального исследовательского университета, Россия, 614990, г. Пермь, ул. Генкеля, 4. mitrakovanatalya@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-5571-7725>

Поступила в редакцию: 11.09.2023

Поступила после рецензирования: 25.09.2023

Принята к публикации: 14.10.2023

REFERENCES

1. Segui P., Safhi A.e.M., Amrani M., Benzaazoua M. Mining wastes as road construction material: a review. *Minerals*, 2023, vol. 13, no. 1, pp. 1–18.
2. Bech J., Bini C., Pashkevich M.A. *Assessment, restoration and reclamation of mining influenced soils*. London, Academic Press, 2017. 497 p.
3. Chalov S.R., Shkolnyi D.I., Promakhova E.V., Leman V.N., Romanchenko A.O. Formation of the sediment yield in areas of mining of placer deposits. *Geography and Natural Resources*, 2015, vol. 36, no. 2, pp. 124–131.
4. Lazăr M., Nyari I.-M., Faur F. Methodology for assessing the environmental risk due to mining waste dumps sliding-case study of Jiu Valley. *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*, 2015, vol. 10, no. 3, pp. 223–234.
5. Mitrakova N.V., Khayrulina E.A., Blinov S.M., Perevoshchikova A.A. Efficiency of acid sulphate soils reclamation in coal mining areas. *Journal of Mining Institute*, 2023, vol. 260, pp. 266–278.
6. Ushakova E., Perevoshchikova A., Menshikova E., Khayrulina E., Perevoshchikov R., Belkin P. Environmental aspects of potash mining: a case study of the Verkhnekamskoe Potash Deposit. *Mining*, 2023, vol. 3, pp. 176–204.
7. Ministère de l'Ecologie, de l'Energie, du Développement Durable et de la Mer, Tour Sequoia, 92055 La Defense Cedex (France) (2009). *Reference Document on Best Available Techniques for Management of Tailings and Waste-Rock in Mining Activities*. France, January 2009. 557 p.
8. Srivastava R.R., Rajak D.K., Ilyas S., Kim H., Pathak P. Challenges, regulations, and case studies on sustainable management of industrial waste. *Minerals*, 2023, vol. 13, no. 51, pp. 1–30.
9. El Haggag S. *Sustainable Industrial design and waste management: cradle-to-cradle for sustainable development*. San Diego, CA, USA, Academic Press, 2010. 420 p.
10. Soloviev V.A., Aptukov V.N., Chernopazov D.S., Sekuntsov A.I., Rusakov M.I., Tarasov V.V. Pestrikova V.S. Aspects of improving the mining efficiency of the Verkhnekamskoe Potash Deposit. Novosibirsk, Nauka Publ., 2019. 182 p. (In Russ.)
11. Mineral commodity summaries. *National minerals information center. Statistics and information on the worldwide supply of, demand for, and flow of the mineral commodity potash*. USA, 2022. Available at: <https://www.usgs.gov/centers/national-minerals-information-center/potash-statistics-and-information> (accessed 3 February 2023).
12. Lanzerstorfer C. Potential of industrial de-dusting residues as a source of potassium for fertilizer production – a mini review. *Resources, Conservation and Recycling*, 2019, vol. 143, pp. 68–76.
13. Belkin P.A. *Transformation of chemical composition of ground waters in the area affected by potash mining waste disposal sites*. Cand. Diss. Moscow, 2019. 117 p. (In Russ.)
14. Bachurin B.A., Baboshko A.Yu. Ecological and geochemical characteristics of potash production waste. *Gorny Zhurnal*, 2008, vol. 10, pp. 88–91. (In Russ.)
15. Beltyukov G.V. The main sources of pollution of groundwater and surface water on the territory of the Verkhnekamskoe potassium salt deposit. *Bulletin of the Perm University. Ecology*, 1996, vol. 4, pp. 128–140.
16. Liu Y., Lekhov A.V. Modeling changes in permeability characteristics of gypsified rocks accompanying brine flow. *Water Resources*, 2013, vol. 40, no. 7, pp. 776–782.
17. Kolpashnikov G.A., Klementiev V.P., Eremenko Yu.P. Salinization of rocks and ground waters by solid wastes from Soligorsk plants potash production. *Report in Proceedings of the Academy of Sciences of BSSR*, 1979, no. 5, pp. 443–446. (In Russ.)
18. Arle J., Wagner F. Effect of anthropogenic salinisation on the ecological status of macroinvertebrate assemblages in the Werra River (Thuringia, Germany). *Hydrobiologia*, 2013, vol. 701, pp. 129–148.
19. Luo J., Diersch H.J., Monninkhoff L. 3D modeling of saline groundwater flow and transport in a flooded salt mine in Stassfurt, Germany. *Mine Water and the Environment*, 2012, vol. 31, pp. 104–111.
20. Rauche A.M., Fulda D., Schwalm V. Tailings and disposal brine reduction – design criteria for potash production in the 21st century. *Tailings and mine waste 8th International conference*. Fort Collins, Colorado, USA, 2001. pp. 85–94.
21. Khomich V.S., Zhumar P.V., Korobeinikov B.I., Tishchikov G.M. Degradation of the natural environment in the areas affected by potash production. *Natural Environment of Belarus*, 2002, pp. 332–347.
22. Tallin J.E., Pufahl D.E., Barbour S.L. Waste management schemes of potash mines in Saskatchewan. *Canadian Journal of Civil Engineering*, 1990, vol. 17, no. 4, pp. 528–542.
23. Giovanetti R.A. A long term plan for the processing of the waste piles in French potash mines. *Mine Planning and Equipment Selection. Proceedings of the 7th International symposium*. Calgary, Canada, 1998. pp. 673–676.
24. *Information and Technical Handbook on Best Available Techniques. ITH 17-2021. Disposal of production and consumption waste. Waste disposal*. Moscow, NDT Office, 2021. 161 p. (In Russ.)
25. *State annual report. On the condition and protection of the environment of Perm Krai in 2022*. Perm, Ministry of Natural Resources Forestry and Environment of Perm Krai Publ., 2023. 234 p. (In Russ.)
26. *State annual report. On the condition and protection of the environment of Perm Krai in 2021*. Perm, Ministry of Natural Resources Forestry and Environment of Perm Krai Publ., 2022. 295 p. (In Russ.)
27. *Official website of Uralkali. Section Ecology*. (In Russ.) Available at: <https://www.uralkali.com/ru/sustainability/environment> (accessed 2 August 2023).
28. Bilibio C., Schellert C., Retz S., Hensel O., Schmeisky H., Uteau D., Peth S. Water balance assessment of different substrates on potash tailings piles using non-weighable lysimeters. *Journal of Environmental Management*, 2017, vol. 196, pp. 633–643.
29. Lydia K. Roesel effects of less impermeable sealings for mine piles. *Ecological Engineering*, 2022, vol. 176, pp. 1–6.
30. Cañedo-Argüelles M., Brucet S., Carrasco S., Flor-Arnau N., Ordeix M., Ponsá S., Coring E. Effects of potash mining on river ecosystems: an experimental study. *Environmental Pollution*, 2017, vol. 224, pp. 759–770.
31. Vendrell-Puigmitja L., Llenas L., Proia L., Ponsa S., Espinosa C., Morin S., Abril M. Effects of an hypersaline effluent from an abandoned potash mine on freshwater biofilm and diatom communities. *Aquatic Toxicology*, 2021, vol. 230, pp. 1–10.
32. Sommer V., Karsten U., Glaser K. Halophilic algal communities in biological soil crusts isolated from potash tailings pile areas. *Frontiers in Ecology and Evolution*, 2020, vol. 8, no. 46, pp. 1–16.

33. Eremchenko O.Z., Chetina O.A., Kusakina M.G., Shestakov I.E. *Technogenic superficial formations of zone of salt slag-heap and adaptation to them of plants*. Perm, Perm State University Publ., 2013. 148 p. (In Russ.)
34. Shishkonakova E.A. Anthropogenic vegetation in the area of the enterprise «Uralkaliy» (Perm region, Russia). *Sotsialno-ekologicheskie Tekhnologii*, 2017, no. 3, pp. 65–79. (In Russ.)
35. Borzakovsky B.A., Aptukov V.N., Volegov, S.V. Geomechanical assessment of karst sinkhole formation on salt tailings piles. *Mining Information and Analytical Bulletin*, 2016, no. 10, pp. 157–166. (In Russ.)
36. Gorostiza S. Potash extraction and historical environmental conflict in the Bages region (Spain). *Investigaciones Geográficas*, 2014, vol. 61, pp. 5–16.
37. Schulz C.-J., Cañedo-Argüelles M. Lost in translation: the German literature on freshwater salinization. *Philosophical Transactions of the Royal Society*, 2019, vol. 374, pp. 1–11.
38. Siefert, B., Büchel, G., Lebküchner-Neugebauer, J. Potash mining waste pile Sollstedt (Thuringia): investigations of the spreading of waste solutes in the Roethian Karst. *Grundwasser*, 2006, vol. 11, no. 2, pp. 99–110. (In Germ.). DOI: 10.1007/s00767-006-0131-1
39. Lucas Y., Schmitt A.D., Chabaux F., Clement A., Fritz B., Elsass Ph. et al. Geochemical tracing and hydrogeochemical modelling of water-rock interactions during salinization of alluvial groundwater (Upper Rhine Valley, France). *Applied Geochemistry*, 2010, vol. 25, no. 11, pp. 1644–1663.
40. Chervan A.N., Romanenko S.S. Spatial mapping of soil resistance to technogenic salinization in Soligorsk mining district based on soil combinations. *Soil Science*, 2019, no. 8, pp. 993–1003. (In Russ.)
41. Golovaty S.E., Kovalevich Z.S., Lukashenko N.K. Effect of sodium and chlorine content in soil on summer grain crops productivity. *Soil Science and Agrochemistry*, 2010, no. 1, pp. 148–156. (In Russ.)
42. Vysotskaya N.A., Piskun E.V. The main factors of adverse environmental impact of potash production and methods of environmental protection. *Mining Science and Technology (Russia)*, 2019, no. 4, pp. 172–180. (In Russ.)
43. Gnutzmann H., Kowalewski O., Śpiewanowski P. Market structure and resilience: evidence from potash mine disasters. *American J. Agr. Econ.*, 2019, vol. 102, no. 3, pp. 911–933.
44. United Nations Environment Programme International Fertilizer Industry Association *Environmental aspects of phosphate and potash mining*. Paris, UNEP, IFA, December, 2001. 68 p.
45. Komarov Y.A. *Justification of high stockpiling of waste rock during potash deposit mining*. Cand. Diss. St. Petersburg, 2016. 152 p. (In Russ.)
46. Trofimov V.I. *Geological substantiation of potash production brine discharge into man-made reservoirs of the suprasalt complex of the Verkhnekamskoe deposit*. Cand. Diss. Perm, 2005. 182 p. (In Russ.)
47. Bachurin B.A., Smetannikov A.F., Khokhryakova E.S. Geochemical transformation of wastes of potash production in conditions of hypergenesis. *Modern problems of geochemistry, geology and prospecting for mineral deposits. Collection of conference materials*. Minsk, Belarus, 2017. P. 2, pp. 54–57. (In Russ.)
48. Baturin E.N., Menshikova E.A., Blinov S.M., Naumov D.Yu., Belkin P.A. Challenges of developing the world's largest potash deposits. *Modern Problems of Science and Education. Surgery*, 2012, no. 6. (In Russ.) Available at: <https://science-education.ru/ru/article/view?id=7513> (accessed 11 April 2023).
49. Belkin V.V., Platygin V.I., Kuznetsov N.V. *Method of isolating salt dumps at potash mines*. Patent RF, no. 2273735, 2006. (In Russ.)
50. Nesterov M.P., Borzakovskiy B.A., Kondrashev P.I., Papulov L.M., Marakov V.E. *Method of preparation of chambers for underground storage of salt and sludge wastes*. Patent RF, no. 2166096, 2001. (In Russ.)
51. Nikiforov V.N., Kuznetsov Yu.S., Ignatev V.N., Idrisov A.Z., Nurbaev B.A., Shulgina N.Yu. *Method of underground storage of liquid industrial wastes*. Patent RF, no. 2128140, 1999. (In Russ.)
52. Borzakovskiy B.A., Grinberg A.YA., Panteleev B.I., Sabirov R.Kh., Chernyshov V.Yu., Shilov A.V. *Method of disposal of waste from potash processing plants*. Patent RF, no. 2402682, 2010. (In Russ.)
53. Borzakovskiy B.A., Konshin A.A., Nakonechny C.C., Timakov V.M., Kololeev N.V., Panteleev B.I., Sabirov Z.Kh. *Method of location of salt dump and sludge storage on one site*. Patent RF, no. 2316651, 2008. (In Russ.)
54. Khodko E.M., Serookiy Yu.A. Integrated use of halite waste potash production. *The Science and Innovations. Resource Conservation*, 2016, vol. 10, pp. 40–42.
55. Kvitkin S.Y., Trofimov V.I., Kovalskaya V.V. Environmental efficiency and legal possibility of mineralized water dispose in the suprasalt sequence of the Verkhnekamskoe deposit. *Journal of Mining Institute*, 2017, vol. 228, pp. 731–737. (In Russ.)
56. Blinov S.M., Menshikova E.A. Utilisation of industrial wastes in Perm Region. *Bulletin of Perm University. Geology. Geoecology (Earth Science)*, 2019, no. 2, pp. 179–191. (In Russ.)
57. Baure M., Eichinger L., Elsass P., Kloppmann W., Wirsing G. Isotopic and hydrochemical studies of groundwater flow and salinity in the southern Rhine Graden. *International Journal of Earth Sciences*, 2005, vol. 94, pp. 565–579.
58. Günther T., Rücker C. Boundless electrical resistivity tomography (BERT) v. 2.0 – Open Access Software for Advanced and Flexible Imaging. *Conference: Schlumberger Symposium – 100 years of electrical imaging*. Paris, France, 2012. pp. 1–4.
59. Liemen F., Bernsdorf S., Meissner R. Recultivation of a potassium mining waste dump with municipal sewage sludge compost. *19th World Congress of Soil Science, Soil Solutions for a Changing World*. Brisbane, Australia, 2010. pp. 59–61.
60. Schmeisky H., Podlacha G. Natural revegetation of saline waste dumps – drought tolerant specialists and halophytes. *Landscape and Urban Planning*, 2000, vol. 2–4, pp. 159–163.
61. Lothar K., Rainer K., Siegfried T. Evaluation of an attempt to cultivate shrubs and trees on a heap of a potash mine. *Landscape and Urban Planning*, 2000, vol. 2–4, pp. 109–112.
62. Kopshtalev V.P., Slanevskiy V.V., Dekhtyarev A.A. Recultivation of salt tails piles as a method to protect natural waters from salinization. *Gorny Zhurnal*, 2016, no. 4, pp. 93–96. (In Russ.)
63. Khayrulina, E.A., Kudryashova, O.S., Novoselova L.V. Problems of potash tailings pile remediation. *Gorny Zhurnal*, 2019, no. 5, pp. 83–88. (In Russ.)

64. Boo C., Billinge I.H., Chen X., Shah K.M., Yip N.Y. Zero liquid discharge of ultrahigh-salinity brines with temperature swing solvent extraction. *Environmental Science and Technology*, 2020, vol. 4, pp. 9124–9131.
65. Tiezheng T., Menachem E. The global rise of zero liquid discharge for wastewater management: drivers, technologies, and future directions. *Environmental Science and Technology*, 2016, vol. 50, pp. 6846–6855.
66. Smetannikov A.F., Onosov D.V., Sinegribov V.A., Kosolapova A.I., Novikov P.Yu., Semenov A.A. *Method of potash production waste recycling*. Patent RF, no. 2497961, 2013. (In Russ.)
67. Sinegribov V.A., Yudina T.B., Smetannikov A.F., Krasnoshteyn A.E. *Method of extraction of noble metals*. Patent RF, no. 2291907, 2007. (In Russ.)
68. Smetannikov A.F., Onosov D.V., Onosova E.F. *Method of extraction of palladium, platinum, silver from potassium-magnesium ore processing wastes*. Patent RF, no. 2770546, 2022. (In Russ.)
69. Sinegribov V.A., Smetannikov A.F., Yudina T.B., Novikov P.Yu., Logvinenko I.A., Krasnoshteyn A.E. *Method of extraction of noble metals*. Patent RF, no. 2386710, 2010. (In Russ.)
70. Logvinenko I.A., Vlasova T.V., Sinegribov V.A., Smetannikov A.F., Krasnoshteyn A.E. *Method of sorption extraction of noble metals*. Patent RF, no. 2394109, 2010. (In Russ.)
71. Smetannikov A.F., Onosov D.V., Krasnoshteyn A.E. *Method of production of collective concentrate for extraction of noble metals*. Patent RF, no. 2284221, 2006. (In Russ.)
72. Smetannikov A.F., Onosov D.V., Chistyakov A.A., Sinegribov V.A., Novikov P.Yu., Krasnoshteyn A.E. *Method of collective concentrate production*. Patent RF, no. 2385772, 2010. (In Russ.)
73. Smetannikov A.F., Onosov D.V., Sinegribov V.A., Novikov P.Yu., Semenov A.A. *Method of collective concentrate production*. Patent RF, no. 2530923, 2014. (In Russ.)
74. Platygin V.I., Bruev N.I., Shumakher A.I., Kuznetsov N.V., Belkin V.V., Alzhev I.A. *Method of production of fertilisers from potash production waste*. Patent RF, no. 2281929, 2006. (In Russ.)
75. Belkin V.V., Nikolaev A.S., Papulov L.M. *Method of gold extraction from potash brines*. Patent RF, no. 2137854, 1999. (In Russ.)
76. Belkin V.V., Nikolaev A.S. *Method of gold production at the potash deposit*. Patent RF, no. 2170352, 2001. (In Russ.)
77. Reinhardt T. *Environmentally friendly disposal of salt water from potassium salt production with spray evaporation and aerosol barrier*. Patent FRG, no. DE 102007033080, 2009. (In Germ.)
78. Vysotsky E.A., Demidovich L.A., Klementiev V.P. Problems of rational use of the Starobinskoye Deposit and environmental protection. *Bulletin of Belarusian University*, 1993, no. 1, pp. 70–72. (In Russ.)
79. Kichaeva N.B., Tsetsiannikova A.G. The analysis of generation, utilisation and deposition of wastes in the Republic of Belarus. *Ekologicheskii Vestnik*, 2015, no. 3, pp. 122–129. (In Russ.)
80. Razumovsky N.P., Sobolev D.T. Halite waste in cattle diets. *Scientific and practical journal for managers and specialists of agro-industrial complex. Livestock breeding in Russia. Feeds*, 2019, no. 12, pp. 55–58. (In Russ.)

Information about the authors

Anna A. Perevoshchikova, Researcher, Perm State National Research University, 4, Genkel street, Perm, 614990, Russian Federation; Postgraduate Student, Perm National Research Polytechnic University, 29, Komso-molsky avenue, Perm, 614990, Russian Federation. aaperevoshchikova@yandex.ru; <https://orcid.org/0000-0003-1769-7740>

Roman D. Perevoshchikov, Lead Engineer, Perm State National Research University, 4, Genkel street, Perm, 614990, Russian Federation. rperevoshchikov@bk.ru; <https://orcid.org/0000-0001-6451-8202>

Elizaveta E. Malyshkina, Engineer, Perm State National Research University, 4, Genkel street, Perm, 614990, Russian Federation. thelionofcintra@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0002-7251-7637>.

Natalya V. Mitrakova, Cand. Sc., Senior Researcher, Perm State National Research University, 4, Genkel street, Perm, 614990, Russian Federation. mitrakovanatalya@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-5571-7725>

Received: 11.09.2023

Revised: 25.09.2023

Accepted: 14.10.2023

УДК 665.613+617:547.83
DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4296
Шифр специальности ВАК РФ 02.00.13

Изучение состава высокомолекулярных асфальтенов битуминозных нефтей с использованием реакции окисления, катализируемой ионами рутения

Т.В. Чешкова, Д.В. Остапенко, Е.Ю. Коваленко[✉], Т.А. Сагаченко, Р.С. Мин

Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, г. Томск

[✉]kovalenko@ipc.tsc.ru

Аннотация. *Актуальность* работы обусловлена необходимостью расширения объема данных о составе и строении асфальтеновых компонентов тяжелых нефтей, которые имеют значение для создания новых и модернизации существующих технологий переработки нетрадиционного углеводородного сырья. *Цель:* изучить структурные фрагменты в составе макромолекул асфальтенов битуминозных нефтей Ашальчинского, Усинского и Нурлатского месторождений с использованием реакции окисления, катализируемой ионами рутения. *Объект:* фракции высокомолекулярных асфальтенов, составляющих основную массу асфальтеновых компонентов ашальчинской, усинской и нурлатской нефтей (94,1; 92,1 и 95,0 отн. %). *Методы:* элементный анализ, криоскопия в бензоле, селективная химическая деструкция связей $C_{ар}-C$ с использованием реакции окисления, катализируемой ионами рутения, хроматомасс-спектрометрия. *Результаты.* Установлено, что в структуре высокомолекулярных асфальтенов битуминозных нефтей Ашальчинского, Усинского и Нурлатского месторождений присутствуют фрагменты, связанные с ядром их молекул через мостики $C_{ар}-C$, и соединения, захваченные в полые ячейки макромолекулярных образований асфальтенов в процессе крекинга керогена. Из анализа продуктов окисления следует, что ковалентно связанные фрагменты представлены н-алканами состава C_8-C_{32} , алканами разветвленного строения (2-метилалканами состава C_9-C_{30} и изопреноидами состава C_{15}, C_{19}, C_{20}), $C_{22}-C_{24}$ хейлантами, $C_{27}, C_{29}-C_{33}$ гопами и длинноцепочечными алкильными мостиками (C_9-C_{30}), соединяющими ароматические блоки. Большую часть фрагментов, связанных мостиками $C_{ар}-C$, составляют алканы линейного строения парафиновые цепи. Среди окклюдированных соединений идентифицированы типичные биологические маркеры – н-алканы и гопаы.

Ключевые слова: высокомолекулярные асфальтены; окисление, катализируемое ионами рутения; ковалентно связанные структурные фрагменты; окклюдированные соединения; состав

Благодарности: Авторы выражают благодарность кандидату химических наук, старшему научному сотруднику лаборатории природных превращений нефти Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук Петру Борисовичу Кадычагову за регистрацию хроматомасс-спектров.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР 121031200185-6).

Для цитирования: Изучение состава высокомолекулярных асфальтенов битуминозных нефтей с использованием реакции окисления, катализируемой ионами рутения / Т.В. Чешкова, Д.В. Остапенко, Е.Ю. Коваленко, Т.А. Сагаченко, Р.С. Мин // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 1. – С. 36–45. DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4296

UDC 665.613+617:547.83
DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4296

Study of the composition of high molecular asphaltenes of bituminous oils using ruthenium ion-catalyzed oxidation reaction

T.V. Cheshkova, D.V. Ostapenko, E.Yu. Kovalenko✉, T.A. Sagachenko, R.S. Min

Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russian Federation

✉kovalenko@ipc.tsc.ru

Abstract. Relevance. Conditioned by the need to expand the amount of data on composition and structure of the asphaltene constituents of heavy oils. The data are important for creation of new and modernization of existing technologies for processing unconventional hydrocarbon raw materials. **Aim.** To study the composition of structural fragments in macromolecules of asphaltenes of bituminous oils from the Ashalchinskoe, Usinskoe, and Nurlatskoe oilfields using the ruthenium ion-catalyzed oxidation. **Object.** Fractions of high-molecular asphaltenes, which make up the bulk of the asphaltene constituents of the Ashalchinskoe, Usinskoe, and Nurlatskoe oils (94.1; 92.1 and 95.0 rel. %). **Methods.** Elemental analysis, cryoscopy in benzene, selective chemical destruction of C_{ar}–C bonds using a ruthenium ion-catalyzed oxidation, gas chromatography–mass spectrometry. **Results.** It has been established that the structure of high-molecular asphaltenes of bituminous oils from the Ashalchinskoe, Usinskoe, and Nurlatskoe oilfields contains fragments bound to the core of their molecules through C_{ar}–C bridges and compounds trapped in the hollow cells of macromolecular entities of asphaltenes during kerogen cracking. It follows from the analysis of the oxidation products that the covalently bonded fragments are represented by C₈–C₃₂ n-alkanes, branched C₉–C₃₀ alkanes (2-methylalkanes and C₁₅, C₁₉, C₂₀ isoprenoids), C₂₂–C₂₄ cheilanthanes, C₂₇, C₂₉–C₃₃ hopanes and long chain alkyl bridges (C₉–C₃₀) connecting aromatic blocks. Most of the fragments linked by C_{ar}–C bridges are linear alkanes. Typical biological markers, i. e. n-alkanes and hopanes were identified among the occluded compounds.

Keywords: high-molecular asphaltenes; ruthenium ion-catalyzed oxidation; covalently bound structural fragments; occluded compounds; composition

Acknowledgements: The authors express their gratitude to Petr B. Kadychagov, Cand. Sc., senior researcher of the Laboratory of Natural Oil Transformations of Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, for GC/MS spectra registration.

This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Registration Number of RTD Project 121031200185-6).

For citation: Cheshkova T.V., Ostapenko D.V., Kovalenko E.Yu., Sagachenko T.A., Min R.S. Study of the composition of high molecular asphaltenes of bituminous oils using ruthenium ion-catalyzed oxidation reaction. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 1, pp. 36–45. DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4296

Введение

Данная работа является продолжением исследований по характеристике асфальтеновых компонентов нефтяных дисперсных систем, результаты которых имеют важное значение для решения фундаментальных и прикладных проблем нефтехимии, связанных с генезисом нефтей, их добычей, транспортировкой и переработкой [1–4]. В статье приведены данные о строении асфальтенов, полученные с использованием реакции окисления, катализируемой ионами рутения (reaction the ruthenium ion-catalyzed oxidation – *RICO*). В основе реакции лежит селективное окисление атомов углерода ароматических циклов до двуокиси углерода и/или карбоксильных групп без разрушения алифатических и нафтеновых структурных фрагментов асфальтеновых молекул. Анализ образующихся про-

дуктов окисления позволяет получить информацию о наличии и составе алкильных цепей, ковалентно связанных в структуре асфальтенов с ароматическим ядром их молекул; о наличии и длине полиметиленовых мостиков, соединяющих ароматические блоки в макромолекулах асфальтенов, о характере конденсации ароматических колец [5–10]. Также в результате реакции селективного окисления ароматического углерода может быть получена информация о составе соединений, окклюдированных макромолекулами асфальтенов на ранних стадиях формирования нефтяных систем [11, 12].

Ранее метод *RICO* был использован для характеристики высокомолекулярных асфальтенов легкой нефти Крапивинского месторождения [12], составляющих основную массу ее асфальтеновых компонентов. Было показано, что ковалентно свя-

занные фрагменты в составе макромолекул асфальтенов крапивинской нефти представлены н-алканами, ароматическими структурами бифенильного типа и нафталинами, расположенными в периферийной части асфальтеновых молекул, а соединения, захваченные в полые ячейки макромолекулярных образований асфальтенов, – н-алканами, стеранами и терпанами.

В предлагаемой работе метод *RICO* использован для характеристики высокомолекулярных асфальтенов тяжелых нефтей. Интерес к таким исследованиям обусловлен тем, что в общем объеме добываемого и перерабатываемого углеводородного сырья доля нефтей, богатых асфальтеновыми компонентами, неуклонно растет. Получение информации об особенностях строения асфальтенов нетрадиционных нефтей имеет значение для развития представлений о химической природе асфальтеновых веществ нефтяных дисперсных систем и разработки технических решений переработки тяжелого углеводородного сырья.

Экспериментальная часть

Объекты исследования – высокомолекулярные асфальтены нефтей Ашальчинского (I), Усинского (II) и Нурлатского (III) месторождений, отобранных из пермской (I), пермо-карбоновой (II) и девонской (III) залежей палеозойского комплекса Волго-Уральской (I, III) и Тимано-Печорской (II) нефтегазоносных провинций. Данные нефти относятся к классу битуминозных ($\rho=978,0$; 971,5 и 964,0 кг/м³), высокосернистых ($S=3,89$; 1,98 и 4,70 % мас.) и характеризуются высоким содержанием асфальтенов (6,40; 7,60 и 11,09 % мас.).

Подготовка образцов к анализу включала стадии выделения асфальтенов (А) из нефтей осаждением 40-кратным количеством петролейного эфира с температурой кипения 40–70 °С и их последующее экстракционное фракционирование на высоко- и низкомолекулярные компоненты горячим ацетоном [13, 14].

Разрушение связей $C_{ар}-C$ в образцах высокомолекулярных асфальтенов осуществляли по методике [15], согласно которой к навеске асфальтенов (0,3 г), растворенной в смеси четыреххлористого углерода (30 мл) и ацетонитрила (20 мл), добавляют воду (20 мл), метапериодат натрия (3,4 г) и хлорид Ru (III) (10 мг) и перемешивают на магнитной мешалке в течение 24 часов при комнатной температуре. По окончании реакции смесь органической и водной фаз разделяют на делительной воронке. Водную фазу исчерпывающе экстрагируют четыреххлористым углеродом. Экстракт объединяют с органической фазой, полученный раствор промывают водой, осушают сульфатом натрия, растворитель отгоняют. Полученный концентрат органиче-

ских соединений метилируют избытком раствора $BF_3/MeOH$ (12 %).

Анализ продуктов окислительной деструкции осуществляли методом хроматомасс-спектрометрии (ГХ-МС) на магнитном хроматомасс-спектрометре DFS фирмы Thermo Scientific. Условия получения спектров, их обработки и подходы к идентификации соединений приведены в работе [14].

Результаты и их обсуждение

Как следует из данных, приведенных в таблице, относительное содержание высокомолекулярных асфальтенов в составе асфальтеновых компонентов ашальчинской, усинской и нурлатской нефтей составляет 94,1; 92,1 и 95,0 % соответственно. При сопоставимых значениях относительного содержания в составе исходных асфальтенов исследуемые образцы различаются по молекулярной массе, содержанию гетероатомов и степени водородной насыщенности молекул. Так, высокомолекулярные асфальтены нефти I (AI) характеризуются самым высоким значением измеренной средней молекулярной массы, а высокомолекулярные асфальтены нефти III (AIII) – самым низким значением средней молекулярной массы, самым высоким содержанием серы и повышенной степенью водородной насыщенности. Высокомолекулярные асфальтены нефти II (AII) по значению средней молекулярной массы занимают промежуточное положение, но характеризуются самым высоким содержанием кислорода. Различия в физико-химических характеристиках исследуемых образцов могут быть связаны с химической природой исходных нефтей, которая в значительной степени определяет состав и структуру их асфальтеновых агломератов [4, 11].

Согласно данным ГХ-МС анализа, в составе продуктов *RICO* всех образцов высокомолекулярных асфальтенов присутствуют окисленные и неокисленные соединения. Основными представителями окисленных соединений являются монокарбоновые алкановые кислоты нормального и разветвленного строения, α,ω -дикарбоновые кислоты и нафтеновые кислоты, идентифицированные в форме их метиловых эфиров (m/z 74, 88, 98 и 191 соответственно). Образование монокарбоновых кислот указывает на наличие в структуре исследуемых асфальтенов боковых парафиновых цепей, непосредственно присоединенных к бензольному кольцу. Из рис. 1, на котором приведены масс-хроматограммы по селективным ионам m/z 74+88+98+191 окисленных соединений AI, AII и AIII, следует, что большую часть идентифицированных кислот составляют линейно построенные жирные кислоты состава C_8-C_{32} . Эти данные позволяют сделать вывод, что алкильные цепи нормального строения являются основными структур-

ными фрагментами молекул высокомолекулярных асфальтенов битуминозных нефтей, связанными в их структуре мостиками $C_{ар}-C$. В качестве таких фрагментов выступают боковые цепи с числом атомов углерода от 9 до 30 в AI и AII и от 8 до 32 в AIII. Однако при сходстве качественного состава н-алкановых кислот исследуемые образцы различаются по их молекулярно-массовому распределению. Так, особенностью образца AII является сдвиг молекулярно-массового распределения идентифицированных соединений в область низкомолекулярных гомологов состава C_8-C_{15} .

Следует отметить, что среди н-алкановых кислот доминируют стеариновая (C_{16}) и пальмитиновая

(C_{18}) кислоты. Их высокое содержание может быть связано с тем, что часть этих кислот присутствует в составе соединений, окклюзированных асфальтенами. В процессе селективного окисления сложная структура асфальтеновых макромолекул разрушается и закупоренные в ней кислоты высвобождаются [16, 17].

Присутствие в смеси жирных кислот соединений разветвленного строения указывает на то, что в макроструктуре исследуемых высокомолекулярных асфальтенов AI–AIII, наряду с н-алкильными фрагментами, непосредственно связаны с ароматическим ядром 2-метилалканы состава C_9-C_{30} и изопреноидные алканы состава C_{15} , C_{19} и C_{20} (рис. 2).

Таблица. Характеристика высокомолекулярных асфальтенов битуминозных нефтей

Table. Characteristics of high-molecular asphaltenes of bituminous oils

Образец Sample	Содержание в нефти, % мас. Content in oils, wt %	Средняя молекулярная масса, а.е.м. Average molecular mass, amu	Содержание, % мас. Content, wt %					H/C _{at}
			C	H	N	S	O	
AI	6,02	1700	80,17	7,68	1,56	5,38	5,21	1,15
AII	7,00	1500	78,92	6,86	1,14	3,42	9,66	1,04
AIII	10,54	1247	79,69	7,82	1,68	7,45	3,36	1,18

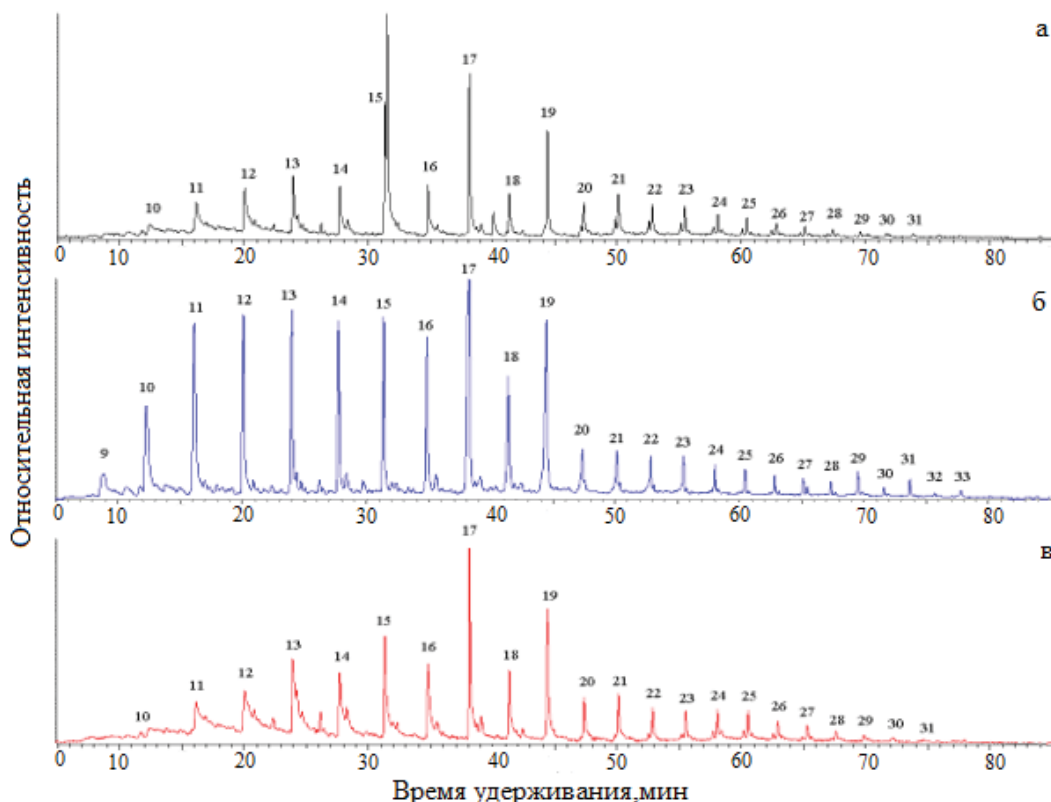


Рис. 1. Масс-хроматограммы по селективным ионам m/z 74+88+98+191 продуктов RICO высокомолекулярных асфальтенов битуминозных нефтей I (а), II (б) и III (в); 9–33 – метиловые эфиры монокарбоновых кислот (цифры – количество атомов углерода)

Fig.1. GC-MS chromatograms for selective ions at m/z 74+88+98+191 of RICO products of high molecular asphaltenes of bituminous oils I (a), II (б) and III (в); methyl esters of monocarboxylic acids are numbered from 9 to 33 (the figures indicate the number of carbon atoms)

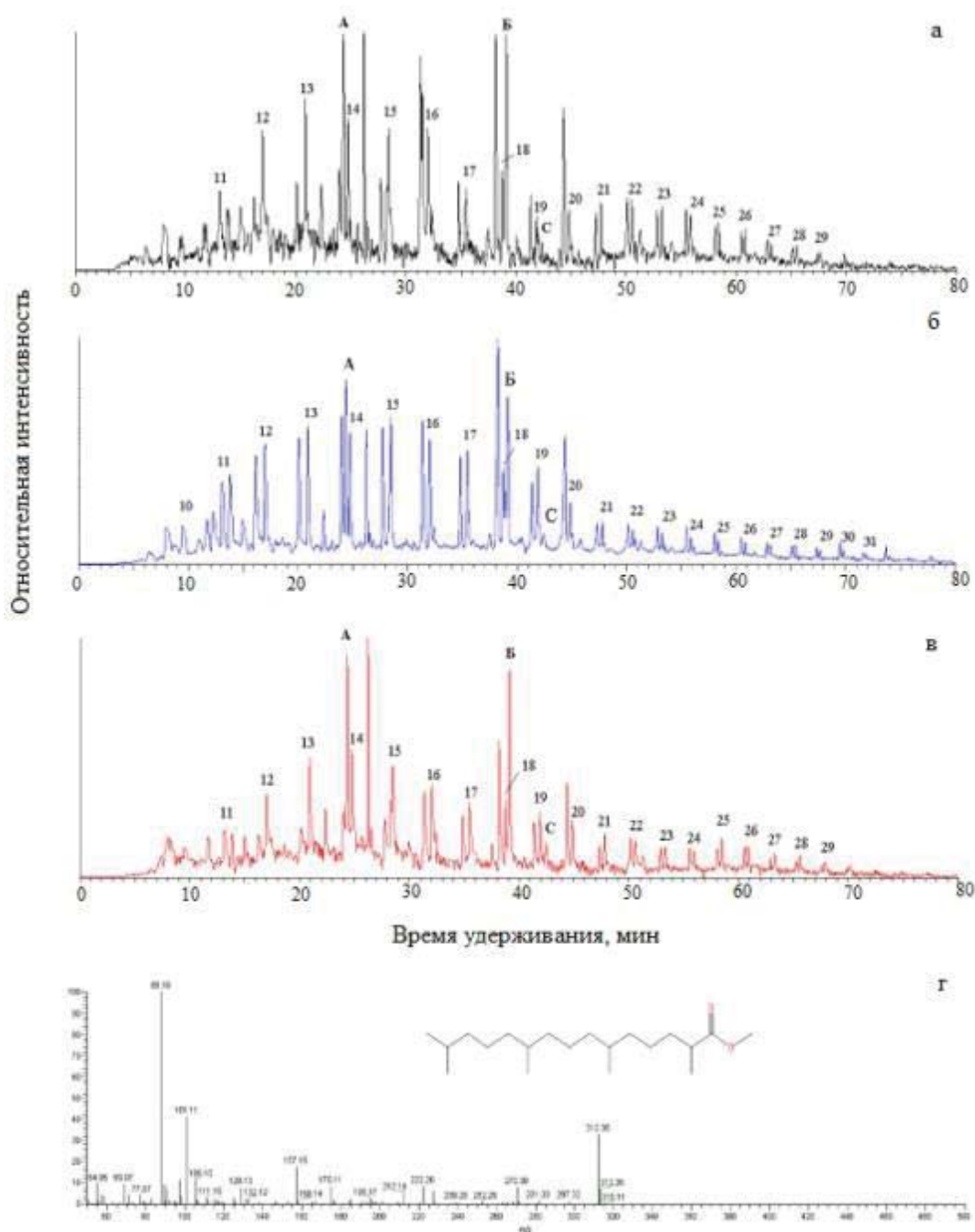


Рис. 2. Масс-хроматограммы по m/z 88 продуктов RICO высокомолекулярных асфальтенов битуминозных нефтей I (а), II (б) и III (в) 10–31 – метиловые эфиры 2-метилзамещенных n -алкановых кислот; А, Б и С – метиловые эфиры изопреноидных кислот и масс-спектр метилового эфира 2, 6, 10, 14-тетраметилпентадекановой кислоты (пик Б) (г)

Fig. 2. GC-MS chromatogram at m/z for 88 products of RICO of high molecular weight asphaltenes of bituminous oils I (a), II (b), and III (v), where methyl esters of 2-methyl-substituted n -alkanoic acids are numbered from 10 to 31. A, B and C are methyl esters of isoprenoid acids and a mass spectrum of methyl ester of 2, 6, 10, 14-tetramethylpentadecanoic acid (peak B) (g)

Двухосновные кислоты, идентифицированные как α,ω -дикарбоновые кислоты, являются продуктами окисления связи $C_{ар}-C$ ароматических колец, соединенных между собой несколькими линейно связанными атомами углерода. Исследуемые ас-

фальтены практически не различаются по числу атомов углерода в полиметиленовых цепочках $(-CH_2)_n$, связывающих ароматические блоки в их макроструктуре. На это указывает сходный состав α,ω -дикарбоновых кислот – $C_{11}-C_{23}$, $C_{11}-C_{26}$ и $C_{11}-C_{23}$,

соответственно, для продуктов деструкции макромолекул AI, AII и AIII. Наличие длинных полиметиленовых цепочек между ароматическими единицами может свидетельствовать о присутствии в составе асфальтенов битуминозных нефтей макромолекул асфальтенов типа «архипелаг» [16].

Распределение дикарбоновых кислот в продуктах окисления высокомолекулярных асфальтенов симбатно распределению нормальных монокарбоновых кислот. Для образцов AI и AIII также наблюдается сходный характер молекулярно-массового распределения насыщенных дикарбоновых кислот, а для образца AII – сдвиг молекулярно-массового распределения в низкомолекулярную область. В качестве примера на рис. 3 приведено распределение идентифицированных насыщенных дикарбоновых кислот в продуктах окисления образцов AI и AII, из которого следует, что в составе насыщенных дикарбоновых кислот образца AII увеличивается относительное содержание соединений состава C_{11} – C_{17} .

Нафтеновые кислоты, идентифицированные в продуктах селективного окисления высокомолекулярных асфальтенов AI–AIII, представлены три-

циклическими и пентациклическими соединениями (рис. 4). Их образование указывает на присутствие в структуре исследуемых асфальтенов связанных с ароматическим кольцом типичных биомаркеров – хейлантанов и гопанов. Ранее было установлено, что данные биомаркерные углеводороды могут находиться в структуре высокомолекулярных асфальтенов также в составе фрагментов, связанных с ароматическим ядром их молекул через сульфидные и эфирные мостики [14].

Из сравнения соответствующих масс-хроматограмм следует, что высокомолекулярные асфальтены битуминозных нефтей характеризуются сходным составом нафтенных кислот, но различаются по их количественному соотношению. Трициклические кислоты всех исследуемых образцов представлены соединениями состава C_{22} – C_{24} , а пентациклические кислоты – соединениями состава C_{27} , C_{29} – C_{33} . Однако среди нафтенных кислот образца AII доминируют пентациклические кислоты, а среди нафтенных кислот образца AIII – трициклические кислоты. Для образца AI наблюдается самое низкое содержание обоих типов идентифицированных кислот.

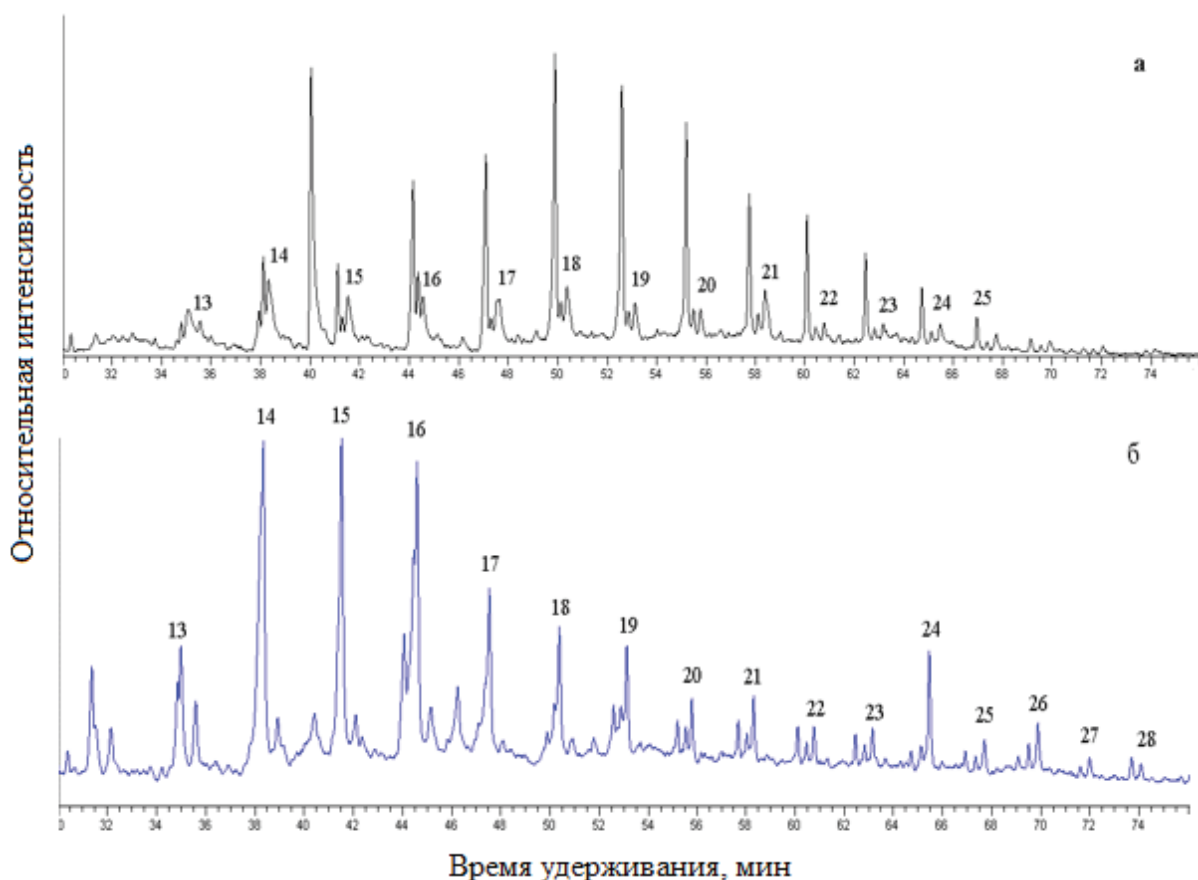


Рис. 3. Масс-хроматограммы по m/z 98 продуктов RICO высокомолекулярных асфальтенов битуминозных нефтей I (a) и II (б)

Fig. 3. GC-MS chromatograms of at m/z of 98 products of RICO of high molecular weight asphaltenes of bituminous oils I (a) and II (б)

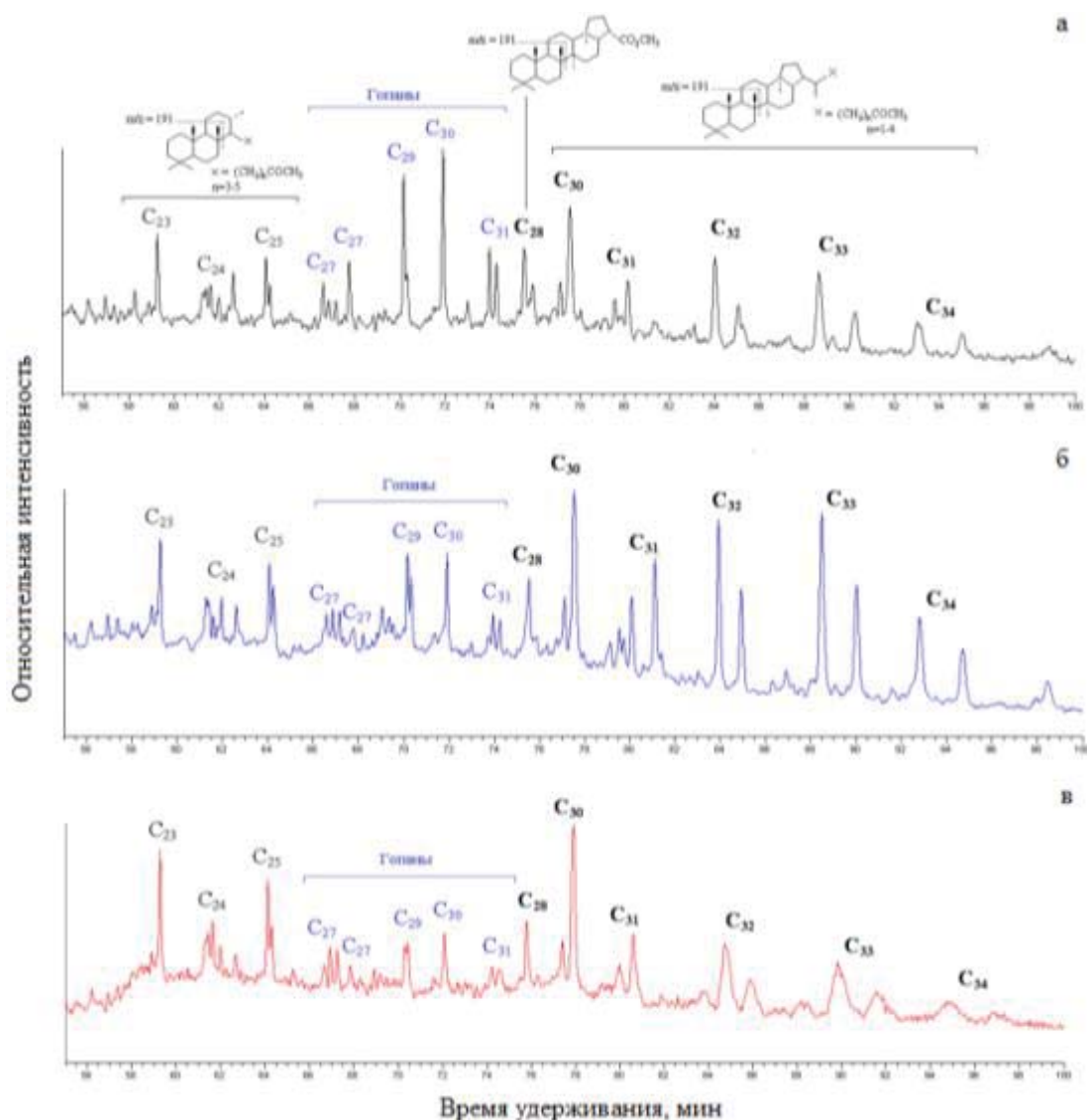


Рис. 4. Масс-хроматограммы по m/z 191 продуктов *RICO* высокомолекулярных асфальтенов битуминозных нефтей I (а), II (б) и III (в)

Fig. 4. GC-MS chromatograms at m/z of 191 products of *RICO* of high molecular weight asphaltenes of bituminous oils I (а), II (б) and III (в)

Неокисленные продукты *RICO* во всех исследованных образцах представлены реликтовыми углеводородами — н-алканами и пентациклическими терпанами (гопанами) [18]. По составу алканов нормального строения высокомолекулярные асфальтены битуминозных нефтей не различаются. Во всех образцах н-алканы представлены гомологическим рядом высокомолекулярных углеводородов состава C_{19} – C_{33} . О наличии высокомолекулярных гомологов в составе н-алканов, окклюзированных макромолекулами асфальтенов тяжелых нефтяных дисперсных систем, сообщается также в работах [19, 20]. Что касается распределения гопанов (m/z 191, рис. 4), то в продуктах хемоллиза всех образцов они представлены соединениями состава C_{27} , C_{29} – C_{31} .

Заключение

Обобщение полученных результатов позволило сделать следующее заключение.

Метод *RICO* является полезным инструментом в исследовании структуры высокомолекулярных гетероатомных компонентов тяжелых нефтей. Его использование позволило установить, что в составе асфальтенов битуминозных нефтей присутствуют нормальные и разветвленные алканы, трициклические и пентациклические терпаны, непосредственно соединенные с ароматическим ядром их молекул, и ароматические блоки, связанные длинными полиметиленовыми мостиками. Наличие таких мостиковых связей указывает на возможное присутствие в составе высокомолекулярных асфальтенов битуминозных нефтей молекул асфальтенов типа

«архипелаг». В продуктах химической деструкции исследуемых асфальтенов преобладает гомологичный ряд жирных кислот. Это может свидетельствовать о том, что линейные алкильные цепи являются основными компонентами, связанными в структуре высокомолекулярных асфальтенов тяжелых нефтей через $C_{ар}$ – C мостики.

Высокомолекулярные асфальтены битуминозных нефтей характеризуются сходным качественным составом идентифицированных кислот, но различаются по молекулярно-массовому распределению моно- и дикарбоновых кислот нормального

строения и по соотношению трициклических и пентациклических нафтеновых кислот.

Выявленные различия, вероятнее всего, отражают специфику строения молекул исследуемых асфальтенов, обусловленную предисторией исходных нефтей и глубиной их диа- и катагенных преобразований. В составе соединений, захваченных в межслоевые пространства сложной структуры высокомолекулярных асфальтенов битуминозных нефтей, идентифицированы типичные биологические маркеры – *n*-алканы и гопапы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Acevedo S., Castillo J. Asphaltenes: aggregates in terms of A1 and A2 or island and archipelago structures // *ACS Omega*. – 2023. – № 8. – P. 4453–4471. URL: <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c06362> (дата обращения: 10.06.2023).
2. The hysteresis of asphaltene-trapped saturated hydrocarbons during thermal evolution / P. Fang, J. Wu, F. Chen, Y. Wang, X. Wang, K. Liu, M. Zhou // *Fuel*. – 2022. – Vol. 329. – P. 125374–125384. URL: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125374> (дата обращения: 10.06.2023).
3. Structural group characteristics of resins and asphaltenes of high-sulfur natural asphaltite and products of its conversion in supercritical water / V.R. Antipenko, O.N. Fedyaeva, A.A. Vostrikov, A.A. Grinko // *Petroleum Chemistry*. – 2020. – Vol. 60. – № 6. – P. 668–674. URL: <https://doi.org/10.1134/S096554412006002X> (дата обращения: 10.06.2023).
4. Корнеев Д.С., Певнева Г.С., Головкин А.К. Термические превращения асфальтенов тяжелых нефтей при температуре 120 °C // *Журнал Сибирского федерального университета*. – 2019. – Химия. – № 12. – С. 101–117. URL: <https://doi.org/10.17516/1998-2836-0110> (дата обращения: 10.06.2023).
5. Mojelsky T.W., Montgomery D.S., Strausz O.P. Ruthenium (VIII) catalyzed oxidation of high molecular weight components of Athabasca oil sand bitumen // *AOSTRA J. Res.* – 1985. – Vol. 2. – P. 131–141.
6. Structural features of Alberta oil sand bitumen and heavy oil asphaltenes / T.W. Mojelsky, T.M. Ignasiak, Z. Frakman, D.D. McIntyre, E.M. Lown, D.S. Montgomery, O.P. Strausz // *Energy Fuels*. – 1992. – Vol. 6. – № 1. – P. 83–96. URL: <https://doi.org/10.1021/ef00031a013> (дата обращения: 10.06.2023).
7. Ma A., Zhang S., Zhang D. Ruthenium-ion-catalyzed oxidation of asphaltenes of heavy oils in Lunnan and Tahe oilfields in Tarim Basin, NW China // *Organic Geochemistry*. – 2008. – Vol. 39. – № 11. – P. 1502–1511. URL: <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2008.07.016> (дата обращения: 10.06.2023).
8. Alkyl side chains connected to aromatic units in dagang vacuum residue and its supercritical fluid extraction and fractions (SFEFs) / Z.G. Zhang, S.H. Guo, S. Zhao, G.X. Yan, L.Q. Song, L.B. Chen // *Energy Fuels*. – 2009. – Vol. 23. – № 1. – P. 374–385. URL: <https://doi.org/10.1021/ef8006883> (дата обращения: 10.06.2023).
9. Ruthenium ion-catalyzed oxidation for petroleum molecule structural features: a review / Q. Shi, J. Wang, X. Zhou, C. Xu, S. Zhao, K.H. Chung // *Structure and Modeling of Complex Petroleum Mixtures. Structure and Bonding* / Eds. C. Xu, Q. Shi. – Cham: Springer, 2016. – Vol. 168. – 182 p. URL: https://doi.org/10.1007/430_2015_180 (дата обращения: 10.06.2023).
10. Composition of petroleum asphaltenes derived from ruthenium-catalyzed oxidation / T.V. Cheshkova, E.Yu. Kovalenko, T.A. Sagachenko, R.S. Min, E.B. Golushkova // *Mendeleev Communications*. – 2022. – Vol. 32. – № 1. – P. 139–141. URL: <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2022.01.045> (дата обращения: 10.06.2023).
11. The organic geochemistry of asphaltenes and occluded biomarkers / L.R. Snowdon, J.K. Volkman, Z.R. Zhang, G.L. Tao, P. Liu // *Organic Geochemistry*. – 2016. – Vol. 91. – P. 3–15. URL: <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2015.11.005> (дата обращения: 10.06.2023).
12. Химический состав нефти Крапивинского месторождения (сообщение 5) / Т.В. Чешкова, Е.Ю. Коваленко, Т.А. Сагаченко, Р.С. Мин // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2022. – Т. 333. – № 3. – С. 7–14. URL: <https://doi.org/10.18799/24131830/2022/3/3343> (дата обращения: 10.06.2023).
13. Molecular structure of Athabasca asphaltene: sulfide, ether, and ester linkages / P. Peng, A. Morales-Izquierdo, A. Hogg, O.P. Strausz // *Energy Fuels*. – 1997. – Vol. 11. – № 5. – P. 1171–1187. URL: <https://doi.org/10.1021/ef970027c> (дата обращения: 10.06.2023).
14. 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. – Vol. 33. – № 9. – P. 7971–7982. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00285> (дата обращения: 10.06.2023).
15. Ruthenium-ions catalyzed oxidation of an immature asphaltene: structural features and biomarker distribution / P. Peng, J. Fu, G. Sheeng, A. Morales-Izquierdo, E.M. Lown, O.P. Strausz // *Energy Fuels*. – 1999. – Vol. 13. – № 2. – P. 266–277. URL: <https://doi.org/10.1021/ef980235k> (дата обращения: 10.06.2023).
16. Ali M.F., Siddiqui M.N., Al-Hajji A.A. Structural studies on residual fuel oil asphaltenes by RICO method // *Petroleum Science and Technology*. – 2004. – Vol. 22. – P. 631–645. URL: <https://doi.org/10.1081/LFT-120034205> (дата обращения: 10.06.2023).
17. Ruthenium ion catalytic oxidation depolymerization of lignite under ultra-low dosage of RuCl₃ catalyst and separation of the organic products with inorganic salts / Q. Wang, Y. Zhang, M. Wang, J. Hao, S. Le, Q. Liu, N. Li, H. Zhou // *RSC Advances*. – 2023. – Vol. 7. – P. 4351–4360. URL: <https://doi.org/10.1039/d2ra08302g> (дата обращения: 10.06.2023).

18. Geochemical evolution of occluded hydrocarbons inside geomacromolecules: a review / B. Cheng, J. Zhao, C.P. Yang, Y.K. Tian, Z.W. Liao // *Energy Fuels*. – 2017. – Vol. 31. – № 9. – P. 8823–8832. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00454> (дата обращения: 10.06.2023).
19. Thermal evolution of adsorbed/occluded hydrocarbons inside kerogens and its significance as exemplified by one low-matured kerogen from Santanghu Basin, Northwest China / B. Cheng, J. Du, Y. Tian, H. Liu, Z. Liao // *Energy Fuels*. – 2016. – Vol. 30. – № 6. – P. 4529–4536. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00218> (дата обращения: 10.06.2023).
20. Features of the composition of compounds trapped in asphaltenes of oils and bitumens of the Bavly oil field / Y.M. Ganeeva, E.E. Barskaya, E.S. Okhotnikova, T.N. Yusupova // *Energy Fuels*. – 2021. – Vol. 35. – № 3. – P. 2493–2505. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03022> (дата обращения: 10.06.2023).

Информация об авторах

Татьяна Викторовна Чешкова, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории гетероорганических соединений нефти, Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 4. chvtv12@mail.ru; <http://orcid.org/0000-0002-7761-6968>

Дарья Васильевна Остапенко, аспирант лаборатории гетероорганических соединений нефти, Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, 634055, г. Томск, проспект Академический, 4. darya.ostapenko@icloud.com

Елена Юрьевна Коваленко, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории гетероорганических соединений нефти Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 4. kovalenko@ipc.tsc.ru; <http://orcid.org/0000-0001-9224-1482>

Татьяна Анатольевна Сагаченко, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории гетероорганических соединений нефти, Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 4. dissovet@ipc.tsc.ru; <http://orcid.org/0000-0003-1221-8456>

Райса Сергеевна Мин, доктор химических наук, заведующая лабораторией гетероорганических соединений нефти, Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 4. rsm@ipc.tsc.ru; <http://orcid.org/0000-0002-1019-3622>

Поступила в редакцию: 18.06.2023

Поступила после рецензирования: 11.07.2023

Принята к публикации: 08.11.2023

REFERENCES

1. Acevedo S., Castillo J. Asphaltenes: aggregates in terms of A1 and A2 or island and archipelago structures. *ACS Omega*, 2023, no. 8, pp. 4453–4471. Available at: <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c06362> (accessed 10 June 2023).
2. Fang P., Wu J., Chen F., Wang Y., Wang X., Liu K., Zhou M. The hysteresis of asphaltene-trapped saturated hydrocarbons during thermal evolution. *Fuel*, 2022, vol. 329, pp. 125374–125384. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125374> (accessed 10 June 2023).
3. Antipenko V.R., Fedyaeva O.N., Vostrikov A.A., Grinko A.A. Structural group characteristics of resins and asphaltenes of high-sulfur natural asphaltite and products of its conversion in supercritical water. *Petroleum Chemistry*, 2020, vol. 60, no. 6, pp. 668–674. Available at: <https://doi.org/10.1134/S096554412006002X> (accessed 10 June 2023).
4. Korneev D.S., Peveleva G.S., Golovko A.K. Thermal transformations of asphaltenes in heavy oils at a temperature of 120 °C. *Journal of the Siberian Federal University*, 2019, Chemistry, no. 12, pp. 101–117. (In Russ.) Available at: <https://doi.org/10.17516/1998-2836-0110> (accessed 10 June 2023).
5. Mojelsky T.W., Montgomery D.S., Strausz O.P. Ruthenium (VIII) catalyzed oxidation of high molecular weight components of Athabasca oil sand bitumen. *AOSTRA J. Res.*, 1985, vol. 2, pp. 131–141.
6. Mojelsky T.W., Ignasiak T.M., Frakman Z., McIntyre D.D., Lown E.M., Montgomery D.S., Strausz O.P. Structural features of Alberta oil sand bitumen and heavy oil asphaltenes. *Energy Fuels*, 1992, vol. 6, no. 1, pp. 83–96. Available at: <https://doi.org/10.1021/ef00031a013> (accessed 10 June 2023).
7. Ma A., Zhang S., Zhang D. Ruthenium-ion-catalyzed oxidation of asphaltenes of heavy oils in Lunnan and Tahe oilfields in Tarim Basin, NW China. *Organic Geochemistry*, 2008, vol. 39, no. 11, pp. 1502–1511. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2008.07.016> (accessed 10 June 2023).
8. Zhang Z.G., Guo S.H., Zhao S., Yan G.X., Song L.Q., Chen L.B. Alkyl side chains connected to aromatic units in dagang vacuum residue and its Supercritical Fluid Extraction and Fractions (SFEFs). *Energy Fuels*, 2009, vol. 23, no. 1, pp. 374–385. Available at: <https://doi.org/10.1021/ef8006883> (accessed 10 June 2023).
9. Shi Q., Wang J., Zhou X., Xu C., Zhao S., Chung K.H. Ruthenium ion-catalyzed oxidation for petroleum molecule structural features: a review. Structure and Modeling of Complex Petroleum Mixtures. Structure and Bonding. Eds. C. Xu, Q. Shi. Cham, Springer, 2016. Vol. 168, 182 p. Available at: https://doi.org/10.1007/430_2015_180 (accessed 10 June 2023).
10. Cheshkova T.V., Kovalenko E.Yu., Sagachenko T.A., Min R.S., Golushkova E.B. Composition of petroleum asphaltenes derived from ruthenium-catalyzed oxidation. *Mendeleev Composition*, 2022, vol. 32, no. 1, pp. 139–141. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2022.01.045> (accessed 10 June 2023).

11. Snowdon L.R., Volkman J.K., Zhang Z.R., Tao G.L., Liu P. The organic geochemistry of asphaltenes and occluded biomarkers. *Organic Geochemistry*, 2016, vol. 91, pp. 3–15. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2015.11.005> (accessed 10 June 2023).
12. Cheshkova T.V., Kovalenko E.Yu., T.A. Sagachenko, R.S. Min. Chemical composition of oil from a chemical deposit. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2022, vol. 333, no. 3, pp. 7–14. (In Russ.) Available at: <https://doi.org/10.18799/24131830/2022/3/3343> (accessed 10 June 2023).
13. Peng P., Morales-Izquierdo A., Hogg A., Strausz O. P. Molecular structure of Athabasca asphaltene: sulfide, ether, and ester linkages. *Energy Fuels*, 1997, vol. 11, no. 5, pp. 1171–1187. Available at: <https://doi.org/10.1021/ef970027c> (accessed 10 June 2023).
14. 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. Available at: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00285> (accessed 10 June 2023).
15. Peng P., Fu J., Sheeng G., Morales-Izquierdo A., Lown E.M., Strausz O.P. Ruthenium-ions catalyzed oxidation of an immature asphaltene: structural features and biomarker distribution. *Energy Fuels*, 1999, vol. 13, no. 2, pp. 266–277. Available at: <https://doi.org/10.1021/ef980235k> (accessed 10 June 2023).
16. Ali M.F., Siddiqui M.N., Al-Hajji A.A. Structural studies on residual fuel oil asphaltenes by RICO method. *Petroleum Science and Technology*, 2004, vol. 22, pp. 631–645. Available at: <https://doi.org/10.1081/LFT-120034205> (accessed 10 June 2023).
17. Wang Q., Zhang Y., Wang M., Hao J., Le S., Liu Q., Li N., Zhou H. Ruthenium ion catalytic oxidation depolymerization of lignite under ultra-low dosage of RuCl₃ catalyst and separation of the organic products with inorganic salts. *RSC Advances*, 2023, vol. 7, pp. 4351–4360. Available at: <https://doi.org/10.1039/d2ra08302g> (accessed 10 June 2023).
18. Cheng B., Zhao J., Yang C.P., Tian Y.K., Liao Z.W. Geochemical evolution of occluded hydrocarbons inside geomacromolecules: a Review. *Energy Fuels*, 2017, vol. 31, no. 9, pp. 8823–8832. Available at: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00454> (accessed 10 June 2023).
19. Cheng B., Du J., Tian Y., Liu H., Liao Z. Thermal evolution of adsorbed/occluded hydrocarbons inside kerogens and its significance as exemplified by one low-matured kerogen from santanghu Basin, Northwest China. *Energy Fuels*, 2016, vol. 30, no. 6, pp. 4529–453. Available at: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00218> (accessed 10 June 2023).
20. Ganeeva Y.M., Barskaya E.E., Okhotnikova E.S., Yusupova T.N. Features of the composition of compounds trapped in asphaltenes of oils and bitumens of the Bavyly oil field. *Energy Fuels*, 2021, vol. 35, no. 3, pp. 2493–2505. Available at: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03022> (accessed 10 June 2023).

Information about the authors

Tatyana V. Cheshkova, Cand. Sc., Senior Researcher, Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 4, Akademicheskoy avenue, Tomsk, 634055, Russian Federation. chty12@mail.ru; <http://orcid.org/0000-0002-7761-6968>

Darya V. Ostapenko, Postgraduate Student, Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 4, Akademicheskoy avenue, Tomsk, 634055, Russian Federation. darya.ostapenko@icloud.com

Elena Yu. Kovalenko, Cand. Sc., Senior Researcher, Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 4, Akademicheskoy avenue, Tomsk, 634055, Russian Federation. kovalenko@ipc.tsc.ru; <http://orcid.org/0000-0001-9224-1482>

Tatyana A. Sagachenko, Dr. Sc., Leading Researcher, Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 4, Akademicheskoy avenue, Tomsk, 634055, Russian Federation. dissovet@ipc.tsc.ru; <http://orcid.org/0000-0003-1221-8456>

Raisa S. Min, Dr. Sc., Head of the Laboratory of Heteroorganic Petroleum Compounds, Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 4, Akademicheskoy avenue, Tomsk, 634055, Russian Federation. rsm@ipc.tsc.ru; <http://orcid.org/0000-0002-1019-3622>

Received: 18.06.2023

Revised: 11.07.2023

Accepted: 08.11.2023

УДК 556.048; 556.5; 303.71
DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4411
Шифр специальности ВАК: 1.6.16

Полимодальное распределение вероятности расхода воды в речных системах

И.А. Мельник✉

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г. Томск

✉ melnik@tpu.ru

Аннотация. Актуальность. Статистические исследования расхода воды в речных системах, проведенные различными авторами, показали, что формы распределения плотности вероятности речных стоков полимодальные. Существуют различные гипотезы возникновения данного полимодального распределения, например, в динамических системах возможно формирование аттракторов, либо в условиях возмущения исходных данных сингулярные числа могут трансформироваться в полимодальную структуру. Однако предлагаемые гипотезы формирования полимодального распределения интенсивности преобразования элементов открытой системы далеко не всегда применимы к конкретным объектам и ограничены определенными условиями. Поэтому предлагается применить универсальную теорию образования полимодального распределения интенсивности преобразования открытых систем для изучения распределения расхода воды в речных системах. **Целью** настоящей работы является подтверждение соответствия мод стока рек универсальным принципам преобразования при унификации полимодального статистического распределения вероятности расхода воды в речных системах. **Объектом** исследования являются выборки интенсивности расхода воды гидрографических открытых систем реки Оки и реки Великая в различных сезонный период. **Метод** исследования был определен на основании выведенного универсального уравнения мод унифицированных полимодальных распределений плотности вероятностей для процессов преобразования любых открытых систем. Каждая мода в унифицированном полимодальном распределении стока рек соответствует определенному универсальному принципу преобразования открытой системы под внешним воздействием. Его универсальность основана на константах соотношения временных параметров (внутреннего времени преобразования элементов системы и внешнего времени воздействия на систему), связанных с «золотой» пропорцией. Испарение и увлажнение почв уменьшают расход и являются внутренним преобразующим процессом в зависимости от атмосферной температуры, а атмосферные осадки являются внешним фактором, увеличивающим сток рек. **Результаты** проведенных исследований показали, что определенные моды полимодального распределения расхода воды полностью соответствуют универсальным состояниям процессов преобразования открытых систем под внешним воздействием. Для каждого сезонного периода моды соответствуют различным, ранее установленным принципам преобразования систем. **Выводы.** На основании выборки расхода воды в речных системах, используя уравнение унификации полимодального распределения, можно определить состояния процесса преобразования речной системы в настоящем времени и, зная параметры внешнего воздействия, предсказать её будущее развитие.

Ключевые слова: Полимодальные статистические распределения, открытые системы, расход воды в реках, гидрографические системы, плотность вероятности, распределения стока рек, «золотая» пропорция

Для цитирования: Мельник И.А. Полимодальное распределение вероятности расхода воды в речных системах // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 1. – С. 46–56. DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4411

UDC 556.048; 556.5; 303.71
DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4411

Polymodal distribution of water discharge probability in river systems

I.A. Melnik✉

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation

✉ melnik@tpu.ru

Abstract. Relevance. Statistical studies of water discharge in river systems conducted by various authors have shown that forms of distribution of river discharge probability density are polymodal. There are various hypotheses for the origin of this polymodal distribution. For example, in dynamic systems the formation of attractors is possible, or under conditions of perturbation of the initial data singular numbers can be transformed into a polymodal structure. However, the proposed hypotheses of formation of polymodal distribution of transformation intensity of elements of an open system are not always applicable to specific objects and are limited to certain conditions. Therefore, it is proposed to apply the universal theory of formation of polymodal distribution of transformation intensity of open systems to study water discharge distribution in river systems. **Aim.** To confirm the compliance of river flow modes with universal transformation principles in unifying the polymodal statistical probability distribution of water discharge in river systems. **Object.** Samples of water discharge intensity of hydrographic open systems of the Velikaya and Oka rivers in different seasonal period. **Method.** Determined on the basis of the derived universal equation of modes of unified polymodal probability density distributions for transformation of any open systems. Each mode in the unified polymodal distribution of river runoff corresponds to a certain universal principle of transformation of an open system under external influence. Its universality is based on the constants of the ratio of time parameters (internal time of transformation of system elements and external time of impact on the system) associated with the "golden" proportion. Soil evaporation and moistening reduce the flow rate and is an internal transforming process depending on atmospheric temperature, and precipitation is an external factor that increases river runoff. **Results.** Certain modes of polymodal distribution of water discharge fully correspond to universal states of transformation of open systems under external influence. For each seasonal period, the modes correspond to different, previously established principles of systems transformation. **Conclusions.** Based on a sample of water discharge in river systems, using the unification equation of polymodal distribution, it is possible to determine the state of the river system transformation in the present time and, knowing the parameters of external influence, to predict its future development.

Keywords: Polymodal statistical distributions, open systems, river discharge, hydrographic systems, probability density, river flow distributions, "golden" proportion

For citation: Melnik I.A. Polymodal distribution of water discharge probability in river systems. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 1, pp. 46–56. DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4411

Введение

Бассейны рек представляют собой открытую динамическую систему вдоль их русел. Количество перемещенной воды вдоль русла определяется речным стоком. Сток воды измеряется объемом за единицу времени, а распределение его плотности вероятности (в дальнейшем, вероятность) имеет полимодальную форму, что подтверждено в [1].

Изучение форм статистических распределений вероятностей переменных характеристик элементов в различных открытых системах показало то, что полимодальная форма распределения универсальна. Она проявляется совершенно в различных открытых системах с внешним воздействием. Например, авторы статьи [2] исследовали распределения биомассы и размеры биообъектов из экосистем разного масштаба: фитопланктона в озере, метазоев в ручье, членистоногих в лесах. Полимодальное распределение размеров биоты нескольких видов, конкурирующих за одну и ту же нишу, обусловлено компромиссом между воспроизводством и использованием ресурсов, являющемся причиной внутреннего резонанса, который может породить несколько мод. Когда конкуренция становится стохастической, поскольку сила отбора уменьшается ниже определенного порога, возникают пики, и стационарное распределение становится полимодальным. Сочетание местной конкуренции и глобальной миграции занимает центральное место во многих экологических процессах. Стохастичность

в конкуренции внешней биоты с внутренней в локальной экосистеме в определенных условиях (резонанса) приводит к образованию полимодального распределения размеров и масс биообъектов. В статье [3] приведены примеры полимодального распределения размеров улитки *Heleobia*, причиной данной формы распределения является негативное влияние паразитов на их репродукцию.

В работе [4] вероятностные графики распределения по размерам зерен осадочной породы в системе «река–озеро» показали, что большинство выборок являются полимодальными, с тремя модами. Полимодальное распределение размеров зерен в черноземах Северо-Восточного Китая в большей степени обусловлено ветровой эрозией почв и в меньшей степени – процессами замерзания–испарения и антропогенным влиянием [5]. В статье [6] проведенные экспериментальные исследования динамических характеристик оборудования грануляции микрокристаллической целлюлозы и моногидрата α -лактозы показали, что степень грануляции и размеры гранул сильно зависят от отношения скорости подачи порошка (сырья) к скорости крутящего момента шнека. Увеличение мод в распределении размеров гранул происходит при уменьшении скорости подачи порошка.

Полимодальное распределение размеров частиц обусловлено созреванием многокомпонентных дисперсных систем с испарениями (фазовыми превращениями) внутри частиц [7]. Если внешнее дав-

ление сопоставимо (или несколько выше) с внутренним давлением насыщенного пара, то статистические распределения размеров капель нелетучих веществ полимодальны. В статье [8] проведенное исследование гранулометрического состава песка (на острове Фишер) выявило бимодальное распределение его размеров, а именно песчинок крупного и среднего диаметра. Размер песка определялся фациальными условиями осадконакопления.

В металлургии с увеличением времени измельчения и добавления в порошок карбида ванадия форма гранулометрического распределения размеров частиц измельченной инструментальной стали становится более полимодальной [9].

Но не только размеры элементов «неживых» систем имеют полимодальную форму распределения, но и масса тел эпипелагического нектона океанских особей распределяется полимодально [10]. По всей видимости, присутствие внешнего влияния на любую открытую систему приводит к формированию полимодального статистического распределения её преобразующихся элементов.

В свою очередь, автором представленной работы были изучены статистические распределения содержания бора в полимиктовой песчаной породе (в качестве индикатора палеофаций) [11]. Исследования показали, что причинами полимодального распределения содержания бора были палеосолёность и гидродинамика водной среды осадконакопления. Также вероятности образования вторичных минералов в песчаных породах литосферы в результате процессов наложенного эпигенеза (при поступлении в коллектор глубинных флюидов) всегда имеют форму полимодального распределения [12, 13].

Для каждой рассмотренной системы физико-химический механизм проявления полимодального распределения вероятности преобразования её элементов уникален. Например, исследуя причины влияния таких доминирующих факторов, как атмосферная температура (скорость испарения) и влагонасыщенность почв, на сток рек, на основе дифференциальных уравнений была построена физическая модель, адекватно отражающая особенности колебаний речного стока [14]. В качестве внешнего воздействия выбрана периодическая функция. В нелинейной системе «влагозапасы–сток» обнаружено явление динамического хаоса, приводящее к образованию странного аттрактора в фазовом пространстве. Даже незначительное внешнее влияние на управляющий параметр приводит к хаотизации и формированию нового аттрактора. В других открытых системах их физико-химические причины преобразования, естественно, будут иными.

Однако если унифицировать полимодальное статистическое распределение плотности вероятности, то каждая мода будет равна определенной

константе, связанной с «золотой» пропорцией и соответствующей универсальному принципу состояния процесса преобразования систем [11–13].

Целью настоящей работы является подтверждение соответствия мод стока рек универсальным принципам преобразования при унификации полимодального статистического распределения вероятности расхода воды в речных системах. Каждая мода может ассоциироваться с аттрактором.

Методы исследования

Исследуем выборку плотности вероятности расхода воды (в количестве $s \gg 30$) стока рек, где русло реки с её притоками можно рассматривать в качестве открытой гидрографической системы. Пусть общее количество элементов (m^3) воды на единице пространства системы: $M = m + n$, где m – количество непретворенных элементов (регистраемый расход воды), n – нерегистраемое количество претворенных элементов (фазовые превращения). В этом случае n всегда пропорциональна интенсивности преобразования. Следовательно, интенсивность процесса преобразования системы можно записать как отношение: $I = n/M$, а разность интенсивности: $\Delta I = 1 - I$. Количество непретворенных элементов будет соответствовать произведению: $m = M \Delta I$. При значительном количестве выборочных значений s предел среднего отношения:

$\lim_{s \rightarrow \infty} \left\langle \frac{m}{M} \right\rangle = 0,5$, поэтому $\langle n \rangle = \langle m \rangle$. Определим среднее значение непретворенных элементов систем в интервале $[I_0; 1]$ по стандартной формуле:

$$\langle m \rangle = \langle M \Delta I \rangle = \frac{\langle M \rangle}{1 - I_0} \int_{I_0}^1 \Delta I dI. \quad (1)$$

Решением уравнения (1) является следующая зависимость:

$$I_0 = \frac{2\langle m \rangle}{\langle M \rangle} - 1, \quad (2)$$

где минимальный параметр интенсивности преобразования I_0 будет больше нуля только при условии отношения средних величин больше 0,5. Для реализации данного неравенства в уравнение (2) вместо коэффициента 2 введем коэффициент пропорциональности $\chi > 2$. Очевидно, что для каждого процесса, в зависимости от его природы, он будет различаться. В случае регистрации расхода воды речной системы физический смысл данного коэффициента определяется отношением нерегистраемого к регистрируемому расходу. Чем он больше, тем значительней доля нерегистраемого (внешнего) воздействия на расход речной воды.

На основании претворенной формулы (2) и следующей замены: $J = I_0 + 1$, получаем уравнение:

$$\frac{\langle M \rangle}{\langle m \rangle} = \frac{\chi}{J}. \quad (3)$$

В левой части равенства (3) по параметру J в пределах математических ожиданий $[I_0; 1]$ вычисляем определенный интеграл, а в правой части – неопределенный интеграл и извлекаем следующее равенство:

$$\frac{\langle M \rangle}{\langle m \rangle} \Delta I_0 = \chi \ln(I_0 + 1) + C. \quad (4)$$

После проведения замен параметров: $m_0 = \Delta I_0 \langle M \rangle$; $\mu_{\text{mod}} = I_0$ и преобразования уравнения (4) получаем универсальное уравнение мод *унифицированных* полимодальных распределений плотности вероятностей для процессов преобразования любых открытых систем [11, 13]:

$$\mu_{\text{mod}} = \exp \left[\frac{G_{\text{mod}} - C}{\chi} \right] - 1, \quad (5)$$

где $G_{\text{mod}} = \frac{m_{\text{mod}}}{\langle m \rangle}$, т. е. относительная величина измеряемых выборочных значений, соответствующих m_{mod} – моде регистрируемого расхода воды ($\text{м}^3/\text{с}$); $\langle m \rangle$ – средневзвешенная величина выборки; константы равны: $C = -3,5$ и унифицирующий параметр χ в интервале 12–14. Для каждой генеральной выборки систем различной природы преобразования среды в гистограмме распределения измеряемого значения m , χ – унифицирующая константа в уравнении, (5) определяется в случае соответствия математического ожидания моды $j = \mu_{\text{ПС}} = 0,3819$ минимальной (первой) моде. В этом случае формула вычисления χ выглядит так:

$$\chi = \frac{G_{\text{mod}}(1) + 3,5}{0,3235}. \quad (6)$$

В качестве выборки статистических данных рассмотрим речную систему [1]. В стандарте «Росгидромет» имеются табличные данные (более 100-летний период) сезонного расхода воды стока рек, которые были использованы для построения гистограмм и определения мод относительных параметров [15]. На основании выборочных значений стоков различных сезонных периодов, используя математический аппарат построения гистограмм *Excel*, формируются гистограммы стока рек полимодального типа. Затем на основе уравнений (5) и (6) вычисляются константы данных мод, и полученные результаты сопоставляются с уже известными теоретическими данными табл. 1.

В работе [13] дана теория образования дискретных состояний процессов преобразования различных открытых систем. Разрешенные состояния процессов и их дискретность обусловлены угловы-

ми координатами устойчивых и стабильных состояний процессов преобразования в системе временных координат, а инвариантность мод вероятности распределения интенсивности процессов – числами «золотой пропорции» при вычислении углов устойчивых и стабильных состояний процессов преобразования. Временные координаты представляют собой внутреннее время преобразования элементов систем и внешнее время воздействия. Очевидно, что дискретные состояния процессов при структуризации систем могут представлять собой аттрактор – особенности местных типов атмосферной циркуляции определяют законы распределения годового стока рек [16]. В табл. 1 показаны аббревиатуры состояний процессов, угловые координаты, константы мод и универсальные принципы данных состояния.

Под *состоянием процесса* (не объекта) *преобразования системы* понимаются устойчивые и стабильные значения относительных переменных временных параметров (периодов) преобразования системы и воздействия внешних компонентов на элементы системы. Состояние процесса определяется в векторном пространстве независимых временных координат: внутреннего времени преобразования элементов и внешнего времени влияния на них [13]. Для всех открытых систем необходимость разделения времени на «внутреннее» и «внешнее» обосновано в работе [17]

Устойчивостью процесса преобразования систем называют свойство инвариантности некоторых параметров систем, характеризующих тип трансформации.

Пропорциональное состояние процесса – это такое устойчивое состояние, когда в двухпараметрической системе только один параметр может быть переменным (например, Δt – период воздействия внешнего фактора), а изменение интенсивности преобразования ($I(\Delta t)$) пропорционально изменению соответствующего параметра ($\Delta t / \Delta t \sim I(\Delta t)$), причем второй параметр ($\Delta \tau$ – внутренний период преобразования элементов) остается постоянным (либо наоборот: Δt – постоянный, а $\Delta \tau$ – переменный).

Непропорциональное состояние процесса – это такое состояние, когда в двухпараметрической системе одновременно переменными являются два параметра. Осуществляется только при условии стабилизации состояния процесса преобразования.

Стабильным состоянием преобразования называют процесс, при котором сохраняются постоянными произведения внутреннего и внешнего временных периодов преобразования системы относительно произведения начальных временных параметров, т. е. выполняется условие стабилизации. Величина постоянной меняется в зависимости от типа преобразования.

Таблица 1. Математические ожидания и углы унифицированных дискретных состояний статистических распределений интенсивностей процессов преобразования систем [11–13]

Table 1. Mathematical expectations and angles of unified discrete state statistical distributions of intensities of system transformation [11–13]

Состояния States	Угол, (λ) рад. Angle, (λ) rad.	Математические ожидания, (μ) усл. ед. Mathematical expectations, (μ) conditional units	Описание принципа состояния процесса Description of a process state principle
ПС/PS	1	0,382	Начальное равновесное состояние процесса Initial equilibrium state of a process
ПМ*/PM*	0,973	0,392	Уменьшение времени воздействия внешнего доминирующего фактора либо увеличение времени преобразования внутренней системы относительно равновесного состояния процесса Reducing the exposure time of an external dominant factor, or increasing the transformation time of an internal system relative to the equilibrium state of the process
ПМ/PM	0,947	0,403	Уменьшение времени течения внешнего фактора либо увеличение времени преобразования внутренней системы под действием доминирующего и альтернативных источников влияния относительно равновесного состояния процесса Reducing flow time of an external factor, or increasing transformation time of an internal system under the action of the dominant and alternative sources of influence, relative to the equilibrium state of the process
НС*/NS*	0,912	0,418	Уменьшение времени воздействия внешнего доминирующего фактора и пропорциональное увеличение времени преобразования внутренней системы относительно равновесного состояния процесса Reducing the time of influence of the external dominant factor and proportional increase in the transformation time of the internal system relative to the equilibrium state of the process
НС/NS	0,887	0,43	Уменьшение времени воздействия внешнего фактора и пропорциональное увеличение времени преобразования внутренней системы включительно под действием доминирующего и альтернативного источников влияния относительно равновесного состояния процесса Reduction of an external factor influence time and proportional increase of time of transformation of the internal system inclusive under the action of dominant and alternative sources of influence relative to the equilibrium state of the process
ПС(2) <i>a</i> PS(2) <i>a</i>	0,831	0,459	Равновесное состояние процесса в альтернативном внешнем потоке относительно начального равновесного состояния процесса Equilibrium state of the process in the alternative external flow relative to the initial equilibrium state of the process
ПС(2) <i>d</i> PS(2) <i>d</i>	0,757	0,504	Равновесное состояние процесса в доминирующем внешнем потоке относительно начального равновесного состояния процесса Equilibrium state of the process in the dominant external flow relative to the initial equilibrium state of the process

ПС – пропорционально-стабильное состояние; ПМ – пропорционально-мобильное состояние; НС – непропорционально-стабильное состояние. * – состояние одномерного доминирующего фактора воздействия; индекс (d) в состоянии ПС обозначает доминирующий поток влияния, а индекс (a) – альтернативный поток влияния.

PS – proportional-stable state; PM – proportional-mobile state; NS – non-proportional-stable state. * – state of a one-dimensional dominant influence factor; index (d) in the PS state denotes the dominant influence flow, and index (a) denotes the alternative influence flow.

Мобильное состояние процесса преобразования – это такое состояние, когда не выполняются условия стабилизации, но в пропорциональном состоянии устойчивость системы в результате преобразования не нарушается.

Если постоянное, либо цикличное воздействие внешнего доминирующего (d) фактора на процесс преобразования элементов системы имеет некое пространственное анизотропное направление (направление реки), и в то же время может возникать некое переменное влияние на систему от другого источника (притоков), необходимо ввести еще одну независимую альтернативную переменную Δt_a – период времени внешних альтернативных элементов влияния (притоков). Следовательно, после введения еще одной орто-

гональной временной координаты t_a получаем трехмерную систему координат t, t_d, t_a . Если внешнее воздействие только доминирующее, то состояние процесса называется одномерным и обозначается «звездочкой».

Русла рек можно рассматривать как открытые гидрографические системы, где внешним потоком, повышающим расход воды, являются осадки: дождь, таяние снега. Питаются реки таловыми, дождевыми и грунтовыми водами. В свою очередь, испарение и увлажнение почв уменьшают расход и являются внутренним преобразующим процессом в зависимости от атмосферной температуры. Время испарения воды и увлажнения почв в единице объема – это внутренняя характеристика элементов системы относительно атмосферной температуры.

Результаты исследования

Используя табличные данные стандарта «Росгидромет» расхода воды были построены гистограммы их распределения по сезонам. Например, при построении гистограммы значения минимальных 30-ти суточных *летних* расходов воды ($\text{м}^3/\text{с}$) реки Великая д. Пятоново Псковского района в период с 1935 по 2014 гг. в выборке из 81 значений, в пределах расхода от 10 до $61 \text{ м}^3/\text{с}$, было получено трёхмодальное распределение (рис. 1). Математические ожидания мод, вычисленных согласно уравнению (5), при константе $\chi=13,42$ оказались равны: $\mu_1=0,382$; $\mu_2=0,416$; $\mu_3=0,45$. Они соответствуют состояниям процессов: ПС; НС* и ПС(2)а.

В летний период кроме грунтовых вод река Великая питается только за счет дождей, поэтому состояние процесса изменения расхода воды будет одномерное: НС*. При увеличении осадков на территориях притоков реки, увеличение стока реки происходит за счет альтернативного влияния – её притоков, что соответствует состоянию ПС(2)а.

Проведенные изучения выборок расхода воды реки Оки г. Калуги для зимнего, весеннего и летне-осеннего сезонов позволили выявить сезонные различия в распределениях одной гидрографической системы. На основании данных расхода воды с 1883 по 1934 гг. и с 1961 по 1996 гг. была исследована выборка *зимне-летне-осеннего* сезона с расходом воды до $250 \text{ м}^3/\text{с}$ в количестве 158 значений и среднем $141 \text{ м}^3/\text{с}$. Получена четырехмодальная гистограмма относительных величин (рис. 2), по которой определена константа $\chi=12,9$ при первой моде $95,17 \text{ м}^3/\text{с}$ и вычислены математические ожидания: $\mu_1=0,382$; $\mu_2=0,405$; $\mu_3=0,43$; $\mu_4=0,455$, соответствующие состояниям процессов: ПС; ПМ; НС и ПС(2)а. На рис. 2 заметно, что крайние моды выражены слабо, зато средние – ПМ и НС – наиболее вероятны.

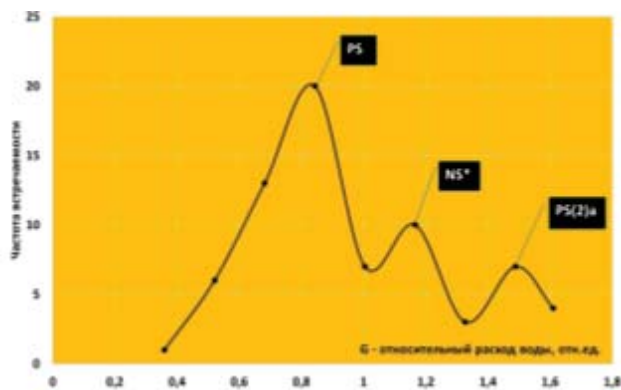


Рис. 1. Гистограмма распределения G -относительной величины расхода воды реки Великая в летний сезон

Fig. 1. Histogram of distribution of G -relative value of water discharge of the Velikaya River in summer season

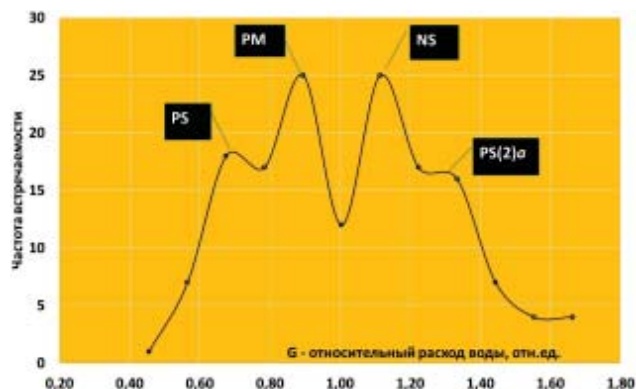


Рис. 2. Гистограмма распределения G -относительной величины расхода воды реки Оки в зимне-летне-осенний сезон

Fig. 2. Histogram of distribution of G -relative value of water discharge of the Oka River in the winter-summer-fall season

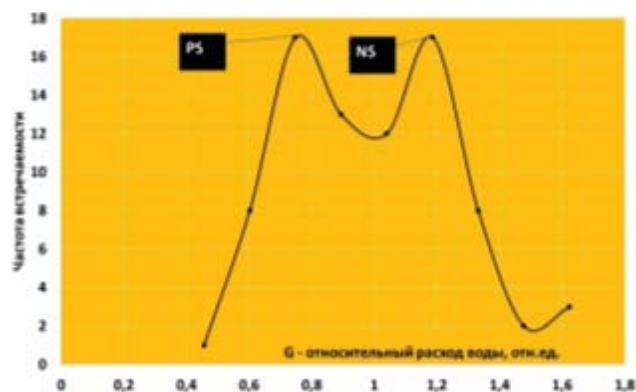


Рис. 3. Гистограмма распределения G -относительной величины расхода воды реки Оки в летне-осенний сезон

Fig. 3. Histogram of distribution of G -relative value of water discharge of the Oka River in the summer-fall season

Более детальный анализ показал, что состояние ПМ проявляется зимой, а НС – летом-осенью (рис. 3). Данный факт объясняется тем, что увеличение расхода воды зимой происходит вследствие изменения только внешних t -параметров: увеличение атмосферной температуры, которая влечет за собой таяние льда, снега как вдоль реки, так и вдоль её притоков. Летом к внешним осадкам подключается интенсивное испарение влаги реки и её притоков, обуславливающее изменение внутреннего t -параметра.

Форма статистического распределения *весеннего* расхода воды трехмодальна. Причем выборка состоит из 84 значений с данными расхода воды от 140 до $1290 \text{ м}^3/\text{с}$, константа $\chi=12,6$ при первой моде $383,17 \text{ м}^3/\text{с}$, среднее значение – $655 \text{ м}^3/\text{с}$, математические ожидания: $\mu_1=0,382$; $\mu_2=0,42$; $\mu_3=0,46$, соответ-

ствующие состояниям процессов: ПС; НС* и ПС(2)*a*. Во время весеннего половодья доминирующим внешним фактором увеличения расхода воды рек является поступление воды за счет осадков и таяния снега. Поэтому в распределении проявляется одномерное состояние НС*. Состояние ПС(2)*a* контролируется дополнительным стоком реки за счет её притоков.

Форма статистического распределения расхода воды *летне-осеннего* сезона бимодальна (рис. 3). Выборка состоит из 85 значений с данными расхода воды от 66 до 257 м³/с, константа $\chi=13,13$, средняя величина – 140,3 м³/с, математические ожидания: $\mu_1=0,382$; $\mu_2=0,43$, соответствующие состояниям процессов: ПС и НС.

Обсуждение результатов исследования

Полученные результаты статистического распределения вероятности расхода воды в речных

системах для разных сезонов времени позволяют провести сопоставления эмпирических состояний процессов с их теоретическими принципами.

В табл. 2 показаны описания состояний процессов преобразования речных систем рек Великая и Оки в различные периоды времени, где эмпирически выделенные состояния интенсивностей данных процессов соответствуют теоретическим принципам.

Проведем сравнительный анализ связи стока реки в весенний период со средней температурой (апрель и май) и суммой осадков за три месяца двух состояний процессов НС* и ПС(2)*a*. На основании табличных данных сайта [18] получены средние месячные значения температуры воздуха и осадков города Орла (в различные годы), расположенного в верховьях реки Оки. Причем для состояния процесса ПС(2)*a* выявлены только температурные данные.

Таблица 2. Сравнительные описания общих принципов состояний процессов преобразования систем и принципов преобразования речной системы при регистрации её стока

Table 2. Comparative descriptions of general principles of states of systems transformation processes and principles of river system transformation when registering its flow

Состояния States	Описание принципа состояния процесса Description of the process state principle	Описание состояния процесса преобразования речной системы Description of the state of the river system transformation
ПС/PS	Начальное равновесное состояние процесса Initial equilibrium state of the process	Состояние наименьшего расхода рек для любого сезона, спокойное течение State of lowest river flow for any season, calm currents
ПМ/PM	Уменьшение времени воздействия внешнего доминирующего фактора либо увеличение времени преобразования внутренней системы относительно равновесного состояния процесса Reducing the exposure time of the external dominant factor, or increasing the transformation time of the internal system relative to the equilibrium state of the process	Увеличение температуры в зимний период приводит к увеличению расхода воды вследствие таяния снега и льда реки и её притоков. Это связано только с уменьшением времени воздействия внешнего фактора – поступление единицы объема воды за меньшее время Increase of temperature in winter period leads to increase of water discharge due to melting of snow and ice of the river and its tributaries. This is only due to decreased time of external factor impact – inflow of a unit volume of water for less time
НС*/NS*	Уменьшение времени воздействия внешнего доминирующего фактора и пропорциональное увеличение времени преобразования внутренней системы относительно равновесного состояния процесса Reducing the time of influence of the external dominant factor and a proportional increase in the transformation time of the internal system relative to the equilibrium state of the process	В весенне-летний сезон к влиянию внешних осадков на расход воды прибавляются процессы испарения воды и увлажнение почвы. Это обусловлено появлением влияния внутреннего (временного) фактора на изменения расхода рек. Причем в данном случае основное влияние на расход испытывает сама река, без воздействия её притоков In the spring-summer season, water evaporation and soil moistening are added to the influence of external precipitation on water discharge. This is due to the appearance of the influence of internal (temporal) factor on changes in river discharge. Moreover, in this case, the main influence on the flow rate is experienced by the river itself, without the influence of its tributaries
НС/NS	Уменьшение времени воздействия внешнего фактора и пропорциональное увеличение времени преобразования внутренней системы включительно под действием доминирующего и альтернативного источников влияния относительно равновесного состояния процесса Reduction of time of influence of an external factor and a proportional increase of time of transformation of the internal system inclusive under the action of dominant and alternative sources of influence relative to the equilibrium state of the process	В летне-осенний период к предыдущему описанию НС*-состояния процесса прибавляется влияние на расход реки её притоков, что обусловлено увеличением дождевых осадков на территориях, прилегающих к притокам In summer-autumn period, to the previous description of the NS*-process state the influence on the river flow rate of its tributaries is added. It is caused by the increase of rainfall in the territories adjacent to the tributaries
ПС(2) <i>a</i> PS(2) <i>a</i>	Равновесное состояние процесса в альтернативном внешнем потоке относительно начального равновесного состояния процесса Equilibrium state of the process in the alternative external flow relative to the initial equilibrium state of the process	При отсутствии в весенне-летний период доминантного влияния температуры и при значительном влиянии дождевых осадков на расход воды реки на территориях, прилегающих к её притокам In spring-summer period, without dominant influence of temperature and significant influence of rainfall on the river flow in the areas adjacent to its tributaries

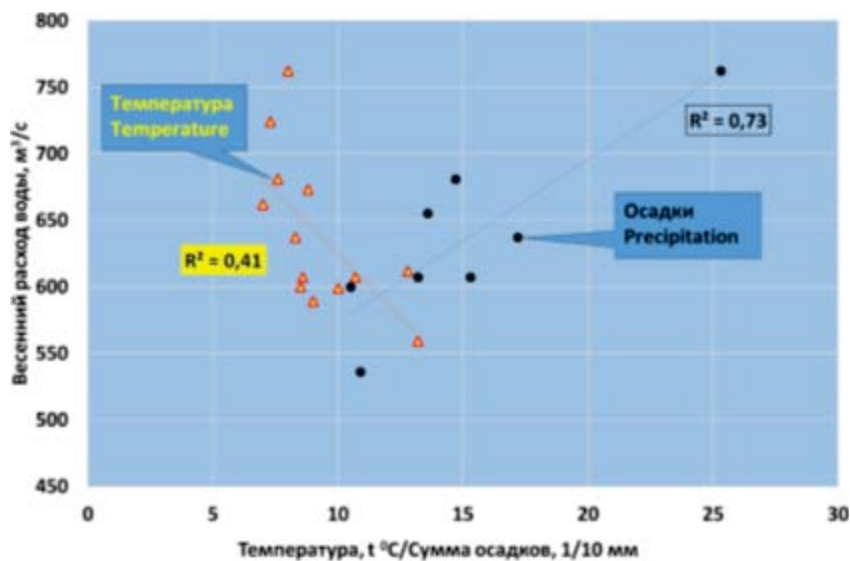


Рис. 4. Сопоставление среднего расхода воды реки Оки за весенний период (г. Калуга) со средней атмосферной температурой и 1/10 атмосферных осадков г. Орла для состояния процесса НС*

Fig. 4. Comparison of the average water discharge of the Oka River for the spring period (Kaluga city) with the average atmospheric temperature and 1/10 of the atmospheric precipitation of Orel city for the NS* process state

Анализ корреляционных связей в состоянии процесса НС* выявил следующие закономерности – с увеличением температуры воздуха в верховьях реки сток реки уменьшается, а с увеличением осадков расход воды повышается (рис. 4). Это объясняется следующим образом: положительная регрессия выборок данных осадков со стоком весьма очевидна, а вот отрицательную связь расхода воды с температурой можно объяснить испарением, т. е. проявлением внутренней характеристики – фазовым переходом элементов водной системы. На рис. 4 видно, что значимость модуля влияния температуры ($R = -0,64$) на расход воды меньше, чем значимость осадков ($R = +0,85$). Причины изменения расхода воды не связаны с притоками (рассматривается доминантное влияние в верховьях реки, т. е. отсутствие альтернативного влияния) и проявление двухкомпонентного внутреннего и внешнего воздействия подтверждает заявленное одномерное состояние процесса преобразования НС*.

В то же время для состояния процесса ПС(2)а коэффициент корреляции между выборками температуры и стока реки равен 0,36, что подтверждает отсутствие регрессии, т. е. внутреннее время преобразования остается постоянной величиной. К сожалению, в нашем случае нет возможности проверить влияние осадков, а тем более степень действия притоков реки. Можно только предположить, что для состояния ПС(2)а изменение стока реки происходит только в результате соответствующего изменения расхода воды её притоков.

В летне-осенний сезон формирование речного стока в основном происходит в бимодальном со-

стоянии процессов ПС и НС (рис. 3). Очевидно, что в данном периоде времени сильное влияние атмосферных осадков, значительной разницы температур (лето–осень) и зависимости от приточного потока приводит ко второй моде – процессу преобразования НС.

Согласно полученной зависимости (3), существует вычисляемый (унифицирующий) параметр χ , который отражает степень влияния нерегистрируемых фазовых изменений речного потока. Величина данного параметра должна быть обратно пропорциональна расходу воды рек и отражать температурное влияние.

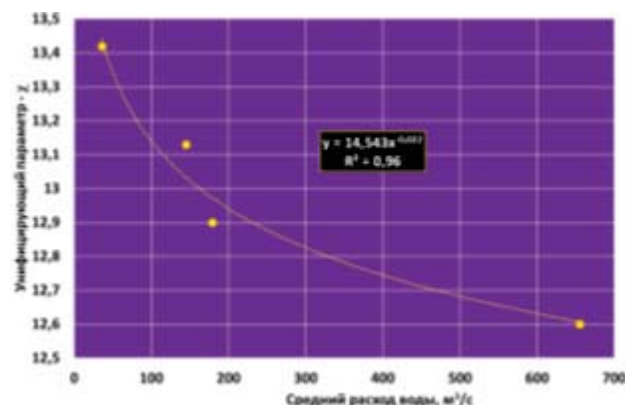


Рис. 5. Зависимость унифицирующего параметра от среднего сезонного расхода воды рек Оки и Великая

Fig. 5. Dependence of the unifying parameter on the average seasonal discharge of the Oka and Velikaya rivers

На рис. 5 этот факт хорошо проявился в степенном уравнении тренда, где отрицательная величина степени, характеризующая интенсивность фазовых трансформаций, равна $-0,022$. Чем больше данная величина по модулю, тем значительней интенсивность преобразования системы, т. е. усиливается температурное влияние.

Конечно, гидрографическую систему рек можно исследовать с точки зрения нелинейного динамического хаоса [19], приводящего к определению алгоритмов в условиях возмущения исходных данных, где сингулярные числа могут трансформироваться в полимодальную структуру [20]. Но в этом случае явная высокая неопределенность исходных данных значительно понижает вероятность точного предсказания направления эволюции речной системы.

Выводы

Интенсивности процессов контролируются временными параметрами – отношением внутреннего времени трансформации элементов, характеристик системы к внешнему времени воздействия на систему [13]. На основании двухпараметрической функции, в которой параметры могут быть переменными либо постоянными, при устойчивости и стабилизации процессов преобразования исследуемой системы определены три базовые состояния интенсивностей данных процессов: пропорционально-стабильное (ПС); пропорционально-мобильное (ПМ); непропорционально-стабильное (НС).

Рассматривая расход воды речных систем в качестве интенсивности непреобразованных элемен-

тов преобразующейся системы, можно использовать универсальное уравнение мод для унификации полимодальных распределений. Это позволяет привести в соответствие моды интенсивности полимодального статистического распределения с уже вычисленными семи константами-аттракторами универсальной кинематической теории преобразования открытых систем. Каждая константа, связанная с «золотой» пропорцией, отождествляется с универсальным принципом состояния процесса преобразования исследуемых систем и позволяет правильно интерпретировать состояние систем в настоящем времени.

По табличным данным (стандарта «Росгидромет») сезонного расхода воды рек Великая и Оки построены полимодальные распределения плотности вероятности их стока. После проведения унификации распределений величины мод стали полностью соответствовать константам универсальных принципов состояний процессов преобразования. В свою очередь, соответствующие интерпретации реальных процессов преобразования речной системы по существу совпадают с описанием универсальных принципов трансформации открытых систем.

Таким образом, на основании присутствия выборки расхода воды в речных системах, используя уравнение унификации полимодального распределения, можно определить состояние процесса преобразования речной системы в настоящем времени и, зная параметры внешнего воздействия, предсказать её будущее развитие.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лобанов С.А. Полимодальность законов распределения речного стока. – Владивосток: Изд-во ДВГАЭУ, 2004. – 104 с.
2. Lamperta A., Tlustý T. Resonance-induced multimodal body-size distributions in ecosystems. – 2013. – Vol. 110 (1). – P. 205–209. URL: <https://doi.org/10.1073/pnas.1211761110> (дата обращения 06.09.2023).
3. Merlo M.J., Parietti M., Etchegoin J.A. Long-term study of the life cycle of the freshwater snail *Heleobia parchappii* (Mollusca: Cochliopidae) in a lentic environment in Argentina // *Limnetica*. – 2016. – Vol. 35 (1). – P. 49–60. DOI: 10.23818/limn.35.04 URL: <https://www.limnetica.com/es/long-term-study-life-cycle-freshwater-snail-heleobia-parchappii-mollusca-cochliopidae-lentic> (дата обращения 06.09.2023).
4. Ashley G.M. Interpretation of polymodal sediments // *The Journal of Geology*. – 1978. – Vol. 86 (4). – P. 411–421. URL: <https://doi.org/10.1086/649710> (дата обращения 01.09.2023).
5. Distributions of particle sizes in black soil and their environmental significance in northeast China / Binghe Yan, Yulan Zhang, Shuying Zang, Qiang Chen, Li Sun // *Sustainability*. – 2021. – Vol. 13. – 3706. URL: <https://doi.org/10.3390/su13073706> (дата обращения 03.09.2023).
6. Torrecillas C.M., Halberta G.W., Lamprou D.A. A novel methodology to study polymodal particle size distributions produced during continuous wet granulation // *International Journal of Pharmaceutics*. – 2017. – Vol. 519. – P. 230–239. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378517317300248?via%3Dihub> (дата обращения 06.09.2023).
7. Fedoseev V.B., Fedoseeva E.N. Formation of Bi-and polymodal distributions and the Nonostwald behavior of disperse system // *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. – 2019. – Vol. 92. – № 5. – P. 1191–1200.
8. Hydrochemistry and sediment characteristics of polar periglacial lacustrine environments on Fisher Island and Broknes Peninsula, East Antarctica / Rajesh Asthana, Prakash Kumar Shrivastava, Hari Bahadur Srivastava, Mirza Javed Beg, Pradeep Kumar // *Advances in Polar Science*. – 2013. – Vol. 4. – № 24. – P. 281–295. URL: <http://journal.polar.org.cn/EN/10.3724/SP.J.1085.2013.00281> (дата обращения 06.09.2023).
9. Analysis of milling efficiency of the Vanadis 8 tool steel with additions of vanadium and molybdenum carbides / E.L. Barbedoa, P.H. Gonçalves, M.S. Lamoglia, A.M.P. Pontes, B.H.B. Kuffner, G.F. Gomes, G. Silva // *Materials Research*. – 2021. – Vol. 24. – № 5. URL: <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2021-0054> (дата обращения 03.09.2023).
10. Суханова В.В., Иванова О.А. О полимодальном распределении Курильского эпипелагического нектона по массе тела особей // *Известия Тихоокеанского научно-исследовательского рыбохозяйственного центра*. – 2001. – Т. 128. – С. 390–408.

11. Мельник И.А., Недоливко Н.М. Экстремумы дискретного распределения содержания бора как показатели гидродинамики осадконакопления // Нефтяное хозяйство. – 2022. – № 10. – С. 14–18.
12. Мельник И.А. Полимодальность гистограмм геологических характеристик как критерий флюидодинамики // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2022. – Т. 333. – № 9. – С. 66–74.
13. Мельник И.А. Полимодальность распределения вторичных каолинитов в открытых системах песчаных коллекторов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2023. – Т. 334. – № 8. – С. 17–29.
14. Швейкина В.И., Кожевникова И.А. Нелинейная модель колебаний речного стока с хаотическими режимами // Водное хозяйство России. – 2012. – № 6. – С. 4–20.
15. Стандарт организации «Росгидромет» 52.08.41-2017. Основные гидрогеологические характеристики при нестационарности временных рядов, обусловленной влиянием климатических факторов. Рекомендации по расчету / В.Ю. Георгиевский, А.Г. Лобанова, Т.Г. Молчанова, Е.А. Грек, Е.В. Гуревич, Д.В. Георгиевский. – СПб.: ФБГУ «ГГИ», 2017. – 42 с. URL: <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293738/4293738978.pdf> (дата обращения 01.09.2023).
16. Лобанов С.А., Задоя Д.С. Картографирование характеристик полимодальности законов распределения годового стока рек Сибири и Дальнего Востока Арктического бассейна // Экологические системы и приборы. – 2013. – № 3. – С. 17–20.
17. Князева Е.Н., Курдюмов С.П. Основания синергетики. Синергетическое мировидение. – М.: КомКнига, 2005. – 240 с.
18. Погода и климат. URL: <http://www.pogodaiklimat.ru/history/27906.htm> (дата обращения 05.09.2023).
19. Малинецкий Г.Г., Потапов А.Б. Нелинейная динамика и хаос: основные понятия. – М.: Либроком, 2018. – 240 с.
20. Куликов В.Б. Восстановление полимодальных плотностей вероятности по экспериментальным данным в структурах со стохастическими свойствами // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. – 2014. – № 1. – Т. 1. – С. 248–256.

Информация об авторах

Игорь Анатольевич Мельник, доктор геолого-минералогических наук, профессор отделения нефтегазового дела Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. melnik@tpu.ru

Поступила в редакцию: 28.09.2023

Поступила после рецензирования: 12.10.2023

Принята к публикации: 20.11.2023

REFERENCES

1. Lobanov S.A. *Polymodality of river flow distribution laws*. Vladivostok, DVGAU Publ., 2004. 104 p. (In Russ.)
2. Lamperta A., Tlustý T. *Resonance-induced multimodal body-size distributions in ecosystems*, 2013, vol. 110, no. 1, pp. 205–209. Available at: <https://doi.org/10.1073/pnas.1211761110> (accessed 6 September 2023).
3. Merlo M.J., Parietti M., Etchegoin J.A. Long-term study of the life cycle of the freshwater snail *Heleobia parchappii* (Mollusca: Cochliopidae) in a lentic environment in Argentina. *Limnetica*, 2016, vol. 35, no. 1, pp. 49–60. DOI: 10.23818/limn.35.04 Available at: <https://www.limnetica.com/es/long-term-study-life-cycle-freshwater-snail-heleobia-parchappii-mollusca-cochliopidae-lentic> (accessed 6 September 2023).
4. Ashley G.M. Interpretation of polymodal sediments. *The Journal of Geology*, 1978, vol. 86, no. 4, pp. 411–421. Available at: <https://doi.org/10.1086/649710> (accessed 1 September 2023).
5. Binghe Yan, Yulan Zhang, Shuying Zang, Qiang Chen, Li Sun. Distributions of particle sizes in black soil and their environmental significance in northeast China. *Sustainability*, 2021, vol. 13, 3706. Available at: <https://doi.org/10.3390/su13073706> (accessed 3 September 2023).
6. Torrecillas C.M., Halberta G.W., Lamprou D.A. A novel methodology to study polymodal particle size distributions produced during continuous wet granulation. *International Journal of Pharmaceutics*, 2017, vol. 519, pp. 230–239. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378517317300248?via%3Dihub> (accessed 6 September 2023).
7. Fedoseev V.B., Fedoseeva E.N. Formation of Bi-and polymodal distributions and the Nonostwald behavior of disperse system. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 2019, vol. 92, no. 5, pp. 1191–1200.
8. Rajesh Asthana, Prakash Kumar Shrivastava, Hari Bahadur Srivastava, Mirza Javed Beg, Pradeep Kumar. Hydrochemistry and sediment characteristics of polar periglacial lacustrine environments on Fisher Island and Broknes Peninsula, East Antarctica. *Advances in Polar Science*, 2013, vol. 4, no. 24, pp. 281–295. Available at: <http://journal.polar.org.cn/EN/10.3724/SP.J.1085.2013.00281> (accessed 6 September 2023).
9. Barbedoa E.L., Gonçalves P.H., Lamoglia M.S., Pontes A.M.P., Bastos Kuffner B.H., Gomes G.F., Silva G. Analysis of milling efficiency of the Vanadis 8 tool steel with additions of vanadium and molybdenum carbides. *Materials Research*, 2021, vol. 24, no. 5. Available at: <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2021-0054> (accessed 3 September 2023).
10. Sukhanova V.V., Ivanova O.A. Polimodal distribution of Kuril epipelagic nekton by an individual body mass. *Izvestiya Tikhookeanskogo nauchno-issledovatel'skogo rybokhozyaystvennogo tsentra*, 2001, vol. 128, pp. 390–408. (In Russ.)
11. Melnik I.A., Nedolivko N.M. Extremes of boron content discrete distribution as indices of sedimentation hydrodynamics. *Oil Industry*, 2022, no. 10, pp. 14–18. (In Russ.)
12. Melnik I.A. Polymodality of histograms of geological characteristics as a criterion of fluid dynamics. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2022, vol. 333, no. 9, pp. 66–74. (In Russ.)
13. Melnik I.A. Polymodality of distribution of secondary kaolinites in open systems of sand reservoirs. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2022, vol. 334, no. 8, pp. 17–29. (In Russ.)

14. Shveykina V.I., Kozhevnikova I.A. nonlinear model of variation in streamflow with chaotic modes. *Vodnoe khozyaystvo Rossii*, 2012, no. 6, pp. 4–20. (In Russ.)
15. Georgievskiy V.Yu., Lobanova A.G., Molchanova T.G., Grek E.A., Gurevich E.V., Geogievskiy D.V. *Standard of the organization "Roshydromet" 52.08.41-2017. Basic hydrogeological characteristics under non-stationarity of time series due to the influence of climatic factors. Recommendations for calculation*. St Petersburg, FBGU «GGI» Publ., 2017. 42 p. (In Russ.) Available at: <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293738/4293738978.pdf> (accessed 1 September 2023).
16. Lobanov S.A., Zadoya D.S. Mapping the characteristics of polymodality of distribution laws of annual river flow in Siberia and Far East of Arctic basin. *Ekologicheskie sistemy i pribory*, 2013, no. 3, pp. 17–20. (In Russ.)
17. Knyazeva E.N., Kurdyumov S.P. *Foundations of synergetics. Synergetic worldview*. Moscow, KomKniga Publ., 2005. 240 p. (In Russ.)
18. *Weather and climate*. (In Russ.) Available at: <http://www.pogodaiklimat.ru/history/27906.htm> (accessed 5 September 2023).
19. Malinetskiy G.G., Potapov A.B. *Nonlinear dynamics and chaos: basic concepts*. Moscow, Librokom Publ., 2018. 240 p. (In Russ.)
20. Kulikov V.B. Reconstruction of polymodal densities of probability by the experimental data in structures with stochastic properties. *Vestnik of Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod*, 2014, vol. 1, no. 1, pp. 248–256. (In Russ.)

Information about the authors

Igor A. Melnik, Dr. Sc., Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. melnik@tpu.ru

Received: 28.09.2023

Revised: 12.10.2023

Accepted: 20.11.2023

УДК 662.6/.9
DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4313
Шифр специальности ВАК: 2.4.6

Комплексная СВЧ-переработка высокозольного бурого угля для нужд энергетической и металлургической отраслей

Р.Б. Табакаев^{1,2✉}, К.О. Пономарев¹, И.К. Калинин²,
М.А. Гайдабрус¹, Н.А. Шулаев¹, П.М. Елецкий³

¹ Тюменский государственный университет, Россия, г. Тюмень

² Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г. Томск

³ Институт катализа СО РАН, Россия, г. Новосибирск

✉ r.b.tabakaev@utmn.ru

Аннотация. *Актуальность* исследования обусловлена потребностью Томской области в ценных энергетических ресурсах, получаемых из местных низкосортных ресурсов, для разработки имеющихся в регионе железорудных месторождений и покрытия энергетических нужд. *Цель:* исследование газообразных и твердых продуктов, получаемых из низкосортного бурого угля Томской области (Таловское месторождение) в условиях СВЧ-пиролиза, применительно к использованию в энергетической и металлургических отраслях. *Объекты:* бурый уголь Таловского месторождения (Томская область). *Методы:* аттестованные методики ГОСТ для определения теплотехнических характеристик и элементного состава органической и минеральной частей угля, метод «передачи-отражения» для измерения мнимой (ϵ'') и действительной (ϵ') составляющих комплексной диэлектрической проницаемости, физический эксперимент, газовый анализ, метод Брунауэра–Эммета–Теллера для измерения текстурных характеристик. *Результаты.* Бурый уголь Таловского месторождения имеет высокие значения влажности и зольности на рабочее состояние, что обуславливает низкое значение его теплоты сгорания. Такие характеристики позволяют отнести уголь к низкосортному топливу, что указывает на нецелесообразность его применения в качестве сырья для энергетической и металлургической отраслей. Термическая переработка посредством СВЧ-пиролиза позволяет получить из низкосортного таловского угля высококалорийное (теплота сгорания выше 21 МДж/м³) и экологичное (доля водорода более 29 %) газообразное топливо. Образующийся при этом твердый углеродный остаток имеет зольность выше 48 %, что явилось причиной проведения его химической обработки в растворе HF и HCl. В результате обработки твердого углеродистого остатка значение его зольности снизилось более чем на 38 %, содержание серы – более чем в 1,5 раза. Полученный продукт по своим характеристикам соответствует используемым на данный момент углеродным продуктам – полукоксу, коксу и углеродному восстановителю для ферросплавного производства.

Ключевые слова: Низкосортный уголь, высокозольное топливо, Таловское месторождение бурого угля, СВЧ-пиролиз, углеродистый остаток, генераторный газ, углеродный восстановитель

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ № 22-19-00410 «Разработка научно-технических основ технологии получения продуктов СВЧ-пиролиза из био-угольных композиций». Аналитические исследования проводились на научном оборудовании, закупленном в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0038).

Для цитирования: Комплексная СВЧ-переработка высокозольного бурого угля для нужд энергетической и металлургической отраслей / Р.Б. Табакаев, К.О. Пономарев, И.К. Калинин, М.А. Гайдабрус, Н.А. Шулаев, П.М. Елецкий // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 1. – С. 57–68. DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4313

UDC 662.6/.9
DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4313

Complex microwave processing of high-ash brown coal in relation to the energy and metallurgical industries

R.B. Tabakaev^{1,2✉}, K.O. Ponomarev¹, I.K. Kalinich²,
M.A. Gaidabrus¹, N.A. Shulaev¹, P.M. Yeletsky³

¹ University of Tyumen, Tyumen, Russian Federation

² National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation

³ Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russian Federation

✉ r.b.tabakaev@utmn.ru

Abstract. Relevance. The need of the Tomsk region for valuable energy resources obtained from local low-grade resources to develop iron ore deposits available in the region and cover energy needs. **Aim.** To study gaseous and solid products obtained from low-grade brown coal of the Talovsky deposit (Tomsk region) under microwave pyrolysis conditions in relation to the energy and metallurgical industries. **Objects.** Brown coal of the Talovsky deposit (Tomsk region). **Methods.** Certified SS methods to determine thermal characteristics and elemental composition of coal organic and mineral parts, the "transmission-reflection" method for measuring imaginary (ϵ'') and real (ϵ') components of the complex dielectric permittivity, physical experiment, gas analysis, Brunauer–Emmett–Teller method for measuring texture characteristics. **Results.** Brown coal of the Talovsky deposit has high values of moisture and ash contents for operating conditions, which leads to a low calorific value. Such characteristics make it possible to classify coal as a low-grade fuel, which indicates the inexpediency of its use as a raw material for the energy and metallurgical industries. Thermal processing by means of microwave pyrolysis makes it possible to obtain a high-calorie (heat of combustion over 21 MJ/m³) and environmentally friendly (hydrogen content over 29%) gaseous fuel from the low-grade brown coal of the Talovsky deposit. The resulting solid carbonaceous residue has an ash content of over 48%, which required its chemical treatment in a solution of HF and HCl. As a result of the solid carbonaceous residue treatment, its ash content decreased by more than 38%, the sulfur content – by more than 1.5 times. According to its characteristics, the resulting product corresponds to the currently available carbonaceous products – semi-coke, coke and carbon reducing agent for ferroalloy production.

Keywords: Low-grade coal, high-ash fuel, brown coal of the Talovsky deposit, microwave pyrolysis, carbonaceous residue, generator gas, carbon reducing agent

Acknowledgements: This work was supported by the Russian Science Foundation project no. 22-19-00410 "Development of scientific and technical fundamentals for the technology of microwave pyrolysis products from bio-coal compositions". Analytical studies were carried out using scientific equipment purchased within the governmental order for Boreskov Institute of Catalysis (project FWUR-2024-0038).

For citation: Tabakaev R.B., Ponomarev K.O., Kalinich I.K., Gaidabrus M.A., Shulaev N.A., Yeletsky P.M. Complex microwave processing of high-ash brown coal in relation to the energy and metallurgical industries. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 1, pp. 57–68. DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4313

Введение

Россия обладает огромным природно-ресурсным потенциалом [1]. Одним из добываемых в России полезных ископаемых, используемых в металлургической промышленности при производстве чугуновых и стальных сплавов, является бурый железняк, или лимонит (Fe₂O₃). Месторождениями бурого железняка являются Тульская и Липецкая области России, а также Алапаевское, Бакальское, Кыштымское и Карабашское месторождения, сформированные на Урале. Крупнейшим (с запасами железа более 28 млрд т [2]) месторождением этой руды является Западно-Сибирский желе-

зородный бассейн, располагающийся преимущественно в Томской области. Это железорудное месторождение включает пять рудных залежей (Бакчарская, Колпашевская, Парабельская, Парбигская и Чузикская), самой крупной из которых является Бакчарское месторождение в 200 км к северо-западу от города Томска. Разработка железорудных месторождений, как правило, целесообразна в случае близлежащего расположения металлургического комбината, функционирование которого возможно лишь при наличии энергетических ресурсов и развитого транспортного сообщения. Можно заметить, что залежи руды Fe₂O₃ в Томской области

сформированы в районах с большим количеством минерализованной воды: болотистые места, побе-режья рек, озер, палеоморей и их дно. Как след-ствие, в таких окрестностях располагаются высо-коминерализованные торфяные и буроугольные месторождения. В Томской области насчитывается более ста локализаций бурого угля, а перспектива освоения Бакcharского железорудного месторожде-ния инициировала колоссальный интерес к Талов-скому месторождению угля (примерно в 25 км се-вернее Томска) как к наиболее крупному и геогра-фически удачно расположенному участку [3].

Уголь остается важным источником энергии в мире в настоящее время и на долгосрочную пер-спективу [4, 5]. Однако бурый уголь, используемый в регионах в качестве энергетического топлива для нужд местной энергетики, имеет ряд недостатков (высокая влажность, зольность, крошимость и низ-кая теплота сгорания), что приводит к высоким эксплуатационным затратам в процессе его эксплу-атации. Показано [6], что прямое энергетическое использование угля (сжигание) или преобразование его в жидкое топливо недостаточно эффективны и ухудшают экологическую ситуацию в регионах. Так как возобновляемые источники энергии в виде биомассы пока не готовы стать альтернативой углю по производству энергии [7], а снижение мирового потребления в ближайшие 20 лет не предвидится, важной задачей России остается повышение каче-ства угля [8]. Как следствие, перспективной видит-ся [9–12] термическая переработка бурого угля с получением ценных газообразных (например, ме-тан), жидких (например, смола) и твердых (углеро-дистый остаток, который может быть превращен в гуминовую кислоту или использован как полу-кок/сорбент/мелиорант) продуктов. В последнем случае, как правило, используется традиционный метод термической переработки сырья – медлен-ный слоевой пиролиз. При этом в последнее время большее внимание уделяется микроволновому из-лучению (СВЧ-излучению) как перспективному и ресурсоэффективному направлению термической переработки низкосортного угля [13, 14].

При СВЧ-излучении буроугольное сырье нагре-вается в объеме, а не в ограниченной области, как в условиях медленного пиролиза при передаче тепла теплопроводностью [15]. При переработке сырья таким методом существует много факторов (коли-чество пиролизуемого сырья, температура пироли-за, время нагрева [16]), влияющих на выход лету-чих, количество твердого углеродистого остатка и их свойства. Показано [16–18], что эта технология требует меньше времени обработки и может быть более эффективной по сравнению с пиролизом в условиях электрического нагрева. Установлено, что при СВЧ-излучении бурый уголь образует больше

газообразных продуктов и меньше смол по сравне-нию с традиционным пиролизом [18]. Удельная площадь поверхности и объем пор у биоугля из низкосортного угля, полученного в условиях СВЧ-излучения, больше, чем у биоугля, полученного методом медленного пиролиза (текстурные харак-теристики в обоих методах с ростом температуры термической переработки увеличивались) [18]. Установлено [17], что уплотнение угля позволяет существенно ускорить процесс микроволновой конверсии с получением высококачественного кок-са. Также увеличение скорости конверсии низко-сортного бурого угля в условиях СВЧ-излучения достигается при использовании «микроволновых поглотителей», например, SiC , CuO , Fe_2O_3 , K_2CO_3 , FeSO_4 , CaCl_2 [19, 20].

Опубликованных работ, посвященных СВЧ-облучению низкосортных видов угля, ограничен-ное количество, поэтому исследователи отмеча-ют [21], что микроволновый пиролиз бурого угля изучен недостаточно и механизмы, протекающие в этом процессе, описаны неполностью. Это гово-рит о необходимости дальнейшего изучения влия-ния СВЧ-излучения на угли, биомассу и их смеси перед началом возможного масштабирования микроволновой технологии [17]. Конверсия мест-ных низкосортных видов топлива в условиях СВЧ-излучения является актуальной задачей в рамках обеспечения удаленных децентрализован-ных потребителей тепловой и электрической энер-гией при минимальных для них денежных затра-тах. Эффективное энергетическое использование термически переработанного угля возможно при понимании механизмов протекания выбранного процесса переработки сырья, обосновании его це-лесообразности и знании свойств получаемого в процессе пиролиза продукта.

Целью работы являлось исследование газооб-разных и твердых продуктов, получаемых из низ-косортного бурого угля Томской области (Талов-ское месторождение) в условиях СВЧ-пиролиза, применительно к использованию в энергетической и металлургических отраслях.

Материалы и методы

Объект исследования

Исследуемая керновая проба бурого угля ото-брана близ населенного пункта село Наумовка (Томская область, Томский район). Таловский уголь после достижения воздушно-сухого состоя-ния хрупкий, коричневого цвета, имеет неоднород-ный состав, представленный визуальными различ-ными неразложившимися остатками древесины и органических веществ, что позволяет отнести его к топливам ранней стадии метаморфизма.

Теплотехнические характеристики и элементный анализ

Определение теплотехнических характеристик и элементного состава (содержание элементов органической части C, H, N, S, O) таловского угля проводили стандартными методами: зольность (A^d) – ГОСТ Р 55661-2013; выход летучих веществ (V^{daf}) – ГОСТ Р 55660-2013. Общую и аналитическую влагу определяли с использованием анализатора влажности Элвис-2С (ЭЛИЗА, Россия). Измерение значения низшей теплоты сгорания (Q_i') проводили на калориметре АБК-1В (РЭТ, Россия) согласно ГОСТ 147-2013. Элементный состав устанавливали при помощи анализатора Vario Unicube (Elementar, Германия). Перед каждым измерением работоспособность прибора проверяли на стандартном образце сульфаниламида (C=41,68 %; H=4,04 %; N=8,05 %; S=18,47 %). Содержание кислорода (мас. %) определяли по остатку:

$$O^d = 100 - C^d - H^d - N^d - S^d - A^d, \%,$$

где C^d , H^d , N^d , S^d – содержание углерода, водорода, азота и серы, пересчитанное на сухую массу (мас. %); A^d – зольность угля в пересчете на сухую массу, %.

Изучение зольного остатка

Состав зольного остатка (SiO_2 , SO_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO и TiO_2) определяли в соответствии с ГОСТ Р 59592-2021: содержание SiO_2 и SO_3 в зольном остатке после сжигания таловского угля измеряли гравиметрическим методом, Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO и MgO – комплексометрическим методом, TiO_2 – спектрофотометрическим методом.

Измерение диэлектрических характеристик

Измерение диэлектрических характеристик образца осуществляли методом «передачи–отражения», описанным в работе [22]. Данная методика характеризуется тем, что отсутствует необходимость определения положения образца внутри коаксиальной воздушной линии в процессе исследований.

Для измерений использован векторный сетевой анализатор Р4М-18 (Микран, Россия), который предварительно калибровали. Затем тороидальный образец помещали между внутренним и внешним проводниками воздушной линии, и осуществляли измерения характеристик «передачи» и «отражения». Измерения проводили в диапазоне частот от 40 МГц до 18 ГГц. Исходя из полученных характеристик, путем пересчета определяли величины мнимой (ϵ'') и действительной (ϵ') составляющих комплексной диэлектрической проницаемости в зависимости от частоты излучения. Из этих параметров рассчитывали величину тангенса диэлектрических потерь, характеризующего величину

мощности, поглощаемой образцом. Расчет осуществляли по формуле:

$$tg(\delta) = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}.$$

СВЧ-пиролиз таловского угля

Эксперименты проведены на установке микроволнового пиролиза, принципиальная схема которой представлена на рис. 1. В процессе эксперимента образец таловского угля в форме гранулы – 3 с диаметром 12 мм, высотой 30 мм и массой $3,0 \pm 0,1$ г помещали в кварцевую трубку – 2, закрепленную в реакторе – 1, осуществляли продувку азотом в течение всего эксперимента (расход 0,5 л/мин.). При помощи магнетрона – 9 (паспортная мощность 750 Вт) генерировали излучение с частотой 2,45 ГГц, поступающее в реактор – 1 через циркулятор – 7. Мощность СВЧ-излучения, измеренная непосредственно перед входом в систему (перед образцом), – 400 Вт. Часть излучения, не поглощенная образцом, перенаправлялась с помощью циркулятора – 7 в водоохлаждаемую нагрузку – 8, где трансформировалась в тепло.

Поглощение СВЧ-излучения приводило к нагреву образца и выделению жидких и газообразных продуктов, удаляемых из рабочей области за счет продувки азотом. После последовательного прохождения фильтров – 12–15 газ разделялся на два потока: первый принудительно направляли 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. Теплоту сгорания получаемого газа устанавливали по компонентному составу в соответствии с рекомендациями [23]:

$$Q_i^d = 0,01 \cdot (CO \cdot Q_{CO} + H_2 \cdot Q_{H_2} + CH_4 \cdot Q_{CH_4}),$$

МДж/м³,

где CO , H_2 , CH_4 – доли соответствующих компонентов, %; Q_{CO} , Q_{H_2} , Q_{CH_4} – теплотворная способность соответствующих компонентов, МДж/м³. Теплота сгорания монооксида углерода (CO), водорода (H_2) и метана (CH_4) составляет 12,64, 10,79 и 35,88 МДж/м³ соответственно.

Измерение температуры образца осуществляли с помощью пирометра «FinePower DIN21H» при открывании штуцера отвода газов – 6. Максимальная температура в процессе измерений достигала 613 °С. После визуального окончания эксперимента твердый углеродистый остаток извлекали из реактора, взвешивали на весах для дальнейшего определения выхода продукта.

Более подробно методика подготовки образцов и проведения эксперимента описана в работе [24].

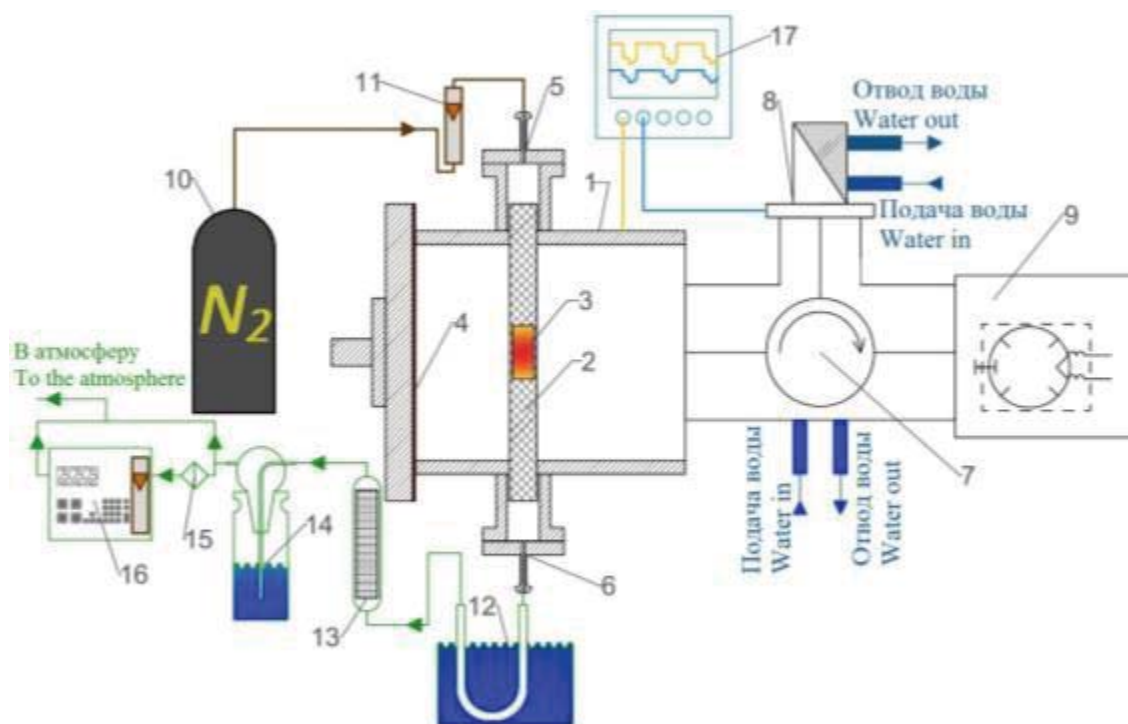


Рис. 1. Установка микроволнового пиролиза: 1 – реактор, 2 – кварцевая трубка, 3 – цилиндрический образец, 4 – подвижная мембрана с механизмом регулирования, 5 – штуцер подачи азота, 6 – штуцер отвода газа, 7 – микроволновый циркулятор, 8 – нагрузка, 9 – магнетронный СВЧ генератор, 10 – бак с азотом, 11 – ротаметр, 12 – теплообменник, 13 – стеклянный фильтр, 14 – гидравлический затвор, 15 – фильтр очистки пробы (PTFE, пористость 0,2 мкм), 16 – газоанализатор, 17 – осциллограф

Fig. 1. Microwave pyrolysis device: 1 – reactor, 2 – quartz tube, 3 – cylindrical sample, 4 – movable membrane with an adjustment mechanism, 5 – nitrogen inlet valve, 6 – gas outlet valve; 7 – microwave circulator, 8 – load, 9 – magnetron microwave generator, 10 – nitrogen tank, 11 – rotameter, 12 – cooler, 13 – glass filter, 14 – water seal, 15 – PTFE filter, 16 – gas analyzer, 17 – oscilloscope

Характеристики твердого углеродистого остатка, полученного в процессе СВЧ-пиролиза

Теплотехнические характеристики и элементный состав твердого углеродистого остатка определяли аналогично исходному сырью (раздел «Объект исследования»).

Удельную поверхность образцов углеродистого остатка, полученного в результате СВЧ-излучения бурого угля, определяли по методу Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) на основе данных изотерм низкотемпературной адсорбции азота, полученных с использованием адсорбционного анализатора удельной поверхности и пористости 3P sync 210 (Ribori Instrumentation, Германия). Образцы предварительно высушивали при 125 °С в течение 2 ч. Затем осуществляли дегазацию углеродистых остатков в вакууме в течение 12 часов при температуре 270 °С. Измерения проводили при температуре минус 196 °С.

Повышение качества углеродистого остатка

Используемый остаток СВЧ-пиролиза подвергали кислотному выщелачиванию для удаления минеральной фазы следующим образом. На первом этапе образец остатка обрабатывали концентриро-

ванным раствором HF (ТУ 6-09-3401-88, ч.д.а., 46–49 мас. % HF), взятым в количестве 100 мл на 25 г угля (~пятикратный избыток по отношению к SiO₂ угля). Образец непрерывно перемешивали на магнитной мешалке в течение 3 ч с использованием пластикового стакана. Затем промывали деионизированной водой до нейтрального pH. На второй стадии отмывку проводили избытком 3N HCl для удаления минеральных примесей, которые могли остаться в образце, аналогичным образом. Затем образец также промывали деионизированной водой до нейтрального pH с использованием стеклянного фильтра, с последующей сушкой в течение ночи при 120 °С в сушильном шкафу. Анализ на содержание зольной компоненты, для контроля глубины выщелачивания остатка СВЧ пиролиза, проводили так же, как и в случае исходного таловского угля – в соответствии с ГОСТ Р 55661-2013.

Результаты экспериментов и обсуждение Характеристики исходного топлива

Теплотехнические характеристики и элементный состав исходного бурого угля Таловского месторождения представлены в табл. 1.

Таблица 1. Теплотехнические характеристики и элементный состав пробы бурого угля Таловского месторождения (Томская область)

Table 1. Thermal characteristics and elemental composition of the brown coal of the Talovsky deposit (Tomsk region) sample

Образец Sample	W_r , рабочая влажность moisture, %	A^d , зольность на сухую массу вещества, % мас. ash on dry basis, wt %	V^{daf} , выход летучих ве- ществ, % мас. volatile matter yield, wt %	Q_i^r , низшая теплота сгора- ния, МДж/кг net calorific value, MJ/kg	Элементный состав на сухую беззольную массу вещества, % мас. Elemental composition on dry-ash-free basis, wt %				
					C^{daf}	H^{daf}	N^{daf}	S^{daf}	O^{daf}
Бурый уголь Таловского месторождения Brown coal of the Talov- sky deposit	51,0	22,6	59,2	7,4	63,95	5,23	0,62	0,75	29,45

Таблица 2. Компонентный состав зольного остатка после сжигания таловского угля

Table 2. Component composition of the ash residue after burning coal of the Talovsky deposit

Компонент зола Ash components	Содержание компонента в зольном остатке % мас. Ash composition, wt %							$\Sigma K/O$
	SiO_2	$Al_2O_3+TiO_2$	Fe_2O_3	SO_3	CaO	MgO	Другие/Others (Na_2O , K_2O , P_2O_5 и др./et al.)	
	65,6	13,0	5,3	3,8	9,0	2,3	1,0	

Видно, что по значению влажности таловский уголь относится к пятой группе, согласно международной классификации, что существенно усложняет его транспортировку, особенно в зимний период [25]. Стоит отметить довольно высокую зольность угля ($A^d=22,6\%$), что в совокупности с высокой влажностью ($W_t^f=51,0\%$) обуславливает низкое значение его теплоты сгорания ($Q_i^f=7,4$ МДж/кг). Однако высокий выход летучих веществ свидетельствует о его термической нестабильности при нагреве.

Состав зольного остатка, представленный в табл. 2, показывает, что основные компоненты зола представлены оксидами кремния (SiO_2), кальция (CaO), алюминия и титана ($Al_2O_3+TiO_2$). При этом отношение кислотных оксидов к основным ($\Sigma K/O$) составляет 6,4, что, согласно [26], указывает на отсутствие шлакования поверхностей нагрева топочной камеры при сжигании.

Анализируя полученные результаты, можно прийти к выводу, что бурый уголь Таловского месторождения относится к низкосортным видам топлива. Использование такого топлива традиционными методами сжигания, как правило, неэффективно и экономически нецелесообразно, что требует поиска вариантов его предварительной подготовки, например, термическим обогащением.

СВЧ-пиролиз таловского угля

На рис. 2 представлены результаты влияния частоты излучения на мнимую (ϵ'') и действительную (ϵ') составляющие комплексной диэлектрической проницаемости таловского угля. При воздействии СВЧ-излучения нагрев таловского угля осуществляется за счет рассеяния электрической мощности, которая называется диэлектрическими потерями.

Для оценки величины рассеиваемой мощности используют тангенс угла диэлектрических потерь [27]. Мощность, рассеиваемая в угле и переходящая в теплоту, тем больше, чем больше величина тангенса угла диэлектрических потерь. Величину тангенса угла диэлектрических потерь ($\tan(\delta)$) можно определить из отношения мнимой составляющей комплексной диэлектрической проницаемости (ϵ'') к действительной (ϵ'). Таким образом, можно построить зависимость $\tan(\delta)$ от частоты излучения (рис. 3).

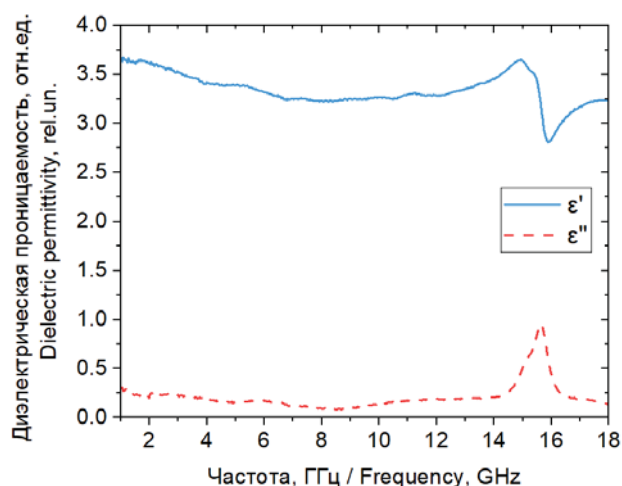


Рис. 2. Диэлектрическая проницаемость таловского угля в зависимости от частоты излучения

Fig. 2. Dielectric permittivity of the Talovsky deposit coal depending on radiation frequency

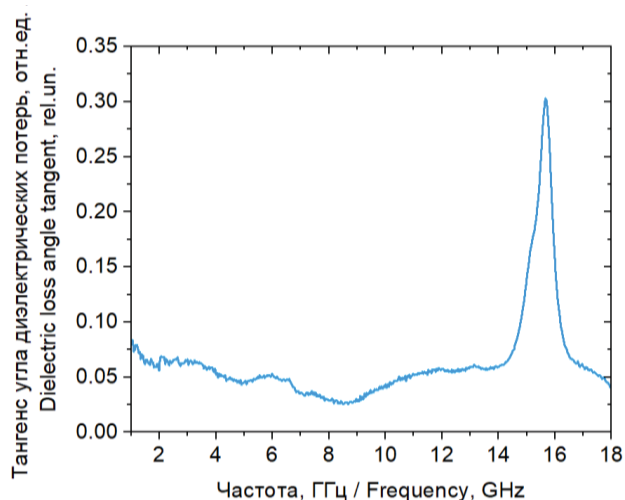


Рис. 3. Тангенс угла диэлектрических потерь в зависимости от частоты излучения

Fig. 3. Dielectric loss angle tangent depending on radiation frequency

Из рис. 3 видно, что значение тангенса угла диэлектрических потерь, а следовательно, и обеспечивающей нагрев рассеиваемой мощности, не постоянно и зависит от частоты. Для обеспечения максимально возможного уровня поглощаемой образцом мощности необходимо использовать частоту, на которой величина диэлектрических потерь имеет максимальную величину. Наибольшие значения наблюдаются на частотах 2–4 и 14–17 ГГц. Пик в диапазоне частот 14–17 ГГц, вероятнее всего, объясняется наличием объемного резонанса, связанного с размерами исследуемого образца [22]. Полученные результаты указывают на возможность эффективного использования наиболее рас-

пространенных и доступных магнетронов с частотой излучения 2,45 ГГц.

Под воздействием СВЧ-излучения происходит разрыв химических связей в органической составляющей таловского угля, в результате чего практически в равном соотношении формируются твердый углеродистый остаток и летучие продукты пиролиза (пары смолы и пирогенетической влаги, газ).

Состав газа, полученного в процессе СВЧ-пиролиза, представлен на рис. 4. Видно, что газ имеет низкое содержание негорючего углекислого газа (доля CO_2 менее 1 %). Высокая доля водорода в составе газа (более 29 %), характерная для паровой или парокислородной газификации угля [28, 29], указывает на экологичность его использования в качестве топлива. Высокие концентрации горючих компонентов (CH_4 , CO , H_2) приводят в совокупности к высокому значению теплоты сгорания получаемого газа, равному $21,2 \text{ МДж/м}^3$, что превосходит теплотворную способность газа, получаемого в процессе медленного или быстрого видов пиролиза угля ($Q_i^d = 13\text{--}15 \text{ МДж/м}^3$) [30–32].

Характеристики полученного твердого углеродистого остатка представлены в табл. 3. Видно, что после пиролиза зольность углеродного остатка по сравнению с исходным сырьем выросла на 25,7 % и составила практически половину от его массы. Ожидаемое при термической переработке увеличение доли углерода ($\Delta C^{daf} = 22,32 \%$) способствовало росту теплоты сгорания углеродистого остатка. Стоит также отметить довольно высокую удельную площадь поверхности углеродного остатка ($S_{\text{вст}} = 144 \text{ м}^2/\text{г}$), сопоставимую со значением [33], полученным при пиролизе в кипящем слое.

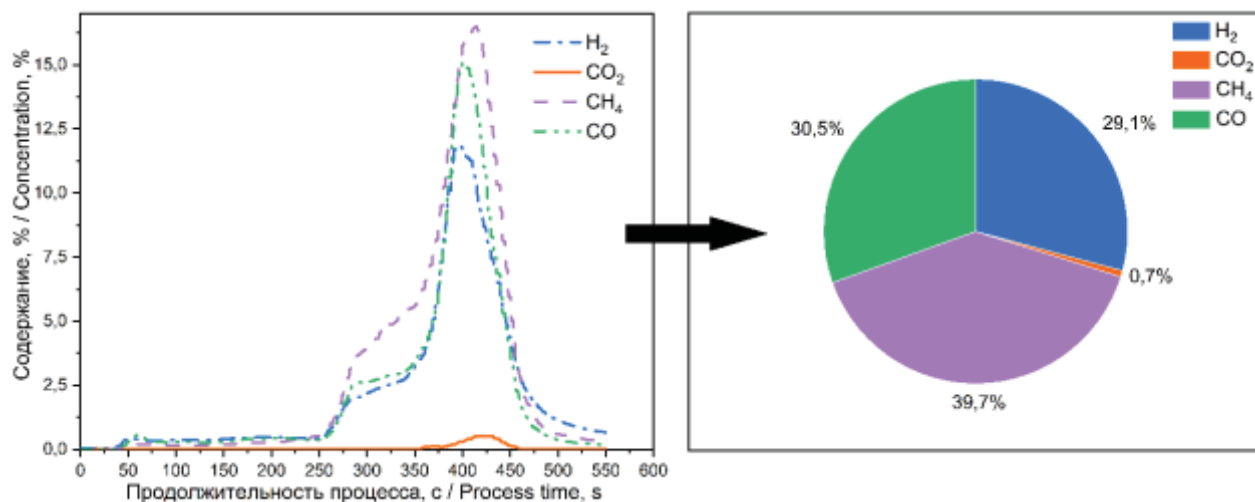


Рис. 4. Состав газа, полученный при СВЧ-пиролизе бурого угля Таловского месторождения

Fig. 4. Gas composition obtained by microwave pyrolysis of the Talovsky deposit brown coal

Таблица 3. Теплотехнические характеристики и элементный состав углеродистого остатка, полученного в процессе СВЧ-пиролиза

Table 3. Thermal characteristics and elemental composition of the carbonaceous residue obtained in the microwave pyrolysis

Образец Sample	ω , выход продукта на сухое состояние, % мас. product dry yield, wt %	A^d , зольность на сухую массу вещества, % мас. ash on dry basis, wt %	Q_i^r , низшая теплота сгорания, МДж/кг net calorific value, MJ/kg	Элементный состав на сухую беззольную массу вещества, % мас. Elemental composition on dry-ash-free basis, wt %					Свет, удельная площадь поверхности, м ² /г surface area, m ² /g
				C^{daf}	H^{daf}	N^{daf}	S^{daf}	O^{daf}	
Углеродистый остаток Carbonaceous residue	50,7	48,3	18,7	86,3	2,8	1,0	1,1	8,8	144

Однако можно отметить, что, несмотря на увеличение доли углерода и рост теплотворной способности, полученный при СВЧ-пиролизе углеродистый остаток из-за высокого значения зольности не представляет интерес ни для энергетического использования (высокие затраты на утилизацию золы, снижение надежности работы энергетического оборудования в процессе эксплуатации), ни для металлургической отрасли при разработке близлежащего железнорудного месторождения (высокая зольность снизит КПД доменных печей, негативно скажется на качестве получаемой стали).

Повышение качества углеродистого остатка

Как отмечено ранее, основным недостатком углеродистого остатка, получаемого при СВЧ-пиролизе, является высокая зольность, в связи с чем исследована возможность снижения её значения за счет химической обработки. Учитывая состав зольного остатка (табл. 2), снижение зольности произведено при помощи кислотного выщелачивания фтористоводородной и соляной кислотами. Характеристики обработанного углеродистого остатка представлены в табл. 4. Видно, что зольность полученного при обработке углеродистого остатка снизилась более чем на 38 %, что привело к существенному росту его теплоты сгорания ($Q_i^r=27,2$ МДж/кг). Остаточная зольность, наиболее вероятно, связана с наличием недоступной для выщелачивания части минеральной фазы. Стоит также отметить, что в результате обработки содержание серы (S^d) уменьшилось более чем в 1,5 раза.

Учитывая особенность близости Таловского месторождения к запасам железной руды, рассмотрена возможность использования обработанного углеродистого остатка в качестве углеродного восстановителя-аналога доменного кокса (табл. 5). При сравнении видно, что полученный продукт по своим характеристикам соответствует имеющимся на данный момент на рынке углеродным продуктам – полукоксу, коксу и углеродному восстановителю для ферросплавного производства.

Заключение

Бурый уголь Таловского месторождения имеет высокие значения влажности и зольности на рабочее состояние, что обуславливает низкое значение его теплоты сгорания. Такие характеристики позволяют отнести уголь к низкосортному топливу, что указывает на нецелесообразность его применения в качестве сырья для энергетической и металлургической отраслей.

Термическая переработка посредством СВЧ-пиролиза позволяет получить из низкосортного таловского угля высококалорийное (теплота сгорания свыше 21 МДж/м³) и экологичное (доля водорода более 29 %) газообразное топливо. Образующийся при этом твердый углеродный остаток имеет зольность свыше 48 %, что потребовало проведения его химической обработки в растворе HF и HCl. В результате обработки твердого углеродистого остатка значение его зольности снизилось более чем на 38 %, содержание серы (S^d) – более чем в 1,5 раза.

Таблица 4. Теплотехнические характеристики и элементный состав углеродистого остатка после выщелачивания его минеральной части

Table 4. Thermal characteristics and elemental composition of the carbonaceous residue after leaching its mineral part

Образец Sample	A^d , зольность на сухую массу вещества, % мас. ash on dry basis, wt %	Q_i^r , низшая теплота сгорания, МДж/кг net calorific value, MJ/kg	Элементный состав на сухую беззольную массу вещества, % мас. Elemental composition on dry-ash-free basis, wt %					Свет, удельная площадь поверхности, м ² /г surface area, m ² /g
			C^{daf}	H^{daf}	N^{daf}	S^{daf}	O^{daf}	
Обработанный углеродистый остаток после выщелачивания его минеральной части Carbonaceous residue after leaching its mineral part	10,2	27,2	82,22	2,10	0,84	0,72	14,12	252

Таблица 5. Сравнение характеристик обработанного углеродистого остатка и коксов для металлургии

Table 5. Comparison of characteristics of carbonaceous residue after leaching its mineral part and cokes for metallurgy

Характеристика Characteristic	Обработанный углеродистый остаток, полученный при СВЧ- пиролизе таловского угля Carbonaceous residue obtained by microwave pyrolysis of the Talovsky deposit brown coal, after leaching its mineral part	Полукок из бурых углей Semi-coke from lignite [34]	Доменный кокс Blast-furnace coke [35, 36]	Углеродный восстановитель для ферросплавного произ- водства Carbon reducing agent for ferroalloy production [35, 36]
A^d , зольность на сухую массу вещества, % мас. ash on dry basis, wt %	10,2	8,6–27,0	12,8–15,5	7,0–12,3
V^{daf} , выход летучих веществ, % мас. volatile matter yield, wt %	10,7	5,6–17,2	0,8–10,0	1,5–12,0
(C_{fix}) ^d , содержание фиксированно- го углерода fixed carbon content	79,1	67,4–81,9	80–86	75,5–87,1
S^d , содержание серы, % мас. sulfur content, wt %	0,65	0,13–0,91	0,4–1,5	0,2–0,4
$S_{вет}$, удельная площадь поверхно- сти, м ² /г surface area, m ² /g	252,3	<0,1	<12,4	–

Полученный продукт по своим характеристикам соответствует имеющимся на данный момент на рынке углеродным продуктам – полукоксу, коксу и углеродному восстановителю для ферросплавного производства.

Проведенное исследование показывает возможность применения СВЧ-пиролиза для эффективной

термической переработки низкосортного таловского угля, в результате чего получается высококалорийный газ и углеродный остаток для металлургии. Практическая реализация предложенного решения позволит перейти к разработке близ расположенных залежей железной руды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. The Bakchar ironstone deposit: mining conditions and technologies / V.I. Cheskidov, V.L. Gavrilov, A.V. Reznik, A.S. Bobyl'sky // Journal of Mining Science. – 2021. – Vol. 57. – № 5. – P. 795–804. DOI: 10.1134/S1062739121050094
2. Minerals of rare earth elements in high-phosphorus ooidal ironstones of the western Siberia and Turgai depression / M. Rudmin, I. Reva, E. Sokol, E. Abdullayev, A. Ruban, A. Kudryavtsev, O. Tolkachev, A. Mazurov // Minerals. – 2020. – Vol. 10. – № 1. – P. 1–16. DOI: 10.3390/min10010011
3. Топливные ресурсы Томской области для альтернативного энергетического использования / А.С. Заворин, Т.С. Тайлашева, К.В. Буваков, А.Ю. Долгих, Е.С. Воронцова // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2022. – Т. 333. – № 6. – С. 55–65. DOI: 10.18799/24131830/2022/6/3622
4. Москаленко Т.В., Михеев В.А., Ворсина Е.В. Деминерализация бурого угля Харанорского месторождения // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2021. – № 12-1. – С. 148–158. DOI: 10.25018/0236_1493_2021_121_0_148
5. Узнардов И.М. Энергетический кризис в Европе и перспективы низкоуглеродной экономики // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Общественные науки. – 2022. – № 2. – С. 95–101. DOI: 10.18522/2687-0770-2022-2-95-10
6. Modelling and development of technological processes for low rank coal bio-utilization on the example of brown coal / L. Plyatsuk, Y. Chernysh, I. Ablieieva, Y. Bataltsev, R. Vaskin, I. Roy, E. Yakhnenko, H. Roubik // Fuel. – 2020. – Vol. 267. – P. 117298. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.117298
7. Голландцы решили: сжигание биомассы не является устойчивым. URL: <https://www.openforest.org.ua/227626> (дата обращения 21.04.2023).
8. Исламов С.Р. Термическая переработка как новый уровень обогащения угля // Уголь. – 2020. – № 5 (1130). – С. 50–55. DOI: 10.18796/0041-5790-2020-5-50-55
9. Табакаев Р.Б., Казаков А.В. Оценка тепловых энергозатрат в технологии получения твёрдого композитного топлива из низкосортного сырья // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2016. – Т. 327. – № 7. – С. 110–117.
10. Низкосортное топливо Томской области: перспективы энергетического использования / Р.Б. Табакаев, С.А. Хаустов, Г.А. Черкашина, А.В. Казаков // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2015. – Т. 326. – № 9. – С. 106–113.
11. Humics 101. URL: <https://humaxx.com/humics101.html> (дата обращения 21.04.2023).
12. Effects of Si and Al elements in coal on Fe-catalyzed brown coal pyrolysis / R. He, H. Liu, Q. Lu, Y. Zhao, X. Wang, X. Xie, X. Deng, S. Yuan // Fuel. – 2022. – Vol. 267. – P. 117298. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.123170
13. Ren Y., Xu Z., Gu S. Physicochemical properties and slurry ability changes of lignite after microwave upgrade with the assist of lignite semi-coke // Energy. – 2022. – Vol. 252. – P. 123728. DOI: 10.1016/j.energy.2022.123728
14. Effect of microwave and thermal co-pyrolysis of low-rank coal and pine wood on product distributions and char structure / V. Abdelsayed, C.R. Ellison, A. Trubetskaya, M.W. Smith, D. Shekhawat // Energy and Fuels. – 2019. – Vol. 33. – № 8. – P. 7069–7082. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.9b01105

15. Low rank coal for fuel production via microwave-assisted pyrolysis: a review / B. Sardi, I. Uno, F. Pasila, A. Altway, M. Mahfud // *FirePhysChem.* – 2023. – Vol. 3. – № 2. – P. 106–120. DOI: 10.1016/j.fpc.2023.02.002
16. Oil production from microwave-assisted pyrolysis of a low rank American brown coal / Y. Zhang, S. Liu, L. Fan, N. Zhou, M. Mubashar Omar, P. Peng, E. Anderson, M. Addy, Y. Cheng, Y. Liu, B. Li, J. Snyder, P. Chen, R. Ruan // *Energy Conversion and Management.* – 2018. – Vol. 159. – P. 76–84. DOI: 10.1016/j.enconman.2018.01.004
17. Formation of metallurgical coke within minutes through coal densification and microwave energy / O. Williams, A. Ure, L. Stevens, E. Binner, C. Dodds, S. Kingman, B. Das, P.S. Dash, E. Lester // *Energy and Fuels.* – 2019. – Vol. 33. – № 7. – P. 6817–6828. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.9b00511
18. Microwave-assisted pyrolysis of Mississippi coal: a comparative study with conventional pyrolysis / V. Abdelsayed, D. Shekhawat, M.W. Smith, D. Link, A.E. Stiegman // *Fuel.* – 2018. – Vol. 217. – P. 656–667. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.12.099
19. Shuqin L.I.U., Yanjun Z.H.A.N.G., Chaofan Z.H.A.N.G. Microwave assisted pyrolysis of lignite with microwave absorbers // *Journal of the China Coal Society.* – 2017. – Vol. 42. – № 16. – P. 3280–3285. DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.2017.0871
20. Microwave-assisted pyrolysis of low-rank coal with K_2CO_3 , $CaCl_2$, and $FeSO_4$ catalysts / Y. Zhang, G. Chen, L. Wang, K. Tuo, S. Liu // *ACS Omega.* – 2020. – Vol. 5. – № 28. – P. 17232–17241. DOI: 10.1021/acsomega.0c01400
21. Microwave-assisted co-pyrolysis of brown coal and corn stover for oil production / Y. Zhang, L. Fan, S. Liu, N. Zhou, K. Ding, P. Peng, E. Anderson, M. Addy, Y. Cheng, Y. Liu, B. Li, J. Snyder, P. Chen, R. Ruan // *Bioresource Technology.* – 2018. – Vol. 259. – P. 461–464. DOI: 10.1016/j.biortech.2018.03.078
22. Wideband reference-plane invariant method for measuring electromagnetic parameters of materials / K. Chalapat, K. Sarvala, J. Li, G.S. Paraoanu // *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques.* – 2009. – Vol. 57. – № 1. – P. 2257–2267. DOI: 10.1109/TMTT.2009.2027160
23. Тепловой расчет котлов (Нормативный метод). изд. 3-е, перераб. и доп. – СПб: ПНО ЦКТИ, 1998. – 256 с.
24. Экспериментальное исследование СВЧ-пиролиза твердых органических топлив / Р.Б. Табакаев, И.Д. Димитрюк, И.К. Калинин, А.В. Астафьев, А.В. Гиль, К.Т. Ибраева, П.Ю. Чумерин // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов.* – 2022. – Т. 333. – № 12. – С. 190–199. DOI: 10.18799/24131830/2022/12/3789
25. Transportation of coal concentrates at negative ambient temperatures / A.D. Uchitel', M.V. Kormer, V.P. Lyalyuk, I.A. Lyakhova, E.O. Shmel'tser, Y.I. Vititnev // *Coke and Chemistry.* – 2013. – Vol. 56. – № 5. – P. 167–172. DOI: 10.3103/S1068364X13050104
26. Фурсов И.Д. Конструирование и тепловой расчет паровых котлов. – Барнаул: Изд-во АлтГТ, 2016. – 297 с.
27. Брандт А.А. Исследование диэлектриков на сверхвысоких частотах. – М.: Государственное издательство физико-математической литературы, 1963. – 404 с.
28. Паровая бескислородная газификация в условиях полигенерации / С.А. Шевыр'ев, П.А. Стрижак, Д. Ральф-Юве, А.Р. Богомолов // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов.* – 2021. – Т. 332. – № 2. – С. 44–58. DOI: 10.18799/24131830/2021/02/3042
29. Афанасьев В.В., Ковалев В.Г., Тарасов В.А. Анализ технологий газификации твердого топлива // *Вестник Чувашского университета.* – 2010. – № 3. – С. 194–205.
30. Жуйков А.В., Матюшенко А.И. Способы получения и практического применения синтез-газа (обзор) // *Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технологии.* – 2020. – Т. 13. – № 4. – С. 383–405. DOI: 10.17516/1999-494X-0232
31. Пиролиз бурых углей Бриневского месторождения республики Беларусь / И.И. Лиштван, П.Л. Фалюшин, В.М. Дударчик, В.Н. Кожурин, Е.В. Ануфриева // *Химия твердого топлива.* – 2009. – № 3. – С. 19–25.
32. Техничко-экономическая оценка получения водорода методом подземной газификации угля / Ю.В. Стефаник, В.Я. Шпет, Ю.В. Хоха, М.И. Дубына, В.М. Храмов, А.В. Волочий // *Альтернативная энергетика и экология.* – 2008. – № 4. – С. 55–89.
33. Conversion of natural feedstocks to porous carbons via carbonization in fluidized catalyst bed followed by leaching the feedstock mineral template phase: a comparison of biomass and sedimentary raw materials / P.M. Yeletsky, Y.V. Dubinin, N.A. Yazykov, R.B. Tabakaev, K.A. Okotrub, V.A. Yakovlev // *Fuel Processing Technology.* – 2022. – Vol. 226. – P. 107076. DOI: 10.1016/j.fuproc.2021.107076
34. Применение буроугольных полукоксов в металлургии: технологическая и экономическая оценка / Г.В. Галевский, А.Е. Аникин, В.В. Руднева, С.Г. Галевский // *Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. Материаловедение. Энергетика.* – 2016. – № 2 (243). – С. 114–123. DOI: 10.5862/jest.243.12
35. Ульева Г.А. Исследование физико-химических свойств специальных видов кокса и его применение для выплавки высококремнистых сплавов: автореф. дис. ... канд. тех. наук. – Екатеринбург, 2013. – 24 с.
36. Научные и практические основы бескоксового производства кремнистых ферросплавов / В.М. Страхов, И.М. Кашлев, М.А. Соловьев, А.Г. Калиакпаров // *Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации.* – 2019. – Т. 75. – № 4. – С. 465–479. DOI: 10.32339/0135-5910-2019-4-465-479

Информация об авторах

Роман Борисович Табакаев, кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории ресурсоэффективных технологий термической переработки биомассы Института экологической и сельскохозяйственной биологии (Х-БИО) Тюменского государственного университета, Россия, 625003, г. Тюмень, ул. Володарского, 6; доцент научно-образовательного центра И.Н. Бутакова Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. r.b.tabakaev@utmn.ru; <https://orcid.org/0000-0003-3879-7353>

Константин Олегович Пономарев, кандидат технических наук, научный сотрудник лаборатории ресурсоэффективных технологий термической переработки биомассы Института экологической и сельскохозяйственной биологии (Х-БИО) Тюменского государственного университета, Россия, 625003, г. Тюмень, ул. Володарского, 6. k.o.ponomarev@utmn.ru; <https://orcid.org/0000-0003-4877-1536>

Иван Константинович Калинин, аспирант, ассистент отделения естественных наук Школы базовой инженерной подготовки Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. ikk5@tpu.ru; <https://orcid.org/0000-0001-9597-7671>

Мария Андреевна Гайдабрус, аспирант, инженер-исследователь лаборатории ресурсоэффективных технологий термической переработки биомассы Института экологической и сельскохозяйственной биологии (Х-БИО) Тюменского государственного университета, Россия, 625003, г. Тюмень, ул. Володарского, 6. m.a.gajdabrus@utmn.ru; <https://orcid.org/0009-0005-8569-5327>

Никита Анатольевич Шулаев, инженер-исследователь лаборатории наноматериалов и наноэлектроники Центра природовдохновленного инжиниринга Тюменского государственного университета, Россия, 625003, г. Тюмень, ул. Володарского, 6. n.a.shulaev@utmn.ru; <https://orcid.org/0009-0007-9673-0137>

Петр Михайлович Елецкий, кандидат химических наук, старший научный сотрудник Инжинирингового центра Института катализа СО РАН, Россия, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5. yeletsky@catalysis.ru; <https://orcid.org/0000-0001-8899-9039>

Поступила в редакцию: 05.07.2023

Поступила после рецензирования: 15.09.2023

Принята к публикации: 22.11.2023

REFERENCES

1. Cheskidov V.I., Gavrillov V.L., Reznik A.V., Bobyl'sky A.S. The Bakchar ironstone deposit: mining conditions and technologies. *Journal of Mining Science*, 2021, vol. 57, no. 5, pp. 795–804. DOI: 10.1134/S1062739121050094
2. Rudmin M., Reva I., Sokol E., Abdullayev E., Ruban A., Kudryavtsev A., Tolkachev O., Mazurov A. Minerals of rare earth elements in high-phosphorus ooidal ironstones of the western Siberia and Turgai depression. *Minerals*, 2020, vol. 10, no. 1, pp. 1–16. DOI: 10.3390/min10010011
3. Zavorin A.S., Taylasheva T.S., Buvakov K.V., Dolgikh A.Yu., Vorontsova E.S. Fuel resources of Tomsk region for alternative energy usage. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2022, vol. 333, no. 6, pp. 55–65. (In Russ.) DOI: 10.18799/24131830/2022/6/3622
4. Moskalenko T.V., Mikhhev V.A., Vorsina E.V. Demineralization of Kharanor lignite. *Mining Informational and Analytical Bulletin (Scientific and Technical Journal)*, 2021, no. 12-1, pp. 148–158. (In Russ.) DOI: 10.25018/0236_1493_2021_121_0_148
5. Uznarodov I.M. The energy crisis in Europe and the prospects for a low-carbon economy. *Bulletin of Higher Educational Institutions. North Caucasus Region. Social Science*, 2022, no. 2, pp. 95–101. (In Russ.) DOI: 10.18522/2687-0770-2022-2-95-10
6. Plyatsuk L., Chernysh Y., Ablicieva I., Bataltsev Y., Vaskin R., Roy I., Yakhnenko E., Roubik H. Modelling and development of technological processes for low rank coal bio-utilization on the example of brown coal. *Fuel*, 2020, vol. 267, pp. 117298. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.117298
7. *The Dutch have decided: burning biomass is not sustainable.* (In Russ.) Available at: <https://www.openforest.org.ua/227626> (assessed 21 April 2023).
8. Islamov S.R. Thermal processing as a new level of coal enrichment. *Ugol' – Russian Coal Journal*, 2020, no. 5, pp. 50–55. (In Russ.) DOI: 10.18796/00415790-2020-5-50-55
9. Tabakaev R.B., Kazakov A. Assessment of thermal energy use in technique of producing solid composite fuels from low-grade raw materials. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2016, vol. 327, no. 7, pp. 110–117. (In Russ.)
10. Tabakaev R.B., Khaustov S.A., Cherkashina G.A., Kazakov A. Low-grade fuels of Tomsk region: prospects for energy use. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2015, vol. 326, no. 9, pp. 106–113. (In Russ.)
11. *Humics 101.* (In Russ.) Available at: <https://humaxx.com/humics101.html> (assessed 21 April 2023).
12. He R., Liu H., Lu Q., Zhao Y., Wang X., Xie X., Deng X., Yuan S. Effects of Si and Al elements in coal on Fe-catalyzed brown coal pyrolysis. *Fuel*, 2022, vol. 267, pp. 117298. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.123170
13. Ren Y., Xu Z., Gu S. Physicochemical properties and slurry ability changes of lignite after microwave upgrade with the assist of lignite semi-coke. *Energy*, 2022, vol. 252, pp. 123728. DOI: 10.1016/j.energy.2022.123728
14. Abdelsayed V., Ellison C.R., Trubetskaya A., Smith M.W., Shekhawat D. Effect of microwave and thermal co-pyrolysis of low-rank coal and pine wood on product distributions and char structure. *Energy and Fuels*, 2019, vol. 33, no. 8, pp. 7069–7082. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.9b01105
15. Sardi B., Uno I., Pasila F., Altway A., Mahfud M. Low rank coal for fuel production via microwave-assisted pyrolysis: a review. *FirePhysChem*, 2023, vol. 3, no. 2, pp. 106–120. DOI: 10.1016/j.fpc.2023.02.002
16. Zhang Y., Liu S., Fan L., Zhou N., Mubashar Omar M., Peng P., Anderson E., Addy M., Cheng Y., Liu Y., Li B., Snyder J., Chen P., Ruan R. Oil production from microwave-assisted pyrolysis of a low rank American brown coal. *Energy Conversion and Management*, 2018, vol. 159, pp. 76–84. DOI: 10.1016/j.enconman.2018.01.004
17. Williams O., Ure A., Stevens L., Binner E., Dodds C., Kingman S., Das B., Dash P. S., Lester E. Formation of metallurgical coke within minutes through coal densification and microwave energy. *Energy and Fuels*, 2019, vol. 33, no. 7, pp. 6817–6828. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.9b00511

18. Abdelsayed V., Shekhawat D., Smith M.W., Link D., Stiegman A.E. Microwave-assisted pyrolysis of Mississippi coal: a comparative study with conventional pyrolysis. *Fuel*, 2018, vol. 217, pp. 656–667. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.12.099
19. Shuqin L., Yanjun Z., Chaofan Z. Microwave assisted pyrolysis of lignite with microwave absorbers. *Journal of the China Coal Society*, 2017, vol. 42, no. 16, pp. 3280–3285. DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.2017.0871
20. Zhang Y., Chen G., Wang L., Tuo K., Liu S. Microwave-assisted pyrolysis of low-rank coal with K_2CO_3 , $CaCl_2$, and $FeSO_4$ catalysts. *ACS Omega*, 2020, vol. 5, no. 28, pp. 17232–17241. DOI: 10.1021/acsomega.0c01400
21. Zhang Y., Fan L., Liu S., Zhou N., Ding K., Peng P., Anderson E., Addy M., Cheng Y., Liu Y., Li B., Snyder J., Chen P., Ruan R. Microwave-assisted co-pyrolysis of brown coal and corn stover for oil production. *Bioresource Technology*, 2018, vol. 259, pp. 461–464. DOI: 10.1016/j.biortech.2018.03.078
22. Chalapat K., Sarvala K., Li J., Paraoanu G.S. Wideband reference-plane invariant method for measuring electromagnetic parameters of materials. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 2009, vol. 57, no. 1, pp. 2257–2267. DOI: 10.1109/TMTT.2009.2027160
23. *Thermal calculation of boiler units (Normative Method)*. (In Russ.) St. Petersburg, NPO CKTI Publ. house, 1998. 256 p.
24. Tabakaev R.B., Dimitryuk I.D., Kalinich I.K., Astafiev A.V., Gil A.V., Ibraeva K.T., Chumerin P.Y. Experimental research of microwave pyrolysis of solid organic fuels. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2022, vol. 333, no. 12, pp. 190–199. (In Russ.) DOI: 10.18799/24131830/2022/12/3789
25. Uchitel' A.D., Kormer M.V., Lyalyuk V.P., Lyakhova I.A., Shmel'tser E.O., Vititnev Y.I. Transportation of coal concentrates at negative ambient temperatures. *Coke and Chemistry*, 2013, vol. 56, no. 5, pp. 167–172. DOI: 10.3103/S1068364X13050104.
26. Fursov I.D. *Design and thermal calculation of steam boilers*. (In Russ.) Barnaul, AltGT Publ., 2016. 297 p.
27. Brandt A.A. *Study of dielectrics at ultrahigh frequencies*. (In Russ.) Moscow, Gosudarstvennoe izdatel'stvo fiziko-matematicheskoi literatury Publ., 1963. 404 p.
28. Shevryev S.A., Strizhak P.A., Ditrikh R.Y., Bogomolov A.R. Oxygen-free steam gasification under polygeneration. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2021, vol. 332, no. 2, pp. 44–58. (In Russ.) DOI: 10.18799/24131830/2021/02/3042
29. Afanasyev V.V., Kovalev V.G., Tarasov V.A. The know-hows of a gasification of solid fuel. *Vestnik Chuvashskogo Universiteta*, 2010, no. 3, pp. 194–205. (In Russ.)
30. Zhuikov A.V., Matushenko A.I. Methods for producing and practical use of synthesis gas (review). *Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies*, 2020, vol. 13, no. 4, pp. 383–405. (In Russ.) DOI: 10.17516/1999-494x-0232
31. Lishtvan I.I., Falyushin P.L., Dudarchik V.M., Kozhurin V.N., Anufrieva E.V. Pyrolysis of brown coals of the Brinevskoe deposit of the Republic of Belarus. *Solid Fuel Chemistry*, 2009, no. 3, pp. 19–25. (In Russ.)
32. Stefanik Yu.V., Shpet V.Ya., Khokha Yu.V., Dubyna M.I., Khramov V.M., Volochoy A.V. Feasibility study of hydrogen production by underground coal gasification. *Alternative energy and ecology*, 2008, no. 4, pp. 55–89. (In Russ.)
33. Yeletsy P.M., Dubinin Y.V., Yazykov N.A., Tabakaev R.B., Okotrub K.A., Yakovlev V.A. Conversion of natural feedstocks to porous carbons via carbonization in fluidized catalyst bed followed by leaching the feedstock mineral template phase: A comparison of biomass and sedimentary raw materials. *Fuel Processing Technology*, 2022, vol. 226, pp. 107076. DOI: 10.1016/j.fuproc.2021.107076
34. Galevsky G.V., Anikin A.E., Rudneva V.V., Galevsky S.G. Using brown-coal semi-coke in metallurgy: technological and economic assessment. *St. Petersburg State Polytechnical University Journal*, 2016, no. 2 (243), pp. 1114–1123. (In Russ.) DOI: 10.5862/jest.243.12
35. Ulyeva G.A. *Research of the physicochemical properties of coke special types and its application for the smelting of high-silicon alloys*. Cand. Diss. (In Russ.) Ekaterinburg, 2013. 24 p.
36. Strakhov V.M., Kashlev I.M., Solov'ev M.A., Kaliakparov A.G. Scientific and practical fundamentals of cokeless production of siliceous ferroalloys. *Chernaya metallurgiya. Bulletin of scientific, technical and economic information*, 2019, vol. 75, no. 4, pp. 465–479. (In Russ.) DOI: 10.32339/0135-5910-2019-4-465-479

Information about the authors

Roman B. Tabakaev, Cand. Sc., Senior Researcher, University of Tyumen, 6, Volodarsky street, Tyumen, 625003, Russian Federation; Associate Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. r.b.tabakaev@utmn.ru; <https://orcid.org/0000-0003-3879-7353>

Konstantin O. Ponomarev, Cand. Sc., Researcher, University of Tyumen, 6, Volodarsky street, Tyumen, 625003, Russian Federation. k.o.ponomarev@utmn.ru; <https://orcid.org/0000-0003-4877-1536>

Ivan K. Kalinich, Postgraduate Student, Assistant, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. ikk5@tpu.ru; <https://orcid.org/0000-0001-9597-7671>

Mariya A. Gaidabrus, Postgraduate Student, Research Engineer, University of Tyumen, 6, Volodarsky street, Tyumen, 625003, Russian Federation. m.a.gaidabrus@utmn.ru; <https://orcid.org/0009-0005-8569-5327>

Nikita A. Shulaev, Research Engineer, University of Tyumen, 6, Volodarsky street, Tyumen, 625003, Russian Federation. n.a.shulaev@utmn.ru; <https://orcid.org/0009-0007-9673-0137>

Petr M. Yeletsy, Cand. Sc., Senior Researcher, Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, 5, Lavrentiev avenue, Novosibirsk, 630090, Russian Federation. yeletsy@catalysis.ru; <https://orcid.org/0000-0001-8899-9039>

Received: 05.07.2023

Revised: 15.09.2023

Accepted: 22.11.2023

УДК 622.279.72

DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4206

Шифр специальности ВАК 2.5.21

Совершенствование процесса обработки призабойной зоны скважин путем применения раствора отработанной серной кислоты

М.Я. Хабибуллин✉

*Институт нефти и газа Уфимского государственного нефтяного технического университета
(филиал в г. Октябрьский), Россия, г. Октябрьский*

✉ m-hab@mail.ru

Аннотация. *Актуальность* исследования обусловлена необходимостью обеспечивать высокоэффективное распространение растворов отработанной серной кислоты при проведении кислотной обработки призабойной зоны эксплуатационной скважины. Предлагаемый метод повышает эффективность проведения данного процесса путем роста производительности добывающих скважин, эксплуатирующих терригенные коллекторы известняковой породы в призабойной зоне скважины. *Цель:* разработать и предложить метод применения растворов отработанной серной кислоты при проведении кислотной обработки призабойной зоны эксплуатационной скважины, методику его применения. Сущность метода заключается в том, что для повышения производительности добывающих скважин, эксплуатирующих терригенные коллекторы, в качестве кислотного реагента используются растворы серной кислоты или ее производных, в частности отработанной серной кислоты. *Объекты.* Выявлено, что поверхностная активность отработанной серной кислоты в пресной воде на границе с углеводородными жидкостями значительно больше активности растворов товарной соляной и серной кислот. На основании физико-химических исследований установлено, что растворы отработанной серной кислоты могут быть использованы при кислотной обработке призабойной зоны скважин для увеличения добычи пластовой жидкости. В качестве опытных жидкостей использованы растворы соляной (HCl) и серной (H₂SO₄) кислот, а также отход – отработанная серная кислота. По сравнению с товарными кислотами растворы отработанной серной кислоты обладают наибольшей способностью взаимодействовать в карбонатных породах. *Методы.* Модели пористой среды были созданы в экспериментальных колонках, представляющих собой трубы из органического стекла длиной 0,5 м и диаметром 0,025 м. Изготовленная модель пористой среды вакуумировалась и насыщалась пресной водой, после чего определялась проницаемость по воде, затем вода замещалась растворами кислот. Через определенное время для осуществления реакции кислоты с карбонатами пористой среды вновь определялась водопроницаемость. Опыты проводились при комнатной температуре и градиенте давления, равном 0,05...0,2 МПа/м. При этом после завершения обработки призабойной зоны с целью недопущения осаждения осадков, образовавшихся в порах в результате взаимодействия кислоты с карбонатами, скважина вводится в эксплуатацию после восьмичасовой выдержки при больших депрессиях на призабойную зону. *Результаты.* Визуальные наблюдения показали, что фильтрация воды сквозь пористую среду при больших градиентах давления приводит к большому выносу осадков из пористой среды, это является следствием увеличения проницаемости пористой среды после обработки ее 15%-ным раствором отработанной серной кислоты. Таким образом, проведенные лабораторные опыты показали, что применение растворов отработанной серной кислоты в определенных условиях позволяет увеличить производительность скважин.

Ключевые слова: растворы соляной кислоты, отработанная серная кислота, межфазное натяжение, краевой угол смачивания, гидрофилизирующие свойства, порода из кирмакинской свиты

Для цитирования: Хабибуллин М.Я. Совершенствование процесса обработки призабойной зоны скважин путем применения раствора отработанной серной кислоты // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 1. – С. 69–79. DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4206

UDC 622.279.72

DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4206

Improvement of a well bottomhole zone treatment applying a spent sulfuric acid solution

M.Ya. Khabibullin✉

Ufa State Petroleum Technological University (branch in Oktyabrsky), Oktyabrsky, Russian Federation

✉m-hab@mail.ru

Abstract. Relevance. The need to ensure highly efficient distribution of spent sulfuric acid solutions during acid treatment of a production well bottomhole zone. The proposed method increases the efficiency of this process by growth of efficiency of production wells exploiting terrigenous limestone reservoirs in the wellbore zone. **Aim.** To develop and propose a method for using spent sulfuric acid solutions during acid treatment of a production well bottomhole zone, a methodology for its application. The essence of the method consists in the fact that to increase the efficiency of production wells, exploiting terrigenous reservoirs, solutions of sulfuric acid or its derivatives, in particular spent sulfuric acid, are used as an acid reagent. **Objects.** It was revealed that the surface activity of spent sulfuric acid in fresh water at the interface with hydrocarbon liquids is significantly greater than the activity of solutions of commercial hydrochloric and sulfuric acids. Based on physical and chemical studies, it has been established that spent sulfuric acid solutions can be used in acid treatment of the bottomhole zone of wells to increase formation fluid production. Solutions of hydrochloric (HCl) and sulfuric (H₂SO₄) acids, as well as waste – spent sulfuric acid, were used as experimental liquids. Compared to commercial acids, the spent sulfuric acid solutions have the greatest ability to interact in carbonate rocks. **Methods.** Models of porous medium were created in experimental columns, which were pipes made of organic glass with a length of 0.5 m and a diameter of 0.025 m. The manufactured model of the porous medium was evacuated and saturated with fresh water, after which the water permeability was determined, then the water was replaced with acid solutions. After a certain time for the acid to react with the carbonates of the porous medium, the water permeability was again determined. The experiments were carried out at room temperature and a pressure gradient of 0.05...0.2 MPa/m. Moreover, after completion of the treatment of the near-wellbore zone in order to prevent the deposition of sediments formed in the pores as a result of the interaction of acid with carbonates, the well is put into operation after an eight-hour holding period with large depressions in the near-wellbore zone. **Results.** Visual observations shown that water filtration through the porous medium at high pressure gradients leads to a large removal of sediments from the porous medium. This is the consequence of an increase in the porous medium permeability after treating it with a 15% solution of waste sulfuric acid. Thus, laboratory experiments shown that the use of spent sulfuric acid solutions under certain conditions can increase well productivity.

Keywords: hydrochloric acid solutions, spent sulfuric acid, interfacial tension, wetting angle, hydrophilizing properties, rock from the kirmakinskaya suite

For citation: Khabibullin M.Ya. Improvement of a well bottomhole zone treatment applying a spent sulfuric acid solution. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 1, pp. 69–79. DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4206

Введение

Известно, что пробуренные нефтедобывающие и водонагнетательные скважины эксплуатируются несколько десятков лет. При этом геологические параметры призабойной зоны скважин должны обеспечивать эффективную гидродинамическую связь с нефтенасыщенным пластом. Во время разработки месторождения проявляются факторы, нарушающие сообщение пласта со скважиной и уменьшающие ее продуктивность. Снижение проницаемости пласта в призабойной зоне обычно происходит в результате физико-литологических, физико-химических и термохимических явлений [1–3].

В определенных условиях происходит ухудшение проницаемости призабойной зоны во время эксплуатации скважин вследствие когматации минеральных частиц, приносимых жидкостью из удаленных зон пласта [4–6].

На снижение проницаемости призабойной зоны также влияет ее загрязнение, проникновение в пласт воды, бурового или цементного раствора при выполнении различных технологических процессов.

Закупорка водой капиллярных каналов, составляющих поровое пространство пласта, возникает в тех случаях, когда порода преимущественно смочена нефтью, а радиус глобул воды превышает ра-

диус капилляра [7–9]. В этом случае для того, чтобы капля воды прошла зону сужения капиллярного канала, необходимо создать перепад давления, определяемый по формуле (1) [10]:

$$\Delta p = 2\sigma \cos \theta \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right), \quad (1)$$

где σ – межфазное натяжение на границе вода–нефть; θ – угол смачивания породы водой в углеводородной жидкости; r_1 – радиус капилляра; r_2 – радиус глобул воды.

В процессе разработки снижение пластовой температуры способствует более интенсивному выпадению из состава нефти тяжелых компонентов, в результате чего наиболее мелкие поры пласта оказываются закупоренными. Естественно, это также приводит к сильному увеличению фильтрационных сопротивлений и снижению дебитов скважин [11–13].

Методы и материалы

Для увеличения или восстановления ухудшенной проницаемости призабойной зоны скважин обычно применяют растворы соляной кислоты. Эта кислота – одна из самых сильных кислот, в связи с чем она легко ионизируется. Ее действие основано на реакции растворения известняков и доломитов, содержащихся в составе пород, составляющих толщу продуктивных коллекторов.

Большой комплекс экспериментальных работ посвящен изучению механизма солянокислотной обработки [14–16].

Основным недостатком растворов соляной кислоты для обработки призабойной зоны является большая скорость химической реакции между кислотой и карбонатными породами, хотя с уменьшением скорости взаимодействия создаются благоприятные условия для увеличения глубины проникновения кислоты в пласты.

В связи с этим большой интерес представляют пути повышения эффективности кислотной обработки зоны путем изыскания кислотосодержащих продуктов [17]. Поэтому для исследований использованы растворы отработанной серной кислоты, полученной в результате промывки кислого гудрона (табл. 1, 2).

В процессе промывки кислого гудрона морской водой на нефтеперерабатывающих заводах образуются кислые воды. При этом после первой промывки (табл. 1) содержание свободной серной кислоты в воде доходит до 13 %. Такая концентрация серной кислоты в воде достаточна для обработки призабойной зоны нефтедобывающих или водонагнетающих скважин. В этой же воде (табл. 2) содержание связанной серной кислоты, или водорастворимых поверхностно-активных веществ на основании различного класса сульфосоединений, доходит до 5 %.

Исследовано влияние концентрации кислоты в растворе на межфазное натяжение, краевой угол смачивания и взаимодействие с карбонатными породами [18–20].

Таблица 1. Состав отработанной серной кислоты в промывных водах

Table 1. Spent sulfuric acid composition in wash water

Компоненты Components	Содержание, вес. % Content, wt %		
	После промывки After wash		
	I	II	III
Общее содержание кислот Total acid content	15...20	10...13	5...7
Содержание свободной серной кислоты Content of free sulfuric acid	12...13	3...8	3...4
Содержание связанной серной кислоты Content of bound sulfuric acid	5...6	3...5	2...3
Неорганические соли Inorganic salts: BaSO ₄ , CaSO ₄ , MgSO ₄ , SeSO ₄ , Na ₂ SO ₄ , Mg (HSO ₄) ₂ , Ca (HSO ₄) ₂ , NaHSO ₄ , NaCl в сумме/in total	2...3	1,0...1,5	0,5...1,5
Вода/Water	Остальное/Rest		

Таблица 2. Состав связанной серной кислоты в промывных водах

Table 2. Bound sulfuric acid composition in wash water

Компоненты/Components	Содержание, вес. % Content, wt %		
	После промывки After wash		
	I	II	III
Алкилсерные кислоты Alkylsulfuric acids (R-OSO ₂ OH)	5...6	7...8	9...10
Арилсерные кислоты Arylsulfuric acids (R-CH ₂ -OSO ₂ OH)	18...16	10...13	8...9
Нафтеновые сульфокислоты Naphthenic sulfonic acids (R-SO ₃ H)	20...30	20...25	19...10
Арилсульфокислоты Arylsulfonic acids (R-SO ₂ OH)	15...20	11...15	8...12
Сульфокислоты – производные нафенов Sulfonic acids – derivatives of naphthenes (C ₂₉ H ₂₇ SO ₃ H)	2...7	12...13	13...15
Алкиларилсульфокислоты Alkylaryl sulfonic acids (C ₂₈ H ₃₇ SO ₃ H)	6...7	8...9	8...12
Туменосульфокислота/Tumenosulfonic acid C ₄₁ H ₅₂ O	2...4	9...10	17...18
Гуменосульфон/Tumenosulfone C ₄₁ H ₆₇ O	1...5	13...17	20...21

Величина межфазного натяжения растворов кислот определялась на границе с высокоочищенным керосином и нефтью горизонта «С» Балаханской свиты НГДУ «Балаханынефть». Исследованная нефть имела плотность и вязкость 851 кг/м³ и 10,5 мПа·с, соответственно, содержала 15 % акциз-

ных смол, 1,22 % нафтеновых кислот, 0,07 % асфальтенов и 0,55 % парафинов. Керосин и нефть имели межфазное натяжение на границе с дистиллированной водой, соответственно, 47,3 и 26,5 мН/м.

В качестве опытных жидкостей использованы растворы соляной (HCl) и серной (H₂SO₄) кислот, а также отход – отработанная серная кислота (ОСК) [21–23].

Результаты и обсуждение

Результаты измерения межфазного натяжения растворов исследованных кислот на границе раздела с керосином и нефтью приведены на рис. 1. Сопоставляя изотермы межфазного натяжения изученных кислот на границе с углеводородными жидкостями, нетрудно заметить, что поверхностная активность отработанной серной кислоты в пресной воде значительно больше (кривые 1 и 4), активности растворов товарной соляной (кривые 2 и 5) и серной (кривые 3 и 6) кислот. При концентрации ОСК в пресной воде, равной 10 %, межфазное натяжение на границе с очищенным керосином снижается с 47,3 до 12,5, т. е. на 34,8 мН/м. В то же время растворы соляной и серной кислот при той же концентрации имеют межфазное натяжение примерно до 39,5 мН/м, т. е. величина снижается на 7,8 мН/м. Сравнение рассмотренных изотерм дает основание считать, что содержание активных компонентов в углеводородной жидкости (при наличии нефти, кривые 1–3) значительно влияет на величину

ну σ – она уменьшается до 1 мН/м. Это связано с тем, что активные компоненты нефти, взаимодействуя с кислотами, образуют новые водорастворимые поверхностно-активные вещества.

На рис. 2 приведены результаты определения водородных показателей для растворов ОСК и серной кислоты на прецизионном цифровом рН-метре типа ОП-208. Как видно из представленных кривых зависимостей, при одинаковых концентрациях водородные показатели для раствора ОСК ниже, чем для серной кислоты.

При совместном движении нефти и воды в пористой среде, а также при обработке призабойной зоны скважин возможны случаи смачивания твердой поверхности коллектора нефтью в среде водного раствора и, наоборот, водными растворами в среде нефти. Поэтому проекционным методом определялись величины краевых углов смачивания (рис. 3).

Из представленных кривых зависимостей видно, что состав использованных кислот и их концентрация оказывают заметное влияние на величину краевого угла смачивания. С увеличением концентрации кислот в растворе уменьшается величина θ , т. е. эти кислоты обладают гидрофилизирующими свойствами. Из сопоставления кривых зависимостей $\theta=f(c)$ можно видеть, что наибольшее уменьшение величины θ наблюдается в случае раствора ОСК. При ее концентрации в пресной воде порядка 8 % поверхность пластинок кварца полностью смачивается водой.

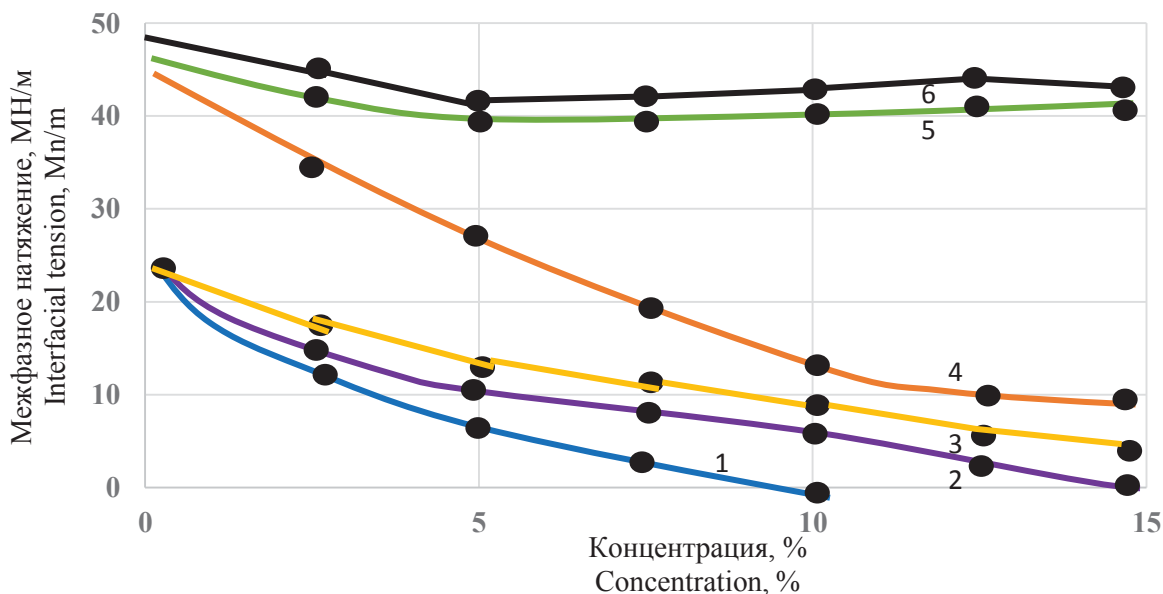


Рис. 1. Влияние растворов ОСК, товарной соляной и серной кислот на межфазное натяжение. Растворы ОСК на границе нефти (1) и керосина (4); растворы H₂SO₄ на границе нефти (2) и керосина (5); растворы HCl на границе нефти (3) и керосина (6)

Fig. 1. Influence of solutions of spent sulfuric acid, commercial hydrochloric and sulfuric acids on the interfacial tension. Spent sulfuric acid solutions on the border of oil (1) and kerosene (4); H₂SO₄ solutions on the border of oil (2) and kerosene (5); HCl solutions on the border of oil (3) and kerosene (6)

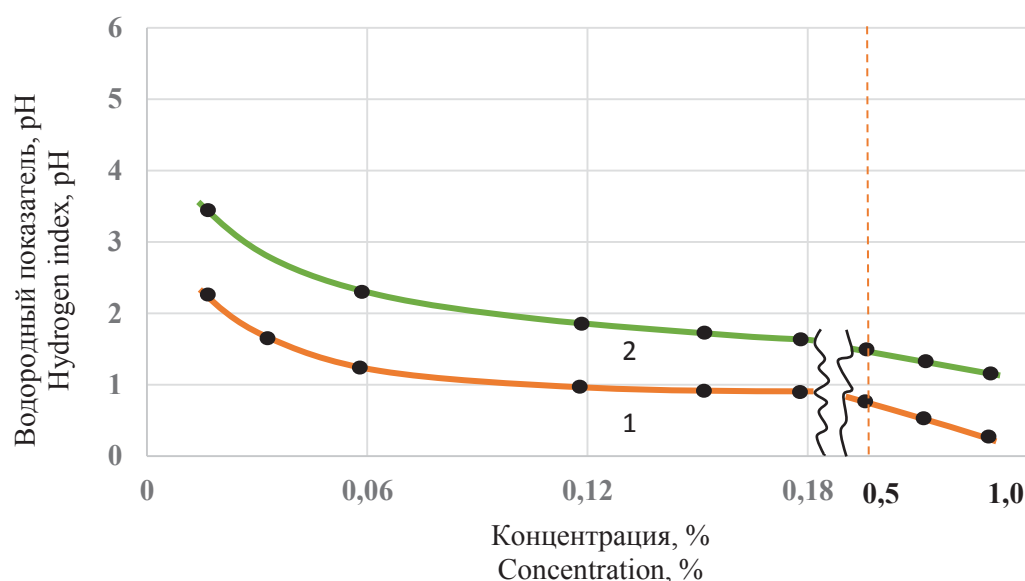


Рис. 2. Изменение водородного показателя в зависимости от концентрации товарной серной кислоты (2) и ОСК (1) в растворе

Fig. 2. Change in pH depending on concentration of commercial sulfuric acid (2) and spent sulfuric acid (1) in solution

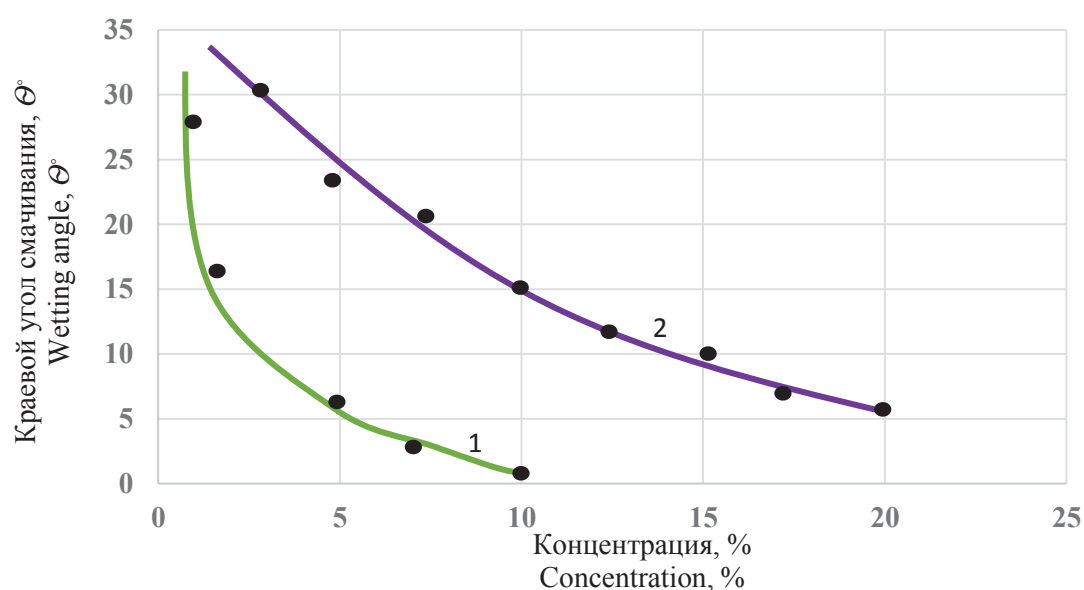


Рис. 3. Зависимость краевого угла смачивания поверхности кварца от концентрации растворов ОСК (1) и серной кислоты (2)

Fig. 3. Dependence of the quartz surface wetting angle on concentration solutions of spent sulfuric acid (1) and sulfuric acid (2)

Таблица 3. Время взаимодействия кислоты с породами (мин.)

Table 3. Time of acid interaction with rocks (min)

Породы Rocks	15%-е растворы кислот/15% acid solutions		
	соляной hydrochloric	серной sulfuric	ОСК spent sulfuric acid
Мрамор/Marble	61	397	523
Известняк Limestone	22	213	426
Порода КС/CS rock	15	92	165

Определением краевого угла подтверждается, что имеющиеся в составе ОСК различного строения водорастворимые сульфокислоты обладают гидрофилизующими свойствами.

Исследовано взаимодействие растворов различных кислот с карбонатными породами (табл. 3).

Как видно из табл. 3, время взаимодействия карбонатов породы с растворами ОСК значительно больше, чем с товарной серной кислотой. Это свя-

зано с тем, что имеющиеся в составе отработанной серной кислоты водорастворимые сульфосоединения различного строения обеспечивают замедление реакций, протекающих на контактных поверхностях. В частности, время взаимодействия мрамора с раствором ОСК примерно в 9 раз больше, чем с соляной кислотой. Увеличение времени взаимодействия кислоты с породой позволяет достичь более глубокого продвижения кислотного раствора в пласт. Кроме того, имеющиеся в составе раствора водорастворимые сульфокислоты уменьшают межфазное натяжение на границе с пластовыми флюидами, что облегчает проникновение раствора ОСК в поровое пространство и увеличивает зону действия кислоты [24].

Известно, что снижение проницаемости пласта в призабойной зоне обычно происходит в результате физико-литологических, физико-химических и термохимических явлений. Эти факторы, нарушающие сообщение пласта со скважиной, уменьшают ее продуктивность. Для увеличения или восстановления ухудшенной проницаемости призабойной зоны скважин обычно применяют растворы соляной кислоты или его модификации в зависимости от физико-литологического состава породы в пласте в различных вариантах. Основным недостатком растворов соляной кислоты для обработки призабойной зоны является высокая скорость химической реакции между кислотой и карбонатными породами [25]. В связи с этим большой интерес представляют пути повышения проницаемости зоны путем изыскания кислотосодержащих продуктов [26]. Проведенными физико-химическими исследованиями была выявлена возможность использования растворов ОСК для химической обработки призабойной зоны скважин [27–29].

В данной работе изучено влияние 15%-ного раствора ОСК и соляной кислоты на изменение проницаемости пористой среды. В опытах использована порода из кирмакской свиты, характеристика которой приведена в работах [30–32].

Модели пористой среды были созданы в экспериментальных колонках, представляющих собой трубы из органического стекла длиной 0,5 м и диаметром 0,025 м. Изготовленная модель пористой среды вакуумировалась и насыщалась пресной водой, после чего определялась проницаемость по воде, затем вода замещалась растворами кислот. Через определенное время осуществлялась реакция кислоты с карбонатами пористой среды, и вновь определялась водопроницаемость. Опыты проводились при комнатной температуре и градиенте давления, равном 0,05 ... 0,2 МПа/м [33].

После обработки породы растворами кислот во всех случаях вначале наблюдается уменьшение водопроницаемости, а затем ее возрастание. Так,

например, после обработки модели пласта с проницаемостью $6,5 \text{ мкм}^2$ 15%-м раствором ОСК ее проницаемость уменьшается на 41 %. Такая же закономерность, но с меньшей интенсивностью, наблюдается и для растворов соляной кислоты [34].

Опыты показывают, что увеличение проницаемости зависит от характера кислоты и объема прокачиваемой воды. Указанное изменение проницаемости пористой среды связано с тем, что при взаимодействии соляной кислоты с карбонатными породами образуются соли (хлористый кальций и хлористый магний), которые легко растворяются в воде. Поэтому по сравнению с раствором ОСК наблюдается увеличение проницаемости пористой среды в большей степени. Визуальные наблюдения показали, что при фильтрации воды через пористую среду после обработки ее 15%-ным раствором ОСК наблюдается вынос из модели вместе с водой мелкодисперсных кристаллических осадков. Эти осадки образуются в результате химической реакции между ОСК и карбонатными породами и представляют собой нерастворимые в воде соли сульфатов кальция и магния [35–37].

Очевидно, образовавшиеся кристаллические осадки не выносятся полностью водой из пористой среды. Незначительная часть этих осадков, оставаясь в пористой среде, закупоривает поры и каналы. Поэтому по сравнению с раствором соляной кислоты в случае ОСК наблюдается относительно меньший рост проницаемости пористой среды. При этом большее снижение проницаемости наблюдается для пористых сред с меньшими проницаемостями. Как видно из кривых зависимостей, после обработки модели пласта 15%-м раствором соляной кислоты ее первоначальная проницаемость практически восстанавливается после фильтрации 20 объемов пор воды.

Несколько иные результаты получены при использовании в качестве кислоты растворов ОСК. В этом случае водопроницаемость не восстанавливается полностью. Даже при прокачке через модель 30 объемов пор воды проницаемость равна $0,5 \text{ мкм}^2$ [38].

Было изучено также влияние времени выдержки раствора ОСК на изменение проницаемости модели пласта в зависимости от объема воды, прокаченной через пористую среду. Установлено, что более интенсивное восстановление водопроницаемости пористой среды происходит в течение 8 часов (рис. 4).

На рис. 5 представлены результаты изучения влияния градиента давления на изменение водопроницаемости пористой среды после обработки ее 15%-м раствором ОСК. В этих опытах модель выдерживалась в течение 8 часов для осуществления реакции кислоты с карбонатами породы, а затем при

различных градиентах давления определялась водопроницаемость пористой среды. Установлено, что с повышением градиента давления водопроницаемость модели пласта увеличивается, причем это увеличение в значительной степени зависит от величины градиента давления [39]. При градиенте давления 0,1 МПа/м водопроницаемость практически восстанавливается до первоначального значения. Как

видно из представленных кривых зависимостей, при градиенте давления 0,15 и 0,2 МПа/м с увеличением объема закачиваемой воды наблюдается более интенсивное увеличение водопроницаемости пористой среды. Так, например, при градиенте давления 0,2 МПа/м при фильтрации 8...10 объемов пор воды по сравнению с первоначальным значением проницаемость увеличивается практически на 20 %.

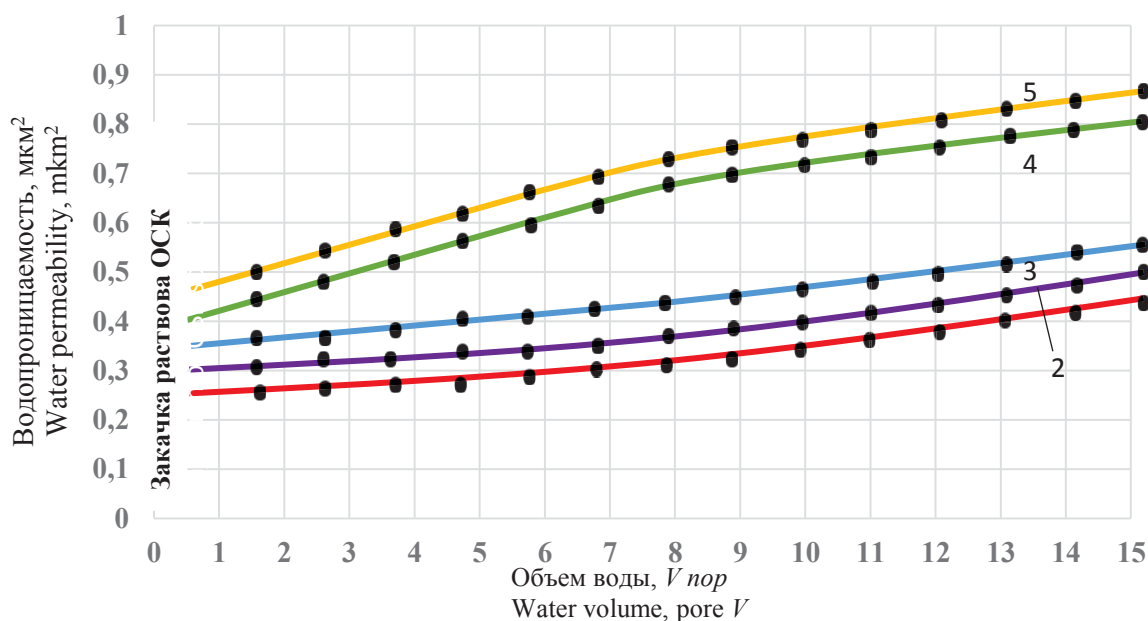


Рис. 4. Изменение водопроницаемости в зависимости от времени выдержки 15%-ного раствора ОСК в модели пласта после 36 (1); 24 (2); 16 (3); 12 (4); 8 (5) часов

Fig. 4. Change in water permeability depending on the exposure time of a 15% solution of spent sulfuric acid in the reservoir model after 36 (1); 24 (2); 16 (3); 12 (4); 8 (5) hours

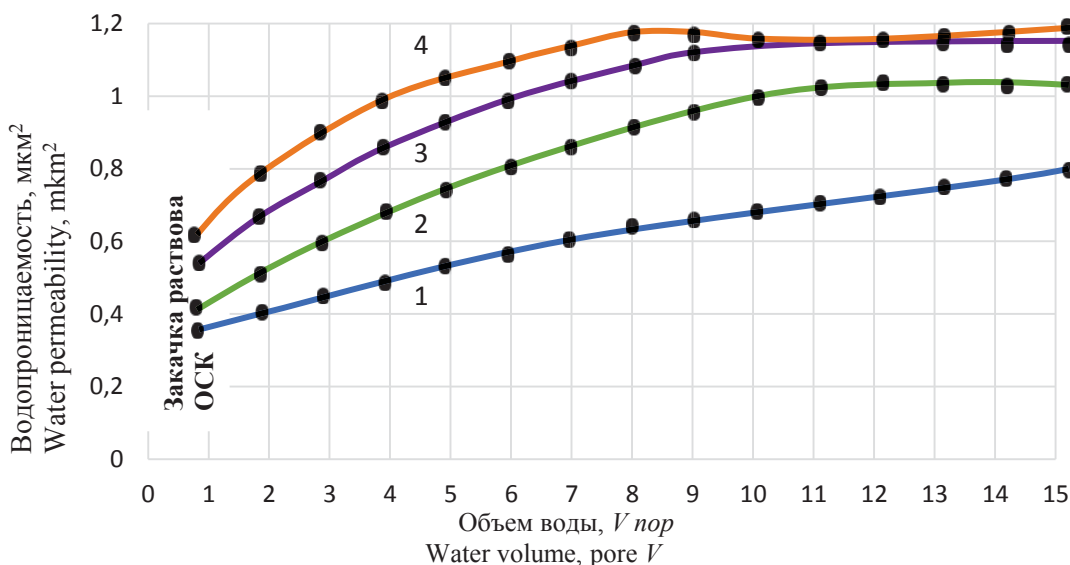


Рис. 5. Изменение водопроницаемости в зависимости от градиента давления после 8 часовой выдержки 15%-го раствора ОСК в модели пласта: кривые: 1) 0,005; 2) 0,1; 3) 0,15; 4) 0,2 МПа/м

Fig. 5. Change in water permeability depending on the pressure gradient after 8-hour exposure of 15% spent sulfuric acid solution in the reservoir model: curves: 1) 0.005; 2) 0.1; 3) 0.15; 4) 0.2 MPa/m

Визуальные наблюдения показали, что фильтрация воды сквозь пористую среду при больших градиентах давления приводит к большому выносу осадков из пористой среды, это является следствием увеличения проницаемости пористой среды после обработки ее 15%-м раствором отработанной серной кислоты [40].

Таким образом, проведенные лабораторные опыты показали, что применение растворов ОСК в определенных условиях позволяет увеличить производительность скважин.

В этой связи на основе полученных лабораторных данных разработан метод обработки призабойной зоны скважин. Сущность метода заключается в том, что для повышения производительности добывающих скважин, эксплуатирующих терригенные коллекторы, в качестве кислотного реагента используются растворы серной кислоты или ее производных, в частности отработанной серной кислоты. При этом после завершения обработки призабойной зоны с целью недопущения осаждения осадков, образовавшихся в порах в результате взаимодействия кислоты с карбонатами, скважина вводится в эксплуа-

тацию после восьмичасовой выдержки при больших депрессиях на призабойную зону.

Заключение

1. На основании физико-химических исследований установлено, что растворы отработанной серной кислоты могут быть использованы при кислотной обработке призабойной зоны скважин.
2. Выявлено, что поверхностная активность отработанной серной кислоты в пресной воде на границе с углеводородными жидкостями значительно больше активности растворов товарной соляной и серной кислот.
3. Определением краевого угла смачивания подтверждается, что имеющиеся в составе отработанной серной кислоты различного строения водорастворимые сульфокислоты обладают гидрофилизирующими свойствами.
4. Установлено, что по сравнению с товарными кислотами растворы отработанной серной кислоты обладают наибольшей способностью растворять и взаимодействовать с карбонатными породами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang H., Liang Y., Zhou X. Sensitivity analysis and optimal operation control for large-scale water flooding pipeline network of oilfield // *Journal of petroleum science and engineering*. – 2017. – Vol. 154. – P. 38–48.
2. Эффективность кислотных обработок нагнетательных скважин / К.Ш. Ямалетдинова, А.Ш. Халадов, Ю.В. Дудников, А.А. Ямалетдинова, А.Р. Габдуллин // *Успехи современного естествознания*. – 2017. – № 12. – С. 278–283. URL: <http://www.natural-sciences.ru/ru/article/view?id=36642> (дата обращения: 24.12.2020).
3. Кислотная обработка призабойной зоны пласта баженовской свиты после проведения гидроразрыва пласта / В.Т. Литвин, К.В. Стрижнев, Т.Н. Шевчук, П.В. Рошин // *Нефтяное хозяйство*. – 2018. – № 4. – С. 70–73.
4. Meirmanov A., Nekrasova I. Mathematical models of a hydraulic shock // *Journal of mathematical analysis and applications*. – 2013. – Vol. 408. – № 1. – P. 76–90.
5. 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
6. Zaichenko A.Yu., Glazov S.V., Salgansky E.A. Filtration combustion of viscous hydrocarbon liquids // *Theoretical foundations of chemical engineering*. – 2017. – Vol. 51. – № 5. – P. 673–679.
7. The application of X-ray Micro Computed Tomography (MicroCT) of core sample for estimation of physicochemical treatment efficiency / M.S. Orlov, P.V. Roschin, I.A. Struchkov, V.T. Litvin // *SPE Russian Petroleum Technology Conference*. – Moscow, Russia, 2015. SPE-176600-MS. DOI: 10.2118/176600-MS.
8. Assem A.I., Nasr-El-Din H.A., De Wolf C.A. Formation damage due to iron precipitation in carbonate rocks // *SPE European Formation Damage Conference & Exhibition*. – 2013. URL: <http://dx.doi.org/10.2118/165203-MS> (дата обращения: 24.12.2020).
9. Телин А.Г. Комплексный подход к увеличению эффективности кислотных обработок скважин в карбонатных коллекторах // *Нефтегазовое дело*. – 2021. – № 8. – С. 69–74.
10. Хабибуллин М.Я. Метод термокислотного импульсирования для увеличения нефтеотдачи // *Нефтегазовое дело*. – 2020. – Т. 18. – № 4. – С. 58–64. DOI: 10.17122/ngdelo-2020-4-58-64
11. Albuquerque M., Smith Ch. Eight success cases of VDA application in large limestone reservoir in the Caspian region, Texas // *Journal of Petroleum and Mining Engineering*. – 2018. – Vol. 21. – P. 171–175.
12. Alleman D., Qi Qu, Keck R. The development and successful field use of viscoelastic surfactant-based diverting agents for acid stimulation, Texas // *International Journal of Oilfield Chemistry*. – 2020. – Vol. 01. – P. 45–48.
13. Acid placement: an effective VES system to stimulate high-temperature carbonate formations, Qatar / A.M. Goma, J. Cutler, Qu Qi, E. Cawiezel Kay // *International Production and Operations Exhibition*. – 2019. – Vol. 558. – P. 6–18.
14. Глушенко В.Н. Кислотные обработки: составы, механизмы реакций, дизайн. – Уфа: АН РБ, Гилем, 2019. – 392 с.
15. Khabibullin M.Ya., Suleimanov R.I. Automatic packer reliability prediction under pulsed transient flooding of hydrocarbon reservoirs // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. Novosibirsk. – 2019. – P. 012024. DOI: 10.1088/1757-899X/560/1/012024.
16. Шипилов А.И. Новые кислотные составы для селективной обработки карбонатных порово- коллекторов // *Нефтяное хозяйство*. – 2021. – № 3. – С. 80–83.

17. Zhou Fujian, Liu Yuzhang, Zhang Shaoli. A novel diverting acid stimulation treatment technique for carbonate reservoirs, China // *Oil industry development prospects China*. – 2019. – Vol. 912. – P. 1637–1668.
18. Wenye S., Mun-Hong H. Forecasting and uncertainty quantification for naturally fractured reservoirs using a new dataspace inversion procedure // *15th Conference on the Mathematics of Oil Recovery (ECMOR)*. – Amsterdam, Netherlands: European Assoc. Geoscientists & Engineers Computational geosciences, 2017. – Vol. 21. – № 5–6. – P. 1443–1458.
19. Rady A. Iron precipitation in calcite, dolomite and sandstone cores // *SPE Russian Petroleum Technology Conference*. – 2015. URL: <http://dx.doi.org/10.2118/176574-MS> (дата обращения: 24.12.2020).
20. 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.
21. Rabie A.I. Sodium gluconate as a new environmentally friendly iron-controlling agent for HP/HT acidizing treatments // *SPE Middle East Oil & Gas Show and Conference*. – 2015. URL: <http://dx.doi.org/10.2118/172640-MS> (дата обращения: 24.12.2020).
22. Литвин В.Т., Стрижнев К.В., Рошин П.В. Особенности строения и интенсификации притоков нефти в сложных коллекторах баженовской свиты Пальяновского месторождения // *Нефтегазовая геология. Теория и практика*. – 2015. – Т. 10. – № 3. URL: http://www.ngtp.ru/rub/11/36_2015.pdf (дата обращения: 24.12.2020).
23. Nsoga V.N., Hona J., Pemha E. Numerical simulation of heat distribution with temperature-dependent thermal conductivity in a two-dimensional liquid flow // *International Journal of nonlinear sciences and numerical simulation*. – 2017. – Vol. 18. – № 6. – P. 507–513.
24. 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.
25. Leong Van Hong, Hisham Ben Mahmud. A preliminary screening and characterization of suitable acids for sandstone matrix acidizing technique: a comprehensive review // *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*. – 2019. – № 9. – P. 753–778.
26. Рогов Е.А. Исследование проницаемости призабойной зоны скважин при воздействии технологическими жидкостями // *Записки Горного института*. – 2020. – Т. 242. – P. 169–174. DOI: 10.31897/pmi.2020.2.169 EDN: RPCFXR
27. Increasing the stimulation efficiency of heterogeneous carbonate reservoirs by developing a multi-batched acid system/ H. Jafarpour, J. Moghadasi, A. Khormali, D.G. Petrakov, R. Ashena // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2018. – № 172. – P. 50–59. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410518307897> (дата обращения 15.03.2023).
28. Investigating the necessity of developing the Self-Diverting Emulsified Acid (SDEA) system for stimulation of a middle-eastern carbonate reservoir / H. Jafarpour, J. Moghadasi, D.G. Petrakov, A. Khormali // *Conference Paper, the 8th EAGE international conference and exhibition*. – St Petersburg, 2018. – P. 1–5. URL: <http://www.earthdoc.org/publication/publicationdetails/?publication=91543> (дата обращения 15.03.2023).
29. 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.
30. Джафарпур Х., Петраков Д.Г. Исследование влияния добавления ПАВ в соляную кислоту на скорости реакции и растворения при обработке карбонатных коллекторов // *Научно-технический журнал «Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море»*. – 2018. – № 4. – С. 35–38.
31. Case study of a novel acid-diversion technique in carbonate reservoirs, Canada / F.F. Chang, T. Love, C.J. Affeld, J.B. Blevins, R.L. Thomas, D.K. Fu // *Annual Technical Journal and Exhibition*. – 2021. – Vol. 11. – P. 37–48.
32. Paccaloni G., Tambini M. Advances in matrix stimulation technology, Canada // *Journal of petroleum technology*. – 2022. – Vol. 121. – P. 457–458.
33. Paccaloni G. A new, effective matrix stimulation diversion technique, Texas // *Journal of Drilling&Completion*. – 2022. – Vol. 12. – P. 77–89.
34. 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.
35. Quantitative analysis of reaction-rate retardation in surfactant-based acids, Qatar / H.A. Nasr-El-Din, A.M. Al-Mohammad, A.D. Al-Aamri, M.A. Al-Fahad, F.F. Chang // *Journal Production & Operations*. – 2021. – Vol. 38. – P. 1054–1065.
36. Результаты промышленного тиражирования технологий кислотных обработок с применением отклоняющихся систем на месторождениях ООО «ЛУКОЙЛ-ПЕРМЬ» / С.С. Черепанов, Т.Р. Балдина, А.В. Распопов, А.П. Котов // *Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений*. – 2019. – № 6 (330). – С. 19–28.
37. Андреев А.В. Совершенствование технологии солянокислотного воздействия на пласт на Дачном месторождении // *Севергеоэкотех-2004: Матер. Международной молодёжной научной конференции*. – Ухта: Изд-во УхГТУ, 2004. – С. 253–255.
38. Taylor D., Kumar P.S. Viscoelastic surfactant based selfdiverting acid for enhanced stimulation in carbonate reservoirs, India // *The latest ways to increase oil production*. – 2018. – Vol. 58. – P. 667–668.
39. 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. – № 11–12. – P. 896–901. DOI: 10.1007/s10556-020-00710-1.
40. Zhou Fujian, Liu Yuzhang, Zhang Shaoli. A novel diverting acid stimulation treatment technique for carbonate reservoirs, China // *Oil industry development prospects China*. – 2019. – Vol. 912. – P. 1637–1668.

Информация об авторах

Хабибуллин Марат Яхиевич, кандидат технических наук, доцент кафедры нефтепромысловых машин и оборудования, Институт нефти и газа Уфимского государственного нефтяного технического университета (филиал в г. Октябрьский), Россия, 452607, г. Октябрьский, ул. Девонская, 54а. m-hab@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0003-2565-0088>.

Поступила в редакцию: 25.04.2023

Поступила после рецензирования: 15.06.2023

Принята к публикации: 13.12.2023

REFERENCES

1. Zhang H., Liang Y., Zhou X. Sensitivity analysis and optimal operation control for large-scale waterflooding pipeline network of oilfield. *Journal of petroleum science and engineering*, 2017, vol. 154, pp. 38–48.
2. Yamaletdinova K.Sh., Khaladov A.Sh., Dudnikov Yu.V., Yamaletdinova A.A., Gabdullin A.R. The effectiveness of acid treatments for injection wells. *Successes modern science*, 2017, no. 12, pp. 278–283. (In Russ.) Available at: <http://www.natural-sciences.ru/ru/article/view?id=36642> (accessed: 24 December 2020).
3. Litvin V.T., Strizhnev K.V., Shevchuk T.N., Roshchin P.V. Acid treatment bottomhole formation zone of the Bazhenov formation after hydraulic fracturing layer. *Oil industry*, 2018, no. 4, pp. 70–73. (In Russ.)
4. Meirmanov A., Nekrasova I. Mathematical models of a hydraulic shock. *Journal of mathematical analysis and applications*, 2013, vol. 408, no. 1, pp. 76–90.
5. 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 Russ.) DOI: 10.18799/24131830/2020/10/2861.
6. Zaichenko A.Yu., Glazov S.V., Salgansky E.A. Filtration combustion of viscous hydrocarbon liquids. *Theoretical foundations of chemical engineering*, 2017, vol. 51, no. 5, pp. 673–679.
7. Orlov M.S., Roschin P.V., Struchkov I.A., Litvin V.T. The application of X-ray Micro Computed Tomography (Micro-CT) of core sample for estimation of physicochemical treatment efficiency. *SPE Russian Petroleum Technology Conference*. Moscow, Russia, 2015. SPE-176600-MS. (In Russ.) DOI: 10.2118/176600-MS.
8. Assem A.I., Nasr-El-Din H.A., De Wolf C.A. Formation damage due to iron precipitation in carbonate rocks. *SPE European Formation Damage Conference & Exhibition*, 2013. Available at: <http://dx.doi.org/10.2118/165203-MS> (accessed: 24 December 2020).
9. Telin A.G. Comprehensive approach to increasing efficiency of well bore acidizing in carbonate reservoirs. *Neftyanoe khozyaystvo*, 2001, no. 8, pp. 69–74. (In Russ.)
10. 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 Russ.) DOI: 10.17122/ngdelo-2020-4-58-64.
11. Albuquerque M., Smith Ch. Eight success cases of VDA application in large limestone reservoir in the Caspian region. *Journal of Petroleum and Mining Engineering*, 2018, vol. 21, pp. 171–175.
12. Alleman D., Qi Qu, Keck R. The development and successful field use of viscoelastic surfactant-based diverting agents for acid stimulation. *International Journal of Oilfield Chemistry*, 2020, vol. 01, pp. 45–48.
13. Goma A.M., Cutler J., Qu Qi, Cawiezel K.E. Acid placement: an effective VES system to stimulate high-temperature carbonate formations. *International Production and Operations Exhibition*, 2019, vol. 558, pp. 6–18.
14. Glushchenko V.N. *Acid treatment: compositions, reaction mechanisms, design*. Ufa, AN RB, Gilem Publ., 2010. 392 p. (In Russ.)
15. Khabibullin M.Ya., Suleimanov R.I. Automatic packer reliability prediction under pulsed transient flooding of hydrocarbon reservoirs. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. Novosibirsk, 2019. pp. 012024. DOI: 10.1088/1757-899X/560/1/012024.
16. Shipilov A.I. New acid compositions for selective treatment of carbonate porous fractured reservoirs. *Neftyanoe khozyaystvo*, 2012, no. 2, pp. 80–83. (In Russ.)
17. Zhou Fujian, Liu Yuzhang, Zhang Shaoli. A novel diverting acid stimulation treatment technique for carbonate reservoirs, China. *Oil industry development prospects China*, 2019, vol. 912, pp. 1637–1668.
18. Wenyue S., Mun-Hong H. Forecasting and uncertainty quantification for naturally fractured reservoirs using a new data-space inversion procedure. *15th Conference on the Mathematics of Oil Recovery (ECMOR)*. Amsterdam, Netherlands, European Assoc. Geoscientists & Engineers Computational geosciences, 2017, vol. 21, no. 5–6, pp. 1443–1458.
19. Rady A. Iron precipitation in calcite, dolomite and sandstone cores. *SPE Russian Petroleum Technology Conference*, 2015. Available at: <http://dx.doi.org/10.2118/176574-MS> (accessed: 24 December 2020).
20. 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. pp. 012054. DOI: 10.1088/1755-1315/378/1/012054
21. Rabie A.I. Sodium gluconate as a new environmentally friendly iron-controlling agent for HP/HT acidizing treatments. *SPE Middle East Oil & Gas Show and Conference*, 2015. Available at: <http://dx.doi.org/10.2118/172640-MS> (accessed: 24 December 2020).
22. Litvin V.T., Strizhnev K.V., Roshchin P.V. Features of the structure and intensification oil inflows in complex reservoirs of the Bazhenov formation of the Palyanovsky deposits. *Oil and gas geology. Theory and practice*, 2015, vol. 10, no. 3. (In Russ.) Available at: http://www.ngtp.ru/rub/11/36_2015.pdf (accessed: 24 December 2020).

23. Nsoga V.N., Hona J., Pemha E. Numerical simulation of heat distribution with temperature-dependent thermal conductivity in a twodimensional liquid flow. *International Journal of nonlinear sciences and numerical simulation*, 2017, vol. 18, no. 6, pp. 507–513.
24. 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.
25. Leong Van Hong, Hisham Ben Mahmud. A preliminary screening and characterization of suitable acids for sandstone matrix acidizing technique: a comprehensive review. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 2019, no. 9, pp. 753–778.
26. 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. 169–174. (In Russ.) DOI: 10.31897/pmi.2020.2.169 EDN: RPCFXR.
27. Jafarpour H., Moghadasi J., Khormali A., Petrakov D.G. Ashena. R Increasing the Stimulation Efficiency of Heterogeneous Carbonate Reservoirs by Developing a Multi-batched Acid System. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2018, no. 172, pp. 50–59. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410518307897> (accessed 15 March 2023).
28. Jafarpour H., Moghadasi J., Petrakov D.G., Khormali A. Investigating the necessity of developing the Self-Diverting Emulsified Acid (SDEA) system for stimulation of a middle-eastern carbonate reservoir. *Conference Paper, the 8th EAGE international conference and exhibition*. St Petersburg, 2018. pp. 1–5. Available at: <http://www.earthdoc.org/publication/publicationdetails/?publication=91543> (accessed 15 March 2023).
29. 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.
30. Jafarpur H., Petrakov D.G. Study of the effect of adding surfactants to hydrochloric acid on the rate of reaction and dissolution in the treatment of carbonate reservoirs. *Scientific and technical journal "Construction of oil and gas wells on land and at sea"*, 2018, no. 4, pp. 35–38. (In Russ.)
31. Chang F.F., Love T., Affeld C.J., Blevins J.B., Thomas R.L., Fu D.K. Case study of a novel acid-diversion technique in carbonate reservoirs. *Annual Technical Journal and Exhibition*, 2021, vol. 11, pp. 37–48.
32. Paccaloni G., Tambini M. Advances in matrix stimulation technology. *Journal of petroleum technology*, 2022, vol. 121, pp. 457–458.
33. Paccaloni G. A new, effective matrix stimulation diversion technique. *Journal of Drilling & Completion*, 2022, vol. 12, pp. 77–89.
34. 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.
35. Nasr-El-Din H.A., Al-Mohammad A.M., Al-Aamri A.D., Al-Fahad M.A., Chang F.F. Quantitative analysis of reaction-rate retardation in surfactant-based acids. *Journal Production & Operations*, 2021, vol. 38, pp. 1054–1065.
36. Cherepanov S.S., Baldina T.R., Raspopov A.V., Kotov A.P. Results of industrial replication of acid treatment technique applying deflecting systems in the fields of ООО «LUKOIL-PERM». *Geologiya, geofizika i razrabotka nefitanykh i gazovykh mestorozhdenii*, 2019, no. 6 (330), pp. 19–28. (In Russ.)
37. Andreev A.V. Improving the technique salt-acid reservoir simulation at Dachny field. *International Youth Scientific Conference. Severgeocotech*. Novosibirsk, 2020. pp. 253–255. (In Russ.)
38. Taylor D., Kumar P.S., Fu D. Viscoelastic surfactant based self-diverting acid for enhanced stimulation in carbonate reservoirs. *The latest ways to increase oil production*, 2018, vol. 58, pp. 667–668.
39. 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.
40. Zhou Fujian, Liu Yuzhang, Zhang Shaoli. A novel diverting acid stimulation treatment technique for carbonate reservoirs in China. *Oil industry development prospects China*, 2019, vol. 912, pp. 1637–1668.

Information about the authors

Marat Ya. Khabibullin, Cand. Sc., Associate Professor, Ufa State Petroleum Technological University (branch in Oktyabrsky), 54a, Devonskaya street, Oktyabrsky, 452607, Russian Federation. m-hab@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0003-2565-0088>

Received: 25.04.2023

Revised: 15.06.2023

Accepted: 13.12.2023

UDC 556.388:556.535.8:556.555.8:661.632.2(476.2-2Gom)
DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4227

Assessment of phosphorus fertilizer wastes production impact on subterranean water quality (Gomel chemical plant, Republic of Belarus)

A.N. Galkin^{1✉}, O.V. Shershnyov², A.I. Pavlovsky²

¹ Vitebsk State University named after P.M. Masherov, Vitebsk, Republic of Belarus

² Francisk Skorina Gomel State University, Gomel, Republic of Belarus

✉ galkin-alexandr@yandex.ru

Abstract. Relevance. Phosphate raw materials processing at the Gomel chemical plant over a period of more than 50 years has led to accumulation of millions of tons of phosphogypsum dumps. They are a source of subterranean water contamination by sulfates, phosphates and other chemical compounds. Therefore, there is the need in current estimation of the scale and extent of aquifers contamination, taking into account the geological and hydrogeological conditions that influence the migration of contaminants. **Aim.** Assessment of hydrogeological parameters affecting distribution of contaminants in subterranean water and the degree of aquifers contamination. **Objects.** Aquifers and impermeable horizons. **Methods.** Methods for assessment of hydrogeological parameters, methods for determining the chemical composition of subterranean water. **Results.** The paper assesses a technogenic effect, produced by dumps of Gomel chemical plant. It reviews a subterranean water monitoring local network within the Gomel chemical plant influence area. The hydrogeological parameters of aquifers of the upper hydrodynamic zone are quantitatively assessed, given that this zone undergoes the strongest anthropogenic impact. The study of subterranean water quality ends up with three classes of contamination: high, moderate and insignificant. Major contaminants include sulphates, nitrogen ammonium, and phosphorus phosphate. The authors find a spatial pattern of subterranean water contaminants differentiation that tends to develop both horizontally and vertically. As a result of the study, areas and sources of high groundwater contamination are determined and mapped. A conclusion is drawn on the necessity of further control over the subterranean water conditions and contamination development in time and space.

Keywords: phosphogypsum dumps, local monitoring of subterranean water, aquifers, aquifer transmissivity, vertical permeability, contamination

For citation: Galkin A.N., Shershnyov O.V., Pavlovsky A.I. Assessment of of phosphorus fertilizer wastes production impact on subterranean water quality (Gomel chemical plant, Republic of Belarus). Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. *Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 1, pp. 80–89. DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4227

УДК 556.388:556.535.8:556.555.8:661.632.2(476.2-2Гом)
DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4227

Оценка влияния отходов производства фосфорных удобрений на качество подземных вод (Гомельский химический завод, Республика Беларусь)

А.Н. Галкин^{1✉}, О.В. Шершнёв², А.И. Павловский²

¹ Витебский государственный университет им. П.М. Машерова, Республика Беларусь, г. Витебск

² Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины, Республика Беларусь, г. Гомель

✉ galkin-alexandr@yandex.ru

Аннотация. Актуальность. Переработка фосфатного сырья на Гомельском химическом заводе за более чем 50-летний период времени привела к накоплению миллионов тонн отходов фосфогипса. Они являются источником загрязнения подземных вод сульфатами, фосфатами и другими химическими соединениями. Поэтому существует необходимость современной оценки масштаба и степени загрязнения водоносных горизонтов с учетом геолого-

гидрогеологических условий, влияющих на миграцию загрязняющих веществ. **Цель:** оценка гидрогеологических параметров, влияющих на распространение загрязняющих веществ в подземных водах, и степени загрязнения водоносных горизонтов. **Объекты:** водоносные и водоупорные горизонты. **Методы:** методы оценки гидрогеологических параметров и методы определения химического состава подземных вод. **Результаты.** Представлена оценка техногенного влияния отходов производства Гомельского химического завода. На основании данных сети мониторинга подземных вод в зоне влияния Гомельского химического завода количественно определены гидрогеологические параметры водоносных горизонтов верхней гидродинамической зоны, которая наиболее подвержена антропогенному воздействию. В исследованных водоносных горизонтах выделено три уровня степени загрязнения: высокий, средний и низкий. Основными загрязнителями являются сульфаты, азот аммонийный и фосфаты. Установлена вертикальная и горизонтальная дифференциация загрязнения. Выполнено картографирование территории по площадному развитию загрязнения. Проведенное исследование показывает необходимость дальнейшего осуществления мониторинга для контроля распространения загрязнения в водоносных горизонтах.

Ключевые слова: отвалы фосфогипса, локальный мониторинг подземных вод, водоносные горизонты, водопроводимость, вертикальная проницаемость, загрязнение

Для цитирования: Галкин А.Н., Шершнёв О.В., Павловский А.И. Оценка влияния отходов производства фосфорных удобрений на качество подземных вод (Гомельский химический завод, Республика Беларусь) // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 1. – С. 80–89. DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4227

Introduction

High rates of development of various industries inevitably lead to formation and accumulation of industrial waste. One of the mass types of waste is waste from the chemical industry.

Phosphogypsum (PG) is a waste by-product from phosphate rock processing by the “wet acid method” of fertilizer and phosphoric acid production.

The current worldwide PG generation is about 300 million tons (Mt) per year. Only 15% of this amount is recycled as building materials, agricultural fertilizers or soil supplements. Mostly PG is stored in large dumps tens of meters height and cover as many as several square kilometers surface area [1–4].

Currently, approximately 4 billion tons of PG have been stored in dumps worldwide. The largest amount of PG have been stored in the USA at over 1.7 billion tons [2]. Other significant PG dumps are the ones in Brazil (150 Mt) [2, 3], Russia (140–200 Mt) [5], Spain (around 100–120 Mt) [3, 6], Ukraine (over 55 Mt) [7], Syria (30 Mt) [8], and Lithuania (15 Mt) [9].

PG is mainly composed by gypsum which content can reaches 94% and also contains impurities such as phosphate, fluoride, heavy metals and metalloids (As, Cr, Cd, Cu, Ni, Zn, etc.) [10], radionuclides (^{226}Ra , ^{210}Pb , etc.) [6, 11, 12] and rare earth elements (Sc, Y, lanthanides) [13–15].

The environmental concerns associated with phosphogypsum dumps, first of all include soil, ground and surface water contamination. One of the major source of environmental contamination can be the leachate generated by the wet stacking of PG or during precipitation.

Groundwater contamination may occur from process surface runoff from the PG dump or through the long-term downward leaching which occurs when rainwater infiltrates through the phosphogypsum dump [6].

The known cases of groundwater contamination, associated with PG dump, is fluoride, sulfate, calcium, phosphate, and trace elements or radionuclides in different countries, such as USA, Canada, Spain, and Tunisia [1, 16, 17].

The Gomel Chemical Plant (GCP), one of the largest chemical plants in Belarus, produces sulfuric and phosphoric acids, mineral salts (ammophos, superphosphate, and nitrogen-phosphorus-potassium fertilizers), aluminum fluoride, cryolite, etc. The amount of PG accumulated for more than 50 years is about 24 Mt [18], and its dumps occupy 0,91 km². Some of these dumps are more than 70 m high and can be either plateau-shaped or crest-shaped.

The PG at point contains up to 40% of moisture; its gypsum constituent comprises about 97%, while 3% are accounted for iron and aluminum phosphates, orthophosphoric acid, potassium and sodium fluorosilicates, and calcium fluorides. The dumpsite is a steady source of sulfates, nitrogen compounds, and phosphates that pollute surface water as well as subterranean water, and soil. Groundwater contamination represents the main problem, given that it adversely affects the water supply of the city of Gomel and neighbouring settlements.

The local monitoring of subterranean water in the vicinity of the GCP is part of a large-scale pollution monitoring system. Its main purpose is to control the fresh subterranean water conditions within the GCP influence area. The history of the subterranean water monitoring network in the GCP surrounding area is traceable over thirty years [19–22]. However, during certain periods, the observation was discontinued, and many of subterranean water observation sites have become technically unfit. Now, the monitoring data still requires its thorough analysis and interpretation, and the monitoring network itself needs optimization in accords with current requirements.

The aim of this study is to analyze the spread of technogenic contamination within subterranean water horizons at the GCP surrounding area.

Materials and methods

Subterranean water monitoring

As a rule, the highest contamination levels are observed in shallow aquifers.

Nowadays subterranean water monitoring local network in the GCP surrounding area is formed by 65 observation wells. Observation wells are the source of data about water regime (water levels, water chemical composition) of ground, submorainic and Paleogene aquifers. The stratification depth of aquifers varies from 2 to 35 m.

The research is based on geological and hydrogeological data of previous years and the results of field hydrogeological investigations carried out during the 2019–2021. They included estimation of hydrodynamics and hydrochemical parameters. For these purposes, a series of pumping-tests, water level measurements and water compositional analysis was carried out.

The data used for subterranean water quality assessment have been obtained as a result of the chemical analysis of water samples conducted either immediately at the sampling site and using portable devices (for temperature and pH) or laboratory methods in accordance with the state and international standards [23–28]. Water compositional analysis used several substances and properties as indicators of water contamination: sulphates (SO_4^{2-}), nitrogen ammonium (NH_4^+), phosphorus phosphate (PO_4^{3-}), total dissolved solids (TDS), temperature and acidity of water (pH).

Assessment of hydrogeological parameters

Assessment of aquifers' physical properties and hydrogeological parameters is based on the data of pumping tests and experimental studies.

In particular, for the pumping-test data analysis the authors used an equation by C.V. Theis and a method by C.E. Jacob. The modified Theis' equation gives the drawdown of water level at a radial distance at particular time (Eq. 1) [29]:

$$S = \frac{0.183Q}{KM} \lg \frac{2.25at}{r^2}, \quad (1)$$

where S is the drawdown of water level at distance (r) at time (t) after the start of pumping; Q is the pumping rate, m^3/d ; KM is the aquifer transmissivity (m^2/d); a is the pressure conductivity factor, m^2/d .

For data analysis by Jacob's method, the authors used a mode of time tracing of water level drawdown. The analysis involves matching a straight line to water-level displacement data as a function of the logarithm time from the beginning of pumping (Eq. 2):

$$S=f(\lg t). \quad (2)$$

Impermeable or semi permeable layers play a significant role in protection of aquifers from technogenic contamination, which enters aquifers from the day surface. The hydrogeological parameters of impermeable layers are obtained from slug tests and hydrogeological modeling.

Vertical permeability of impermeable layers can be evaluated using vertical permeability coefficient (K_v) (Eq. 3):

$$K_v = \frac{k_0}{m_0}, \quad (3)$$

where k_0 is the hydraulic conductivity coefficient (m/d); m_0 is the impermeable layer thickness (m).

Assessment of subterranean water contamination

Chemical compound was buildup as well as quality of subterranean water in natural conditions was investigated. There is a range of natural conditions that constitute the natural background. Subterranean water background components were used to assess the extent of technogenic impact on water quality.

In order to assess the extent of subterranean water contamination an index of water quality (K_c) was calculated (Eq. 4):

$$K_c = \frac{C_i}{C_f}, \quad (4)$$

where C_i is the concentration of i -th substance, mg/dm^3 ; C_f is the background concentration of i -th substance, mg/dm^3 .

Judging by K_c values thus obtained, there are three classes of subterranean water contamination:

- Class 1: $K_c < 3$ – insignificantly contaminated;
- Class 2: $3 < K_c < 10$ – moderately contaminated;
- Class 3: $K_c > 10$ – highly contaminated.

Results and discussion

Aquifers characteristics and transmissivity mapping

The study area is part of Belarusian Polesye, a region with typical lowland landscapes, such as alluvial terraced, secondary water-glacial, lacustrine-boggy, and floodplain landscapes. The bedrock consists of many layers formed over a lengthy period. Glacial processes have had a deep impact on the regional geology. The most recently formed sediments are mostly constituted by morainic formations, covered with fluvio-glacial and alluvial deposits.

As it was mentioned above, the paper describes three aquifers under the technogenic impact. Judging by the geological structure and hydrodynamic conditions, these aquifers are confined in Quaternary and Palaeogene deposits and divided by two regional impermeable layers. These aquifers are hydraulically connected and form a wide, single subterranean water system of the upper hydrodynamic zone.

The most common features of the hydrogeological regime are well correlated with the climatic conditions. More specifically, the hydrogeological regime of the territory is characterized by lower subterranean water levels in summer and autumn, while higher levels are registered in spring due to snowmelt floods and in autumn because of atmospheric precipitation. Generally, subterranean water table lowers from June to the end of January, and then slowly rises until mid-April, followed with a decrease until late May.

During the study period, subterranean water level changes from 0.81 m above grade to 7.44 m below grade. The closest to the surface subterranean water table position was found in the north-western part of the submorainic aquifer, while its deepest position was registered in the south-west of the Paleogene aquifer.

A subterranean water temperature has shown some seasonal trends. The minimum temperature ranges from 6 to 10°C in spring; thermal peaks oscillate between 11 and 13°C in August and September.

The natural subterranean water tends to have hydrocarbonate magnesium-calcium or calcium-

magnesium compound; and it is mostly fresh, with mineralization ranging from 300 to 500 mg/dm³.

The aquifer transmissivity changes at short distances due to sedimentation peculiarities and complex geological structure (down to 50 m) (Fig. 1).

Groundwater aquifer is located within middle to upper Pleistocene, Holocene and modern technogenic deposits and is 2 meters deep. It consists of various lithological types of deposits (sand, sandy loam, loam) and contains nonartesian as well as local subartesian waters. The water table is situated from 0.23 to 2.67 m below grade.

The aquifer principal feed source is atmospheric precipitation, while its secondary feed sources include leakage from underlying confined aquifers as well as seepages of the liquid phase from the PG dumps. Groundwater is drained by adjacent watercourses and ponds.

Groundwater flow has north-west and south-west gradient. Aquifer transmissivity changes from 0.1 to 5.0 m²/d, and beneath the PG dumps it ranges from 0.5 to 4.0 m²/d (Fig. 1).

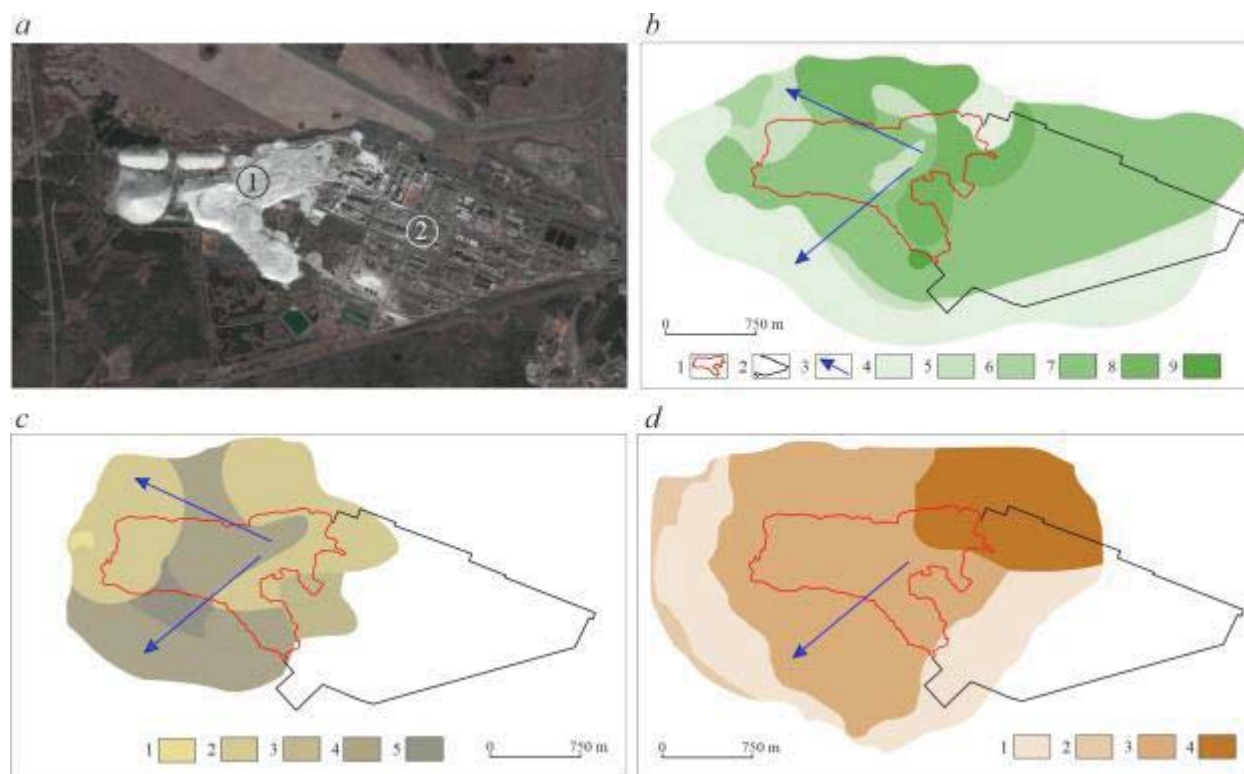


Fig. 1. Aquifers transmissivity: a) satellite image of the study area: 1 – PG dumpsite; 2 – industrial site area; b) groundwater aquifer: 1 – PG dumpsite; 2 – industrial site area; 3 – groundwater flow; transmissivity (m²/d): 4 – 0.1; 5 – 0.5; 6 – 1.0; 7 – 2.0; 8 – 4.3; 9 – 5.0; c) submorainic aquifer, transmissivity (m²/d): 1 – 5.0; 2 – 30–50; 3 – 60–80; 4 – 100–130; 5 – 150; d) Paleogene aquifer, transmissivity (m²/d): 1 – 100; 2 – 130; 3 – 200; 4 – 230

Рис. 1. Водопроницаемость: а) спутниковый снимок: 1 – отвалы фосфогипса; 2 – промышленная площадка; б) грунтовый водоносный горизонт: 1 – отвалы фосфогипса; 2 – промышленная площадка; 3 – направление потока грунтовых вод; водопроницаемость (м²/сут): 4 – 0,1; 5 – 0,5; 6 – 1,0; 7 – 2,0; 8 – 4,3; 9 – 5,0; в) подморенный водоносный горизонт, водопроницаемость (м²/сут): 1 – 5,0; 2 – 30–50; 3 – 60–80; 4 – 100–130; 5 – 150; г) палеогеновый водоносный горизонт, водопроницаемость (м²/сут): 1 – 100; 2 – 130; 3 – 200; 4 – 230

Submorainic aquifer is connected with fluvio-glacial deposits of lower to middle Pleistocene and contains artesian waters. The aquifer consists of fine and medium-grained sands – sometimes argillaceous, with average thickness of 9 m. The depth of this aquifer occurrence is usually about 13–15 m. Piezometric levels range from 0.81 m above grade to 5.8 m below grade. The aquifer is recharged by rain and melt water at watersheds. Recharge rates are rising within hydrogeological openings in morainic deposits. Given the position of the piezometric surface, it can be concluded that there are two flow directions, to include south-east/north-west and north-east/south-west. Rivers and drainage canals act as this aquifer drains.

The aquifer transmissivity changes over a wide interval (from 5 to 150 m²/d); and beneath the PG dumps, it varies from 30 to 100 m²/d (Fig. 1).

Paleogene aquifer is confined within inequigranular, mostly fine-grained, containing artesian water sands, with their thickness of about 24 m. The aquifer top depth may reach 30–35 m. The position of piezometric levels range between 0,73 m above grade to 7,44 m below grade.

The aquifer is recharged by the leakage from upper aquifers, and its discharge occurs in the nearest watercourses. Confined groundwater flow is directed southward. Transmissivity of aquifer is variable, depending on the sorting of aquifer materials, but is generally high and ranges from 100 to 230 m²/d, and beneath the PG dumps it varies from 200 to 230 m²/d (Fig. 1).

Aquifers are divided by two regional impermeable horizons:

1. *Morainic impermeable horizon* consists of clay 9 m thick, and separates groundwater from submorainic aquifers.

2. *Paleogene silts* are 4 m thick and separate submorainic from Paleogene aquifer.

Vertical permeability of these horizons is very changeable, and hydrogeological openings facilitate the reach of aquifers by contaminants (Fig. 2).

Thus established, spatial variations of transmissivity and vertical permeability make various conditions the reach of aquifers by contaminants.

Assessment of spatial differentiation of contamination in aquifers

Calculated indexes of water quality (Eq. 4) clearly indicate the extent of subterranean water contamination. The background concentration of sulphates and phosphorus phosphate in subterranean water are relatively low (Table). The background concentrations of the analyzed substances were determined based on data from background wells located in the southeast direction outside the influence zone of the pollution source at a distance of 1000 m, upstream of the groundwater flow from the source of contamination. The increase of concentrations in monitoring wells is a warning sign of subterranean water chemical contamination. The difference between indexes and background content of ions in water reflects the extent of technogenic impact on background hydrochemical parameters. The degree of groundwater contamination is determined by the sum of three investigated substances (Fig. 3).

The highest concentrations of contaminants in the influence zone of the GCP are as follows: for sulphates – 1826–2880 mg/dm³, for phosphorus phosphate – 304–585 mg/dm³ and for nitrogen ammonium – up to 24 mg/dm³. Total dissolved solids ranges from 3920 to 4955 mg/dm³ [20, 30, 31].

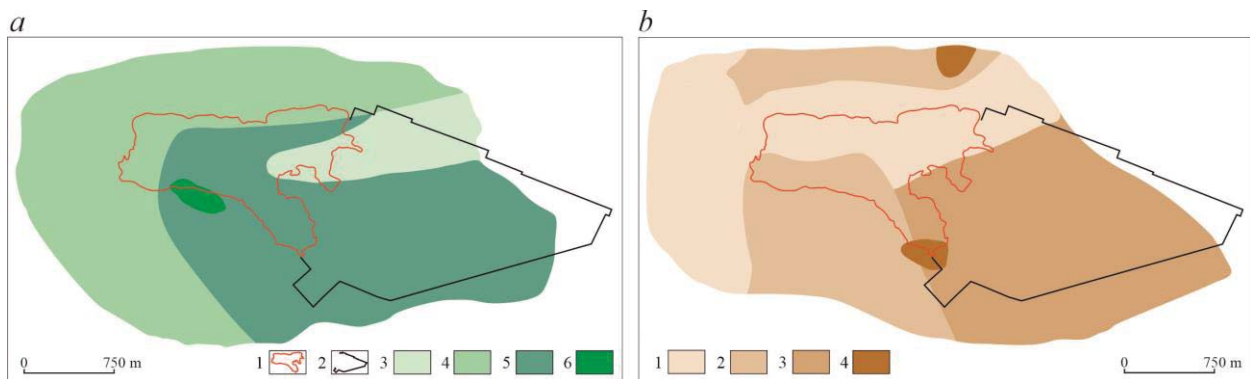


Fig. 2. Vertical permeability of impermeable horizons: a) Morainic impermeable horizon: 1 – PG dumpsite; 2 – industrial site area; vertical permeability (day⁻¹): 3 – 0.00014–0.00016; 4 – 0.00031–0.00069; 5 – 0.0014–0.0036; 6 – 1.0 (hydrogeological openings); b) Paleogene silts, vertical permeability (day⁻¹): 1 – 0.00001–0.00008; 2 – 0.00012–0.00013; 3 – 0.00033; 4 – 1.0 (hydrogeological openings)

Рис. 2. Вертикальная проницаемость водоупорных отложений: а) моренные отложения: 1 – отвалы фосфогипса; 2 – промышленная площадка; вертикальная проницаемость (сут⁻¹): 3 – 0,00014–0,00016; 4 – 0,00031–0,00069; 5 – 0,0014–0,0036; 6 – 1,0 (гидрогеологические окна); б) алевроиты палеогена, вертикальная проницаемость (сут⁻¹): 1 – 0,00001–0,00008; 2 – 0,00012–0,00013; 3 – 0,00033; 4 – 1,0 (гидрогеологические окна)

Groundwater aquifer. High contamination level ($K_c > 10$) of groundwater is found in wells sited next to the PG dumps, and as deep as the groundwater flow gradient. Most frequent contaminants are sulphates, with their concentration 100 times higher ($K_c = 15–170$) than the background value (Fig. 3, Table). This testifies about high migration directly from the dumps of SO_4^{2-} -ion and its massive percolation in the groundwater aquifer. It is especially true for phosphorus phosphate ($K_c = 18–30000$), and nitrogen ammonium ($K_c = 14–9000$).

Table. Average background concentrations of several chemical substances and properties of subterranean water for 2019–2021

Таблица. Средние фоновые концентрации некоторых химических соединений и свойства подземных вод за 2019–2021 гг.

Aquifer Водоносный горизонт	pH	TDS/Минерализация	SO_4^{2-}	NH_4^+	PO_4^{3-}
		mg/dm ³ мг/дм ³			
Ground Грунтовый	8,1	290	17,0	1,3	0,009
Submorainic Подморенный	7,4	612	264,0	1,2	0,01
Paleogen Палеогеновый	7,6	172	11,4	1,2	0,07

Apart from sulphates, another basic contaminant is phosphorus phosphate. Its maximum concentrations are found next to the dumps, while they decrease 500 times and more at some distance from the dumps. The low migration mobility of phosphorus phosphate is remarkable. It is caused by absorption by both plant

rootage and organic matter, and is due to chemical reactions that fix it in the illuvial horizon.

Submorainic aquifer. The high-level contamination of the submorainic aquifer is attributable to abnormally high level of sulphates ($K_c = 11–95$) and nitrogen ammonium ($K_c = 12–250$). Contaminants are found in wells situated next to the PG dumps (Fig. 3).

The contamination level in the submorainic aquifer is much lower and spatially differentiated than in the groundwater aquifer. It is associated with spatial variability of thickness and mineralogical heterogeneity of the morainic horizon as well as changeable permeability. High transmissivity within the submorainic aquifer leads to lateral migration of contaminants and their distribution along subterranean water flow paths.

Paleogene aquifer. The main contaminant of the aquifer is SO_4^{2-} -ion ($K_c = 10–70$). Contamination is found in wells situated next to some preexisting (for 30 years) dumps characterized by long-term contamination. Decreasing downwards contamination is caused by high vertical hydraulic conductivity. Furthermore, contamination by SO_4^{2-} -ion ($K_c = 4–6$) is found in wells situated along the subterranean water flow and testifies on high lateral migration of this ion.

Thus, as it is prognosed, the highest level and density of contamination is found in the groundwater aquifer and is caused by insufficient insulation of the groundwater aquifer from percolation of contaminants from the ground surface (Fig. 4). In both submorainic and Paleogene aquifers, contamination is reduced considerably.

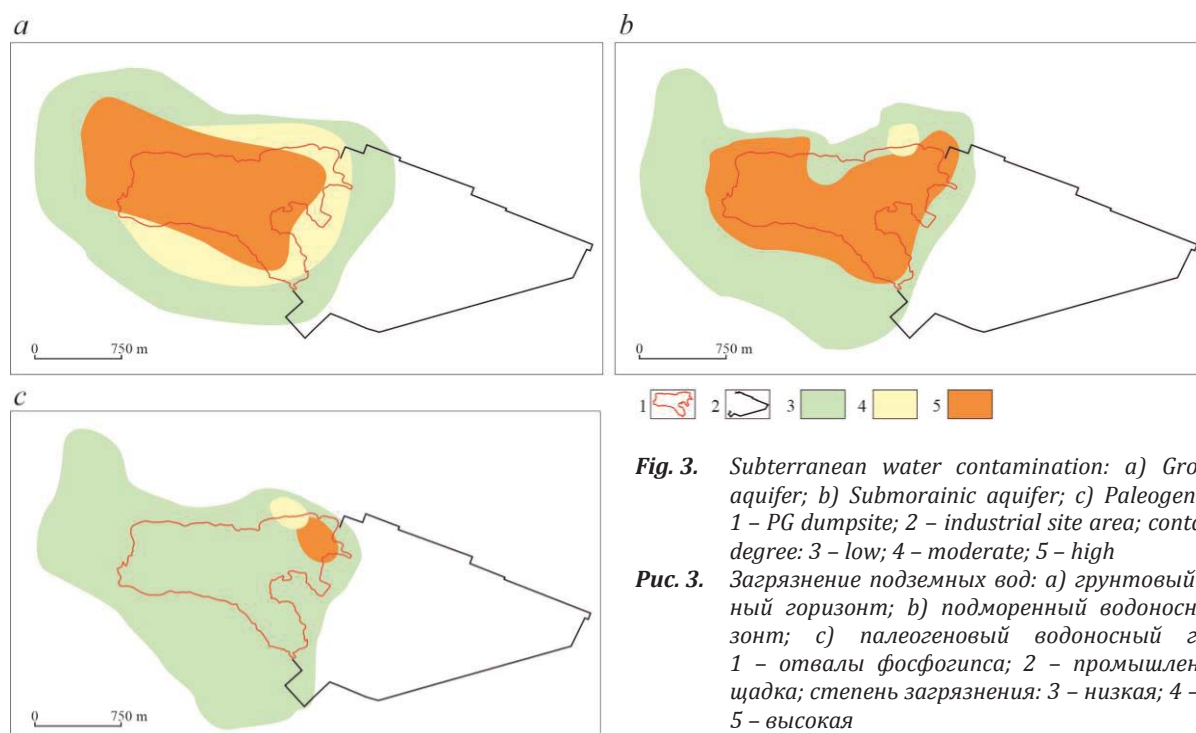


Fig. 3. Subterranean water contamination: a) Groundwater aquifer; b) Submorainic aquifer; c) Paleogene aquifer; 1 – PG dumpsite; 2 – industrial site area; contamination degree: 3 – low; 4 – moderate; 5 – high

Рис. 3. Загрязнение подземных вод: а) грунтовый водоносный горизонт; б) подморенный водоносный горизонт; в) палеогеновый водоносный горизонт; 1 – отвалы фосфогипса; 2 – промышленная площадка; степень загрязнения: 3 – низкая; 4 – средняя; 5 – высокая

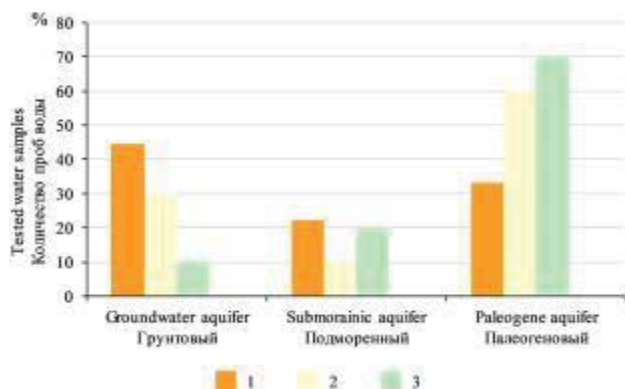


Fig. 4. Water quality in observation wells: degree of contamination: 1 – high; 2 – moderate; 3 – low

Рис. 4. Качество воды в наблюдательных скважинах: степень загрязнения: 1 – высокая; 2 – средняя; 3 – низкая

Contamination has local distribution next to the PG dumps. A tendency of either contamination increase with time or its shifting to peripheral part is not revealed. A periodical seasonal fluctuation of concentrations of some contaminated substances is established.

Conclusions

Research results point to the presence of numerous subterranean water areas with varying contamination levels that take place in and at some distance from the industrial site of the Gomel Chemical Plant.

REFERENCES

1. Tayibi H., Choura M., Lyepez F., Alguacil F., Lyepez-Delgado A. Environmental impact and management of phosphogypsum. *J Environ Manage.*, 2009, vol. 90 (8), pp. 2377–2386. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.03.007>.
2. Birky B., Hilton J., Johnston AE J. Phosphogypsum: sustainable management and use. Paris, IFA, 2016. 94 p.
3. Macias E., Perez-Lopez R., Canovas C.R., Carrero S., Cruz-Hernandez P. Environmental assessment and management of phosphogypsum according to European and United States of America regulations. *Procedia Earth Planet Sci.*, 2017, vol. 17, pp. 666–669. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.proeps.2016.12.178>.
4. Pliaka M., Georgios G. Potential uses of phosphogypsum: a review. *Journal of Environmental Science and Health*, 2022, vol. 57 (1), part A, pp. 746–763. DOI: <https://doi.org/10.1080/10934529.2022.2105632>.
5. Kochetkov A.V., Shchegoleva N.V., Korotkovskiy S.A., Talalai V.V., Vasilyev Yu.E., Shashkov I.G. Conditions of receiving a phosphite as withdrawal – a by-product of production of nitrogen-phosphorus fertilizers. *Russian journal of transport engineering*, 2019, vol. 6, no. 2. (In Russ.) DOI: <http://dx.doi.org/10.15862/01SATS219>.
6. Millán-Becerro R., Pérez-López R., Cánovas C.R., Macías F., León R. Phosphogypsum weathering and implications for pollutant discharge into an estuary. *Journal of Hydrology*, 2023, vol. 617, part A. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2022.128943>.
7. Chernysh Y., Yakhnenko O., Chubur V., Roubik H. Phosphogypsum recycling: a review of environmental issues, current trends, and prospects. *Appl. Sci.*, 2021, vol. 11 (4). DOI: <https://doi.org/10.3390/app11041575>.
8. Al Attar L., Al-Oudat M., Kanakri S., Budeir Y., Khalily H., Al Hamwi A. Radiological impacts of phosphogypsum. *J Environ Manage.*, 2011, vol. 92 (9), pp. 2151–2158. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.03.041>.
9. Leskeviciene V., Nizeviciene D., Valancius Z. The effect of the processing way of technogenic raw materials on the properties of gypsum binding materials. *Journal of civil engineering and management*, 2003, vol. 9 (1), pp. 76–81. DOI: <http://dx.doi.org/10.3846/13923730.2003.10531304>.
10. Madruga M.J., Prudencio M.I., Corisco G.J., Mihalik J., Marques R., Santos M., Reis M., Paiva I.F., Dias M.I. Distribution of natural radionuclides, rare earth elements, metals and metalloids in a phosphogypsum stockpile. *Int J Waste Resour.*, 2019, vol. 9 (1). DOI: [10.4172/2252-5211.1000363](https://doi.org/10.4172/2252-5211.1000363).
11. Kuzmanović P., Todorović N., Mrđa D., Forkapić S., Petrović L.F., Miljević B., Hansman J., Knežević J. The possibility of the phosphogypsum use in the production of brick: Radiological and structural characterization. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, vol. 413. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125343>.
12. Pérez-Moreno S.M., Romero C., Guerrero J.L., Gázquez M.J., Bolívar J.P. Development of a process for the removal of natural radionuclides and other stable pollutants from acid phosphogypsum stacks leachates. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, vol. 11 (1). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.109032>.

Contamination of the aquifers is caused by the arrival of contaminants as a result of surface and subsurface runoffs and groundwater swell.

The main contaminant of the aquifers is SO_4^{2-} -ion. However, the extremely high-level contamination of aquifers is formed by nitrogen ammonium and phosphorus phosphate.

The groundwater aquifer is most severely contaminated, and the amount of some of its components is hundreds to thousands times higher than the background concentrations. Significant contamination levels for the submorainic aquifer are also established. The chemical composition of the Paleogene aquifer does not show any serious variability, except for some extra sulphates and phosphorus phosphate.

Migration of contaminants depends on hydrogeological conditions and physical as well as chemical properties of contaminants themselves.

As a rule, extremely high-level contamination is found next to the relatively new (less than 15 years) dumps in the site western and eastern parts. Concentrations of contaminants in subterranean water decrease at some distance from the dumps or next to the old dumps.

The influence of the PG on water quality remains significant but is localized within the dumpsite area.

Our research shows that it is necessary to further monitor water conditions in the area of the GCP, because some additional analysis and information are needed to make for decisions concerning this territory.

13. Cánovas C.R., Macías F., López R.P., Nieto J.M. Mobility of rare earth elements, yttrium and scandium from a phosphogypsum stack: environmental and economic implications. *Science of The Total Environment*, 2018, vol. 618, pp. 847–857. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.220>.
14. Gasser M.S., Ismail Z.H., Abu Elgoud E.M., Abdel Hai F., Ali O.I., Aly H.F. Process for lanthanides-Y leaching from phosphogypsum fertilizers using weak acids. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, vol. 378. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120762>.
15. Lütke S.F., Oliveira M.L.S., Silva L.F.O., Cadaval T.R.S., Dotto G.L. Nanominerals assemblages and hazardous elements assessment in phosphogypsum from an abandoned phosphate fertilizer industry. *Chemosphere*, 2020, vol. 256. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127138>.
16. Rutherford P.M., Dudas M.J., Samek R.A. Environmental impacts of phosphogypsum. *Sci Total Environ.*, 1994, vol. 149 (1–2), pp. 1–38. DOI: [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(94\)90002-7](https://doi.org/10.1016/0048-9697(94)90002-7).
17. Melki S., Gueddari M. Impact assessment of phosphogypsum leachate on groundwater of Sfax-Agareb (Southeast of Tunisia): using geochemical and isotopic investigation. *J Chem.*, 2018, vol. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1155/2018/2721752>.
18. *State of the natural environment of Belarus: environmental bulletin*. Ed. by E.I. Gromadskaya. Minsk, RUE TsNIIKIVR, 2022. 145 p. (In Russ.)
19. Zhoglo V.G., Akulevich A.F., Kotsur V.V. *Experience of monitoring researches of groundwater within the Gomel chemical plant*. Minsk, Republican Research Unitary Enterprise «Bel Research Center «Ecology» Publ., 1997. 41 p. (In Russ.)
20. Kotsur V.V. Hydrogeochemistry of the intensive water exchange zone within the Gomel chemical plant territory. *Lithosphere*, 2000, no. 13, pp. 93–100. (In Russ.)
21. Zhoglo V.G., Galkin A.N. *Groundwater monitoring at water intakes and environmentally hazardous facilities in southeastern Belarus*. Vitebsk, VSU named after P.M. Masherov Publ., 2008. 161 p. (In Russ.)
22. Shershnyov O.V., Pavlovskii A.I., Galkin A.N., Kosinova I.I. Ecological and geological issues of the territories affected by facilities for the mining and processing of non-metallic mineral raw materials (Belarus). *Proceedings of Voronezh State University. Series: Geology*, 2020, no. 3, pp. 64–72. (In Russ.) DOI: <https://doi.org/10.17308/geology.2020.3/3010>.
23. STB 17.13.05-08-2009/ISO 5664:1984. *Environmental protection and nature use. Analytical control and monitoring. Water quality. Determination of ammonium nitrogen content*. Distillation and titration method. Minsk, Gosstandart Publ., 2009. 5 p. (In Russ.)
24. State Standard 18164-72. *Drinking water. Method for determination of total solids content*. Minsk, Gosstandart Publ., 2011. 3 p. (In Russ.)
25. STB 17.13.05-42-2015. *Environmental protection and nature use. Analytical (laboratory) control and environmental monitoring. Water quality. Determination of the concentration of sulfate ions by turbidimetric method*. Minsk, Gosstandart Publ., 2015. 16 p. (In Russ.)
26. MVI.MN 5350-2015. *Method of performing water temperature measurements*. Minsk, State agency «Republican center of analytical control in the field of environmental protection» Publ., 2015. 11 p. (In Russ.)
27. State Standard 18309-2014. *Water. Methods for determination of phosphorus-containing matters*. Minsk, Gosstandart Publ., 2016. 24 p. (In Russ.)
28. State Standard ISO 10523-2017. *Water quality. Determination of pH*. Minsk, Gosstandart Publ., 2018. 14 p. (In Russ.)
29. *The hydrogeologist's reference guide*. Leningrad, Nedra Publ., 1979. Vol. 1, 512 p. (In Russ.)
30. *The National Environmental Monitoring System of the Republic of Belarus: Observation Results*, 2020. Ed. by E.P. Bogodyazh. Minsk, State institution «Republican center for hydrometeorology, control of radioactive contamination and environmental monitoring» Publ., 2021. 591 p. (In Russ.)
31. *The National Environmental Monitoring System of the Republic of Belarus: Observation Results*, 2021. Ed. by M.I. Lemutova. Minsk, State institution «Republican center for hydrometeorology, control of radioactive contamination and environmental monitoring» Publ., 2022. 556 p. (In Russ.)

Information about the authors

Alexandr N. Galkin, Dr. Sc., Professor, Vitebsk State University named after P.M. Masherov, 33, Moskovskiy avenue, Vitebsk, 210038, Republic of Belarus. galkin-alexandr@yandex.ru; <https://orcid.org/0000-0002-1667-2026>.

Oleg V. Shershnyov, Cand Sc., Associate Professor, Francisk Skorina Gomel State University, 104, Sovetskaya street, Gomel, 246019, Republic of Belarus. natstudy@yandex.ru; <https://orcid.org/0000-0003-4531-8402>.

Alexandr I. Pavlovsky, Cand Sc., Head of Geology and Geography Department, Francisk Skorina Gomel State University, 104, Sovetskaya street, Gomel, 246019, Republic of Belarus. aipavlovsky@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0003-2211-2559>.

Received: 04.05.2023

Revised: 22.05.2023

Accepted: 13.12.2023

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Environmental impact and management of phosphogypsum / H. Tayibi, M. Choura, F. Lypez, F. Alguacil, A. Lypez-Delgado // *Journal of Environmental Management*. – 2009. – Vol. 90 (8). – P. 2377–2386. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.03.007>.
2. Birky B., Hilton J., Johnston A.E.J. *Phosphogypsum: sustainable management and use*. – Paris: IFA, 2016. – 94 p.

3. Environmental assessment and management of phosphogypsum according to European and United States of America regulations / E. Macías, R. Perez-Lopez, C.R. Canovas, S. Carrero, P. Cruz-Hernandez // *Procedia Earth and Planetary Science*. – 2017. – Vol. 17. – P. 666–669. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.proeps.2016.12.178>.
4. Pliaka M., Georgios G. Potential uses of phosphogypsum: a review // *Journal of Environmental Science and Health*. – 2022. – Vol. 57 (1). – Part A. – P. 746–763. DOI: <https://doi.org/10.1080/10934529.2022.2105632>.
5. Условия получения фосфогипса как отхода – побочного продукта производства азотно-фосфорных удобрений / А.В. Кочетков, Н.В. Щеголева, С.А. Коротковский, В.В. Талалай, Ю.Э. Васильев, И.Г. Шашков // Интернет-журнал «Транспортные сооружения». – 2019 – № 2 (6). URL: <http://dx.doi.org/10.15862/01SATS219> (дата обращения 15.04.2023).
6. Phosphogypsum weathering and implications for pollutant discharge into an estuary / R. Millán-Becerro, R. Pérez-López, C.R. Cánovas, F. Macías, R. León // *Journal of Hydrology*. – 2023. – Vol. 617 (A). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2022.128943>.
7. Phosphogypsum recycling: a review of environmental issues, current trends, and prospects / Y. Chernysh, O. Yakhnenko, V. Chubur, H. Roubik // *Applied Sciences*. – 2021. – Vol. 11 (4). DOI: <https://doi.org/10.3390/app11041575>.
8. Radiological impacts of phosphogypsum / L. Al Attar, M. Al-Oudat, S. Kanakri, Y. Budeir, H. Khalily, A. Al Hamwi // *Journal of Environmental Management*. – 2011. – Vol. 92 (9). – P. 2151–2158. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.03.041>.
9. Leskeviciene V., Nizeviciene D., Valancius Z. The effect of the processing way of technogenic raw materials on the properties of gypsum binding materials // *Journal of civil engineering and management*. – 2003. – Vol. 9 (1). – P. 76–81. DOI: <http://dx.doi.org/10.3846/13923730.2003.10531304>.
10. Distribution of natural radionuclides, rare earth elements, metals and metalloids in a phosphogypsum stockpile / M.J. Madruga, M.I. Prudencio, G.J. Corisco, J. Mihalik, R. Marques, M. Santos, M. Reis, I.F. Paiva, M.I. Dias // *International Journal of Waste Resources*. – 2019. – Vol. 9 (1). DOI: 10.4172/2252-5211.1000363.
11. The possibility of the phosphogypsum use in the production of brick: radiological and structural characterization / P. Kuzmanović, N. Todorović, D. Mrđa, S. Forkapić, L.F. Petrović, B. Miljević, J. Hansman, J. Knežević // *Journal of Hazardous Materials*. – 2021. – Vol. 413. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125343>.
12. Development of a process for the removal of natural radionuclides and other stable pollutants from acid phosphogypsum stacks leachates / S.M. Pérez-Moreno, C. Romero, J.L. Guerrero, M.J. Gázquez, J.P. Bolívar // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2023. – Vol. 11 (1). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.109032>.
13. Mobility of rare earth elements, yttrium and scandium from a phosphogypsum stack: environmental and economic implications / C.R. Cánovas, F. Macías, R.P. López, J.M. Nieto // *Science of The Total Environment*. – 2018. – Vol. 618. – P. 847–857. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.220>.
14. Process for lanthanides-Y leaching from phosphogypsum fertilizers using weak acids / M.S. Gasser, Z.H. Ismail, E.M. Abu Elgoud, F. Abdel Hai, O.I. Ali, H.F. Aly // *Journal of Hazardous Materials*. – 2019. – Vol. 378. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120762>.
15. Nanomineral assemblages and hazardous elements assessment in phosphogypsum from an abandoned phosphate fertilizer industry / S.F. Lütke, M.L.S. Oliveira, L.F.O. Silva, T.R.S. Cadaval, G.L. Dotto // *Chemosphere*. – 2020. – Vol. 256. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127138>.
16. Rutherford P.M., Dudas M.J., Samek R.A. Environmental impacts of phosphogypsum // *Science of The Total Environment*. – 1994. – Vol. 149 (1–2). – P. 1–38. DOI: [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(94\)90002-7](https://doi.org/10.1016/0048-9697(94)90002-7).
17. Melki S., Gueddari M. Impact assessment of phosphogypsum leachate on groundwater of Sfax-Agareb (Southeast of Tunisia): using geochemical and isotopic investigation // *Journal of Chemistry*. – 2018. – Vol. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1155/2018/2721752>.
18. Состояние природной среды Беларуси: экологический бюллетень / под ред. Е.И. Громадской. – Минск: РУП «ЦНИИКИВР», 2022. – 145 с.
19. Жогло В.Г., Акулевич А.Ф., Коцур В.В. Опыт ведения мониторинга подземных вод в зоне влияния Гомельского химзавода. – Минск: БелНИЦ «Экология», 1997. – 41 с.
20. Коцур В.В. Гидрогеохимия зоны интенсивного водообмена территории Гомельского химического завода // *Литосфера*. – 2000. – № 13. – С. 93–100.
21. Жогло В.Г., Галкин А.Н. Мониторинг подземных вод на водозаборах и экологически опасных объектах юго-востока Беларуси. – Витебск: УО «ВГУ им. П.М. Машерова», 2008. – 161 с.
22. Эколого-геологические проблемы в зоне влияния объектов добычи и переработки нерудного минерального сырья (Республика Беларусь) / О.В. Шершнёв, А.И. Павловский, А.Н. Галкин, И.И. Косинова // *Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Геология*. – 2020. – № 3. – С. 64–72. DOI: <https://doi.org/10.17308/geology.2020.3/3010>.
23. СТБ 17.13.05-08-2009/ISO 5664:1984. Охрана окружающей среды и природопользование. Аналитический контроль и мониторинг. Качество воды. Определение содержания азота аммонийного. Метод дистилляции и титрования. – Минск: Госстандарт, 2009. – 5 с.
24. ГОСТ 18164-72. Вода питьевая. Метод определения содержания сухого остатка. – Минск: Госстандарт, 2011. – 3 с.
25. СТБ 17.13.05-42-2015. Охрана окружающей среды и природопользование. Аналитический (лабораторный) контроль и мониторинг окружающей среды. Качество воды. Определение концентрации сульфат-ионов турбидиметрическим методом. – Минск: Госстандарт, 2015. – 16 с.
26. МВИ.МН 5350-2015. Методика выполнения измерений температуры воды. – Минск: Государственное учреждение «Республиканский центр аналитического контроля в области охраны окружающей среды», 2015. – 11 с.
27. ГОСТ 18309-2014. Вода. Методы определения фосфорсодержащих веществ. – Минск: Госстандарт, 2016. – 24 с.
28. ГОСТ ISO 10523-2017. Качество воды. Определение pH. – Минск: Госстандарт, 2018. – 14 с.
29. Справочное руководство гидрогеолога. Т. 1. – Л.: Недра, 1979. – 512 с.

30. Национальная система мониторинга окружающей среды Республики Беларусь: результаты наблюдений, 2020 год / под ред. Е.П. Богодяж. – Минск, Государственное учреждение «Республиканский центр по гидрометеорологии, контролю радиоактивного загрязнения и мониторингу окружающей среды», 2021. – 591 с.
31. Национальная система мониторинга окружающей среды в Республике Беларусь: результаты наблюдений, 2021 год / под ред. М.И. Лемутовой. – Минск, Государственное учреждение «Республиканский центр по гидрометеорологии, контролю радиоактивного загрязнения и мониторингу окружающей среды», 2022. – 556 с.

Информация об авторах

Александр Николаевич Галкин, доктор геолого-минералогических наук, профессор кафедры географии Витебского государственного университета им. П.М. Машерова, Республика Беларусь, 210038, г. Витебск, Московский пр., 33. galkin-alexandr@yandex.ru; <https://orcid.org/0000-0002-1667-2026>

Олег Владимирович Шершнёв, кандидат географических наук, доцент кафедры переподготовки и повышения квалификации Гомельского государственного университета имени Франциска Скорины, Республика Беларусь, 246019, г. Гомель, ул. Советская, 104. natstudy@yandex.ru; <https://orcid.org/0000-0003-4531-8402>

Александр Илларионович Павловский, кандидат географических наук, заведующий кафедрой геологии и географии Гомельского государственного университета имени Франциска Скорины, Республика Беларусь, 246019, г. Гомель, ул. Советская, 104. aipavlovsky@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0003-2211-2559>

Поступила в редакцию: 04.05.2023

Поступила после рецензирования: 22.05.2023

Принята к публикации: 13.12.2023

УДК 556.3.01.06:553.31
DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4232
Шифр специальности ВАК: 25.00.07

Системно-модельный анализ при оценке гидрогеологических условий месторождений полезных ископаемых Восточной Сибири

Л.И. Аузина✉

Иркутский национальный исследовательский технический университет, Россия, г. Иркутск

✉ auzina@istu.edu

Аннотация. **Актуальность** исследования обусловлена тем, что в условиях сложной структурно-тектонической обстановки, недостаточности и неравномерности геолого-гидрогеологической изученности месторождений полезных ископаемых Восточной Сибири наиболее остро стоит вопрос оптимизации гидрогеологических работ и снижения финансовых затрат на их проведение. **Цель:** выделение ряда легко определяемых, косвенных показателей, предопределяющих выбор перспективных для бурения гидрогеологических скважин участков. **Методы.** Для повышения эффективности проектируемых работ использовался системно-модельный анализ, состоящий из двух этапов. Первый этап – обучение – базируется на использовании метода главных компонент и завершается составлением классификационной таблицы объектов-эталонов (хорошо изученных в геолого-гидрогеологическом отношении) в соответствии с выделенными наиболее значимыми, но легко доступными косвенными показателями. Второй этап – распознавание, или прогноз, – заключается в выявлении принадлежности объектов-аналогов (со слабо или совсем не изученными геолого-гидрогеологическими условиями) к тому или иному классу, определенному на первом этапе. При решении данной задачи используются программы, реализующие кластерный и множественный регрессионный анализы. В результате в соответствии с поставленной задачей классифицируются объекты-аналоги. **Результаты.** Разработанная методика получила разноцелевое применение, в том числе при структурно-гидрогеологическом районировании Илимского плато, к которому приурочены основные железорудные месторождения Восточной Сибири, типизации россыпных месторождений Ленского золоторудного района по степени сложности инженерно-гидрогеологических условий, а также выделению участков повышенной водообильности на месторождениях нефтегазового комплекса Восточной Сибири. Полученные результаты позволяют рекомендовать метод для широкого внедрения в практику гидрогеологических исследований с целью оптимизации видов и объемов специальных работ на месторождениях полезных ископаемых для выявления наиболее водообильных зон при разработке систем водопонижения и водоснабжения, при разномасштабном структурно-гидрогеологическом районировании. Кроме того, метод системно-модельного анализа с учетом введения дополнительных способов обработки может найти и уже находит широкое применение при работе с базами данных и типизации объектов по эколого-гидрогеологическим показателям.

Ключевые слова: системно-модельный анализ, оптимизация гидрогеологических исследований, Восточная Сибирь, комплексный показатель

Для цитирования: Аузина Л.И. Системно-модельный анализ при оценке гидрогеологических условий месторождений полезных ископаемых Восточной Сибири // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 1. – С. 90–101. DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4232

UDC 556.3.01.06:553.31
DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4232

System model analysis in estimating hydrogeological conditions of Eastern Siberia mineral deposits

L.I. Auzina✉

Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russian Federation

✉ auzina@istu.edu

Abstract. Relevance. The conditions of complex structural and tectonic setting, insufficiency and uneven geological and hydrogeological exploration of mineral deposits in Eastern Siberia determine the relevance of the issues of optimization of hydrogeological works and reduction of their implementation costs. **Aim.** Identification of a number of readily defined, indirect indicators that predetermine the selection of sites promising for drilling hydrogeological wells. **Methods.** The two-stage method of system-model analysis was used to improve the efficiency of the project work. The first stage is training. It involves the use of the principal component analysis and ends with the compilation of a classification table of standard objects (thoroughly studied in geological and hydrogeological terms) in accordance with the earlier identified most significant indirect indicators but easily accessible ones. The second stage is recognition or forecast. It includes attribution of analogous objects (with poorly or unstudied geological and hydrogeological conditions) to certain classes determined at the first stage. When solving this problem, the programs implementing cluster and multiple regression analyses are used. As a result, the analogous objects are classified in accordance with the task set. **Results.** The developed methodology is used for various purposes: for structural hydrogeological zoning of the Ilim-Lena plateau with associated main iron ore deposits of Eastern Siberia, for typification of alluvial deposits of the Lena gold ore region according to the complexity degree of engineering hydrogeological conditions, for identification of sites featuring increased water abundance in the fields of the oil and gas complex of Eastern Siberia. The results obtained make it possible to recommend the method to be widely introduced into the practice of hydrogeological research. It is necessary for optimizing the types and volumes of special works at mineral deposits in order to identify the most water-abundant zones when developing dewatering and water supply systems under different-scale structural hydrogeological zoning. In addition, the method of system-model analysis provisioned with additional processing methods has a potential and is already widely used when dealing with databases and object typification according to environmental and hydrogeological indicators.

Keywords: System model analysis, hydrogeological study optimization, Eastern Siberia, complex indicator

For citation: Auzina L.I. System model analysis in estimating hydrogeological conditions of Eastern Siberia mineral deposits. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 1, pp. 90–101. DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4232

Введение

В условиях сложной структурно-тектонической обстановки, недостаточности и неравномерности геолого-гидрогеологической изученности, которые характерны для месторождений полезных ископаемых Восточной Сибири, значительные трудности возникают при схематизации природных условий, оптимизации видов и объемов специальных исследований для последующих стадий изучения. В этих случаях весьма эффективно применение метода системно-модельного анализа. В контексте данного исследования под системно-модельным анализом понимается реализация схемы «свойства–отношения–объект» [1], где эти элементы, находящиеся в определенных отношениях между собой и с внешней средой, представляют структурно-функциональное единство, то есть систему [2–4]. Таким образом, наиболее важным понятием в этом случае является понятие системы, представляющей собой совокупность объектов, отдельных компонентов и показателей, образующих некоторую целостность, обладающую новыми свойствами, которых не имели составляющие ее элементы [5, 6].

Разработанная для реализации поставленной задачи методика анализа данных базируется на широко используемых и достаточно давно применяемых методах многомерной статистики [7–11].

Материалы и методы

При превалировании качественных признаков над количественными, что характерно для геолого-

гидрогеологической информации исследуемого региона, применяется эвристический алгоритм, включающий два основных этапа работы.

Первый этап – обучение, в процессе которого создаются два файла: F1 – файл, представляющий собой совокупность исходных данных по всем точкам объектов-эталонов (то есть участков, наиболее полно изученных в гидрогеологическом отношении); F2 – файл градаций, являющийся комплексом пронумерованных диапазонов изменений всех параметров. В результате совместной работы файлов F1 и F2 создается файл F, в котором вся исходная информация представляется в качественном виде по номерам градаций файла F2. С целью минимизации возможной ошибки при выявлении неявных закономерностей между признаками методом главных компонент исходные данные линейно преобразуются в некоррелируемые комбинации с убывающими дисперсиями [12]. Для преодоления неинвариантности, вызванной заданием исходной информации в разных размерностях, используются три вида их преобразования, составленные для абсолютных, относительных по размаху и нормированных исходных величин (файл F2).

При первом способе преобразования появляется возможность судить о роли (весе) каждой переменной по значениям компонент базисных векторов. Вычисление главных компонент по абсолютным значениям приводит к выявлению наиболее динамичных элементов, определяющих переменные состояния гидрогеологических объектов и их взаимоотношения.

При втором способе преобразования исходных данных выделяются фоновые типы, отличающиеся постоянством и характерностью, обусловленные микрогидрогеологическими закономерностями (например, изменение гидрогеохимических показателей).

Третий вариант преобразования – использование нормированных исходных величин, позволяющее дифференцировать объекты в соответствии с внутрирайонным гидрогеологическим разнообразием (например, по структурно-гидрогеологическому признаку).

Затем на этапе обучения вычисляется вероятность принадлежности объектов к заданным априори классам. При этом используется программа, в которой реализована формула Бейеса [2]. В качестве классов могут рассматриваться отдельные гидрогеологические структуры, месторождения, характеризующиеся различной сложностью геолого-гидрогеологических условий, территории и участки с различной степенью водообильности.

Заканчивается процесс обучения составлением классификационной таблицы объектов-эталонов. Сходимость полученной классификационной таблицы и ранее заданных по геолого-гидрогеологическим признакам классов является критерием достоверности результатов I этапа.

Второй этап – распознавание, или прогноз, то есть выявление принадлежности объектов-аналогов (слабо или вообще не охарактеризованных в гидрогеологическом отношении) к тому или иному классу. Поскольку объекты-аналоги в гидрогеологическом смысле охарактеризованы недостаточно, в качестве классификационных показателей (факторов) для них выбираются наиболее обобщенные и весомые, выделенные методом главных компонент (например, структурно-гидрогеологический, геоморфологический, геокриологический, положение в пространстве и т. д. – это показатели, которые можно оценить в предполевой период). На этом этапе используются программы, реализующие кластерный и множественный регрессионный анализы [12–15].

Логическая модель кластерного анализа заключается в том, что каждый исследуемый объект, характеризующийся набором факторов, представляется в n -мерном пространстве, определяемом фиксированным числом показателей. С помощью выбранной меры сходства произвольное множество объектов классифицируется, что осуществляется по степени связи между точками и средними значениями свойств групп по так называемому «кластеру по центру групп» [2, 3, 9]. Классифицируются не только объекты, но и их признаки, таким образом вычисления проводятся как для столбцов, так и для строк матрицы.

Далее используется множественный регрессионный анализ, в ходе которого рассматриваются уравнения с одним предиктором, затем все сочетания с двумя предикторами и т. д. На каждом этапе выбирается наилучшее уравнение, о чем свидетельствует максимум коэффициента множественной корреляции и минимум его ошибки и доли остаточного отклонения от уравнения регрессии.

В результате реализации второго этапа объекты-аналоги классифицируются и начатая на первом этапе таблица завершается.

Результаты исследования

Описанная методика получила разноцелевое применение. Наиболее полно возможности ее реализации можно продемонстрировать на примерах *структурно-гидрогеологического районирования Илимско-Ленского плато*, к которому приурочены основные железорудные месторождения Восточной Сибири, типизации россыпных месторождений Ленского золоторудного района по степени сложности гидрогеологических условий, выделения участков повышенной водообильности на месторождениях нефтегазового комплекса.

Илимско-Ленское плато, в пределах которого находится более 50 железорудных месторождений и рудопоявлений, расположено в центральной части Ангаро-Ленского краевого прогиба (рис. 1). В распределении и формировании подземных вод региона ведущую роль играют геолого-структурные факторы, обусловившие различное положение разновозрастных толщ в пространстве, что привело к достаточно четкому разделению зон свободного и затрудненного водообменов, резкой фильтрационной неоднородности водовмещающих пород, различиям в химическом составе и т. д. По этому региону проанализированы данные по 370 естественным выходам оруденения и 120 скважинам, вскрывшим оруденение на значительной глубине. Точки наблюдения весьма неравномерно распределены по площади, наибольшая концентрация соответствует районам месторождений и крупным населенным пунктам. Эти участки рассматривались как объекты-эталоны. Каждая точка наблюдения охарактеризована 22 признаками, в том числе положением точки в пространстве, ее структурной и геоморфологической приуроченностью, мощностью обводненных пород верхней гидродинамической зоны, абсолютной отметкой кровли регионального водоупора, фильтрационными характеристиками водовмещающих пород, коэффициентом динамичности годового стока, минерализацией и химическим составом подземных вод, а также рядом других, менее значимых показателей.



Рис. 1. Схема структурно-тектонического районирования центральной части Ангаро-Ленского краевого прогиба (масштаб 1:3000000) [3]: Геологические структуры первого порядка: 1 – Байкальская складчатая область; 2 – Ангаро-Ленский краевой прогиб; 3 – Тунгусская синеклиза. Геологические структуры второго порядка: 4 – границы структур четвертого порядка; I – Прибайкальский синклиналь, II – Лено-Киренский антиклиналь, III – Марковско-Ичерская зона брахиформных складок, IV – Непское сводовое поднятие, V – Илим-Ленская зона брахиформных структур. Геологические структуры третьего порядка: 5 – линейные антиклинальные складки; 6 – брахиформные антиклинальные складки; 7 – изолированные антиклинальные складки; 8 – разломы, инъецированные траппами; 9 – трубки взрыва

Fig. 1. Diagram of structural-tectonic zoning of the central part of the Angara-Lena foredeep (map scale 1:3000000) [3]: Geological structures of the first order: 1 – Baikal folded region; 2 – Angara-Lena foredeep; 3 – Tunguska syncline. Geological structures of the second order: 4 – boundaries of the fourth order structures; I – Baikal syncline, II – Lena-Kirenska anticline, III – Markovsko-Icherskaya zone of brachiform folds, IV – Nepa arched uplift, V – Ilim-Lena zone of brachiform structures. Geological structures of the third order: 5 – linear anticlinal folds; 6 – brachyform anticlinal folds; 7 – isolated anticlinal folds; 8 – trap-injected faults; 9 – diatremes

При составлении файла градаций F2 в качестве наиболее значимых характеристик определены: морфология гидрогеологических структур, мощность верхней гидродинамической зоны (ВГДЗ), уровень подземных вод ВГДЗ, дебиты родников, коэффициенты водопроницаемости вмещающих пород, коэффициенты динамичности родникового стока (табл. 1).

В соответствии со структурно-тектонической соподчиненностью в каждом таксоне 2-го порядка были выделены более мелкие структуры. Так, в пределах Илим-Ленского плато оконтурены брахиформные (синклинальные и антиклинальные) структуры и отдельные тектонические нарушения (рис. 1).

Далее по той же схеме детализировались районы ряда железорудных месторождений (Коршуновского, Капаевского, Нерюндинского, Полиевского, Байкальского) [16]. Рудные тела локализуются в структурах типа «трубок взрыва», сложенных скарново-рудными образованиями. Последние прорывают толщу осадочных пород палеозойского возраста, состоящую преимущественно из аргиллитов, алевролитов, песчаников. Отложения достаточно интенсивно смяты в складки, характер которых контролируется положением кровли регионального водоупора – преимущественно глинистыми средне-верхнекембрийскими

породами. Эти отложения являются нижней границей зоны свободного водообмена, в пределах которой проводилось районирование. На первом этапе исследования (обучении) в результате анализа данных по объектам-эталонам в районах выделены гидрогеологические бассейны высоких порядков, массивы, обводненные и экранирующие разломы; составлены карты изогипс и фильтрационных параметров по весьма ограниченному объему исходной информации [1].

Гидрогеологические бассейны подразделены на брахисинклинальные и брахиантиклинальные. Мощность обводненной зоны в брахисинклинальных бассейнах, как в наиболее крупных коллекторах трещинно-пластовых подземных вод, достигает 500 м, уровень воды вскрывается на глубине до 100 м, дебиты родников изменяются от 5 до 20 л/с, коэффициенты водопроницаемости составляют 300–600 м²/сут., коэффициент динамичности родникового стока не превышает 1,7, что свидетельствует о стабильности гидродинамического режима в пределах этих зон. В брахиантиклинальных бассейнах обводненная мощность составляет 50–200 м, уровень подземных вод вскрывается на глубинах от 2,5 до 20 м, дебиты родников – 2,5–5 л/с, коэффициент динамичности изменяется от 2,6 до 3,1.

Таблица 1. Характеристика гидрогеологических структур Илим-Ленского плато

Table 1. Characteristics of Ilimo-Lena Plateau hydrogeological structures

Основные критерии/The main criteria					
Морфология гидрогеологических структур Morphology of hydrogeological structures	Абс. отм. подошвы ВГДЗ, м Elevation mark of the upper hydrodynamic zone, m	Гидродинамические показатели Hydrodynamic indicators			
	Мощность ВГДЗ, м The upper hydrodynamic zone thickness, m	Уровень подземных вод, м Groundwater level, m	Дебит родников, л/с Spring rate, l/s	Коэффициент водопроницаемости, м ² /сут Transmissivity, m ² /day	Коэффициент динамичности родникового стока Spring flow dynamism coefficient
Гидрологические бассейны/Hydrological basins					
III порядок/III level					
Брахисинклинальные Brachysynclinal	420 – 500 200 – 500	до 100 up to 100	5,0–20,0	640	1,4–1,7
Брахиянтиклинальные Brachyantiklinal	300 – 400 50 – 200	1,5–20	2,0–5,0	550	2,6–3,1
Линейные Linear	400 – 560 до 150/up to 150	до 70 up to 70	до 3,5 up to 3,5	420	–
IV порядок/IV level					
Впадины/Structural basins:					
Брахисинклинальные Brachysynclinal	420 – 450 200 – 300	60–100	7,0–20,0	160–600	1,32–1,5
Брахиянтиклинальные Brachyantiklinal	300 – 350 50 – 100	10–20	3,0–5,0	150–500	2,2–2,8
Поднятия/Structural highs					
Брахисинклинальные Brachysynclinal	450 – 500 400 – 500	40–60	5,0–7,0	200–640	1,56–1,7
Брахиянтиклинальные Brachyantiklinal	350 – 400 100 – 200	1,5–10	2,0–3,0	180–550	3,0–3,5
Гидрогеологические массивы/Hydrological massifs					
Линейные Linear structures	до 650 до 40/up to 40	25–30	0,2–0,5	до 150 up to 150	4–6
Кольцевые Ring structures	280 до 280/up to 280	до 160 up to 160	до 1,5 up to 1,5	280	5–6
Обводненные разломы/Flooded faults					
Приповерхностные Subsurface faults	500 до 500/up to 500	2–8	30–80	до 1700 up to 1700	–
Глубокие Deep faults	500 700 и более/700 or more	до 20 up to 20	5,0–20	до 800 up to 800	–

Следующий тип структур – гидрогеологические массивы, к которым отнесены в данном случае «трубки взрыва», охарактеризованные как кольцевые массивы, имеющие четкие границы. Они слабообводнены в зоне экзогенного выветривания. Уровень трещинно-грунтовых вод вскрывается на глубине до 160 м, дебиты родников не превышают 1,5 л/с, коэффициент водопроницаемости составляет до 150 м²/сут., коэффициент динамичности родникового стока достигает 5–6.

Последним и наиболее сложно идентифицируемым типом структур являются разломы – обводненные и экранирующие. В обводненных разломах уровень трещинно-жильных подземных вод вскрывается на глубинах от 2 до 20 м, дебиты родников достигают 80 л/с, а коэффициенты водопроницаемости нередко превышают 1000 м²/сут.

На втором этапе работы анализировались точки наблюдения, слабо охарактеризованные в гидрогео-

логическом отношении (объекты-аналоги). Они классифицировались по трем основным признакам, выделенным на этапе обучения: мощности обводненных пород верхней гидродинамической зоны, абсолютной отметке кровли регионального водопора и коэффициенту динамичности родникового стока. Эти характеристики могут быть получены без проведения специальных работ для любого интересующего объекта. Все точки наблюдения – аналоги после соответствующей обработки – были отнесены к тем или иным выделенным в регионе структурам. В результате выполнения второго этапа моделирования были составлены схемы структурно-гидрогеологического районирования участков ряда железорудных месторождений (в частности Коршуновского (рис. 2)), что позволило оценить степень и характер водообильности водовмещающих отложений и оптимизировать структуру дренажных систем.

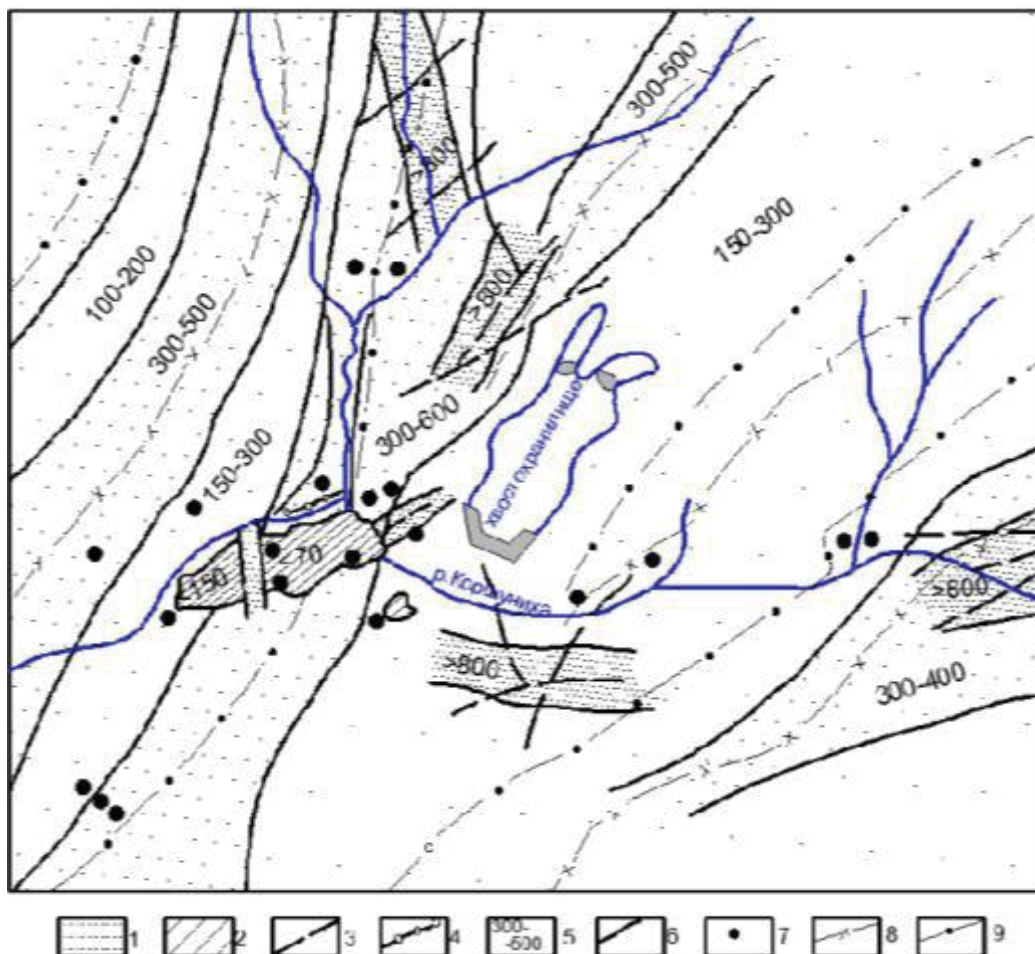


Рис. 2. Структурно-гидрогеологическая схема района Коршунковского железорудного месторождения (масштаб: 1:150000) [3]: 1 – гидрогеологические бассейны, интенсивность крапа характеризует степень водопроницаемости горных пород (максимальную в приосевых частях и минимальную на крыльях структур); 2 – кольцевые гидрогеологические массивы; 3, 4 – зоны разломов: 3 – обводненных, 4 – экранирующих; 5 – коэффициенты водопроводимости, м²/сут.; 6 – границы зон различной проводимости; 7 – точки наблюдения – эталоны (гидрогеологические скважины); 8, 9 – оси брахиформных структур: 8 – антиклинальных, 9 – синклинальных

Fig. 2. Structural-hydrogeological diagram of the Korshunovskoe iron ore deposit area (map scale 1:150000) [3]: 1 – hydrogeological basins, speckle intensity characterizes water permeability degree of rocks (maximum degree in near-axial parts and minimum on structure flanks); 2 – ring hydrogeological massifs; 3, 4 – fault zones: 3 – flooded, 4 – screening; 5 – permeability coefficients, m²/day; 6 – boundaries of variable permeability zones; 7 – reference observation points (hydrogeological wells); 8, 9 – axes of brachiform structures: 8 – anticlinal, 9 – synclinal

Следующим примером эффективного применения системно-модельного анализа в гидрогеологии может служить типизация россыпных месторождений Ленского золоторудного района, находящихся на площади Бодайбинского синклиория (рис. 3). Практически все объекты приурочены к поверхностным водотокам различного порядка, входящими в речную сеть р. Витим. Рудовмещающими породами являются песчано-гравийно-галечные четвертичные отложения, перекрывающие коренные породы архейско-протерозойского возраста. Осложняет гидрогеологическую обстановку наличие многолетнемерзлых пород, объем которых на различных участках колеблется от 15 до 70 %. Основную роль в обводнении месторож-

дений играют порово-пластовые воды четвертичных отложений. Однако, поскольку россыпи приурочены к руслам водотоков, а последние, как правило, заложены по тектонически нарушенным зонам, часто наблюдается дополнительный приток трещинно-жильных вод из обводненных разломов по подрусловым таликам. Эти и ряд других факторов обусловили значительное разнообразие мерзлотно-гидрогеологических условий золоторудных месторождений, что и привело к необходимости применения системно-модельного анализа при определении сложности условий с целью оптимизации объемов инженерно-гидрогеологических работ, направленных на оценку обводненности исследуемых объектов [3, 17].

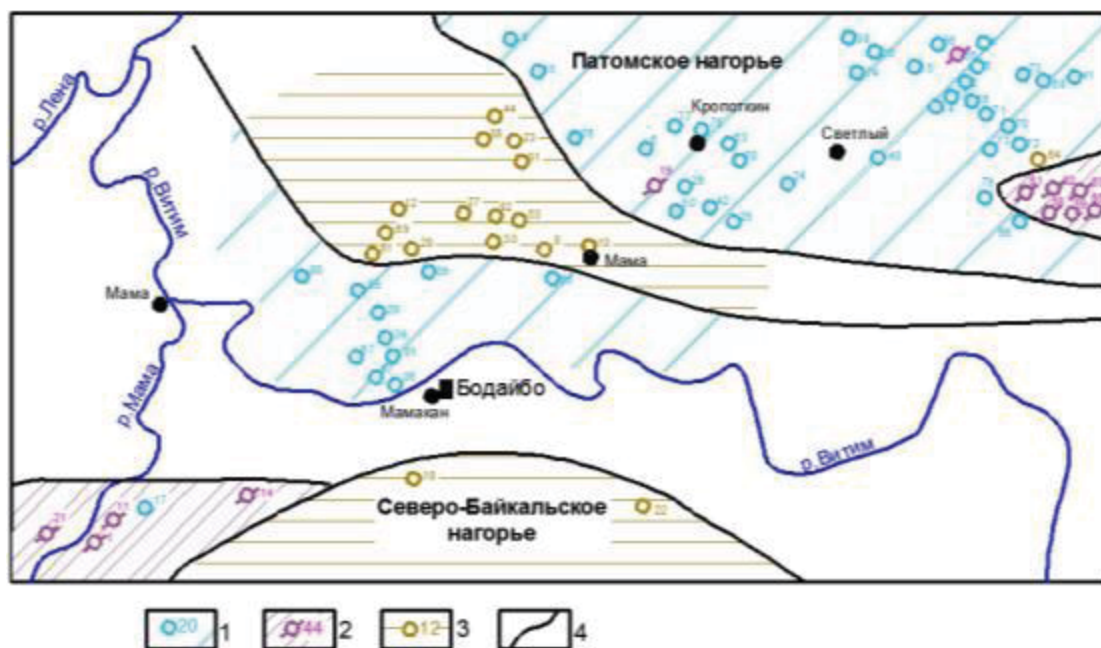


Рис. 3. Схема районирования месторождений Ленского золоторудного района по сложности инженерно-гидрогеологических условий [3] (масштаб: 2000000): 1 – месторождения первой группы сложности; 2 – месторождения второй группы сложности; 3 – месторождения третьей группы сложности (цифра – модельный номер россыпи: 1. Малый Патом (верх, 2. Малый Патом (низ), 3. Большой Баллаганах, 4. Всилевский, 5. Павловский, 7. Нирокам, 8. Камустяг, 9. Большой Илигирь, 10. Большой Макалак, 11. Тесса, 12. Лев. Накатами, 13. Бол. Бижухта, 14. Додыхта (Мамакан), 15. Кевакта, Большая Безымянка, 16. Крещенский, 17. Каверга, 18. Икибзяк (низ), 19. Угахан (низ), 20. Бол. Таймендра, 21. Монокан, 22. Чаянгро, 23. Маракан, 24. Кадаликан, 25. Вача (среднее течение), 26. Бол. Безымянка (Ныгра), 27. Большой Догалдын, 28. Акамак-Накатами, 29. Каменский (дражный полигон), 30. Тактыкан-Берикан, 31. Веселяевский, 32. Большой Патом (дражный полигон), 83. Горбылях (низ), 85. Горбылях (верх)); 4 – условные границы между районами с различной сложностью инженерно-гидрогеологических условий

Fig. 3. Zoning diagram of Lena gold ore region fields according to the complexity of engineering and hydrogeological conditions [3] (map scale: 1:2000000): 1 – first group complexity deposits; 2 – second group complexity deposits; 3 – third group complexity deposits (figure – model number of the object: 1. Small Patom (top), 2. Small Patom (bottom), 3. Bolshoy Ballagnach, 4. Vsilevsky, 5. Pavlovsky, 7. Nirokam, 8. Kamustyag, 9. Bolshoy Illigir, 10. Bolshoy Makalak, 11. Tessa, 12. Leo Nakatami, 13. Bolshaya Bizhuihta, 14. Dodykhta (Mamakan), 15. Kevakta, Bolshaya Bezmyanka, 16. Kreshchensky, 17. Kaverga, 18. Ikibzyak (bottom), 19. Ugakhan (bottom), 20. Bolshaya Taimendra, 21. Monokan, 22. Chayangro, 23. Marakan, 24. Kadalikan, 25. Vacha (middle reaches), 26. Bolshaya Bezmyanka (Nygra), 27. Bolshoy Dogaldyn, 28. Akamak-Nakatami, 29. Kamensky (dredging range), 30. Takhtykan-Berikan, 31. Veselyaevsky, 32. Bolshoy Patom (dredging range), 83. Gorbylyakh (bottom), 85. Gorbylyakh (top)); 4 – conditional boundaries between the areas with different complexity of engineering and hydrogeological conditions

Суммарное количество россыпей 85, в качестве объектов-эталонов было выбрано 34 россыпи, общий объем проанализированных точек наблюдений (скважин и шурфов) – более 500. Каждая точка охарактеризована 31 признаком, включающим, в частности, геолого-структурное и геоморфологическое положения, глубину залегания россыпи, порядок водотока, к которому она приурочена, теплофизическое состояние рудовмещающих отложений, мощность талой зоны, расстояние до главной и ближней дрен и превышение уровня подземных вод над ними, глубину уровня подземных вод, фильтрационные свойства водовмещающих отложений и ряд других показателей (использован синоним во избежание тафталогии). По завершении этапа обучения были выявлены типоморфные клас-

сификационные признаки и составлена классификационная таблица. В таблице выделено три основных типа месторождений, характеризующихся различной степенью сложности инженерно-гидрогеологических условий.

Месторождения I типа включают россыпи с простыми условиями. Они, как правило, залегают на глубине не более 7 м от поверхности земли, мощность талой зоны не превышает 8 м, подземные воды вскрываются на глубине до 2,5 м и имеют незначительные напоры – от 0 до 3 м, дебиты скважин до 2,5 л/с. Объекты приурочены к руслам водотоков V, VI и более высоких порядков.

Месторождения II типа (инженерно-гидрогеологические условия средней сложности) залегают на глубине от 8 до 15 м, уровень подзем-

ных вод вскрывается на 2,5–10, иногда 15 м, мощность талой зоны составляет 8–15 м, напор подземных вод довольно значителен – 3–10 м, дебиты скважин не превышают 5 л/с. Россыпи приурочены к руслам водотоков IV порядка.

Источниками формирования водопритоков на месторождениях I и II типов являются инфильтрации атмосферных осадков, естественные запасы и естественные ресурсы.

К последнему, III, типу отнесены объекты со сложными условиями. Они залегают на глубине 18 м от поверхности земли и характеризуются мощностью талой зоны свыше 15 м, уровень подземных вод вскрывается на глубине 15 м и более, дебиты скважин не превышают 5 л/с. Подземные воды чаще всего гидравлически взаимосвязаны с поверхностными и, кроме перечисленных выше источников восполнения, имеют еще один – при-

влекаемые ресурсы, а естественные ресурсы представлены не только порово-пластовыми водами четвертичных отложений, но и трещинно-жильными водами обводненных разломов. Эти россыпи приурочены в основном к участкам впадения водотоков IV порядка в реки III порядка.

Фильтрационные характеристики водовмещающих отложений на месторождениях всех типов дифференцируются крайне слабо из-за их литологической однородности.

На этапе обучения выделены также наиболее общие, но достаточно весомые признаки для классификации объектов-аналогов, которыми явились гипсометрическое положение россыпи относительно уреза воды, процент мерзлых отложений, абсолютные отметки земной поверхности, порядок водотоков, к которым приурочены россыпи (табл. 2).

Таблица 2. Характеристика месторождений Ленского золоторудного района

Table 2. Characteristics of Lena gold ore region fields

Группа сложности месторождений Complexity degree of deposits	Основные признаки/Main criteria			
	Гипсометрическое положение россыпи относительно уреза воды, м Hypsometric placer position relative to the water level, m	Мерзлые аллювиальные породы, % Frozen alluvial rock, %	Абсолютные отметки поверхности, м Surface elevation marks, m	Порядок водотока River taxonomic level
I	От положительных величин до 0 From positive values up to 0	Более 30–35 More than 30–35	360–580	V, VI и выше V, VI and upper
II	0...–15	Более 30–35 More than 30–35	670–750	IV порядок IV level
III	–15...–30	Менее 30–35 Less than 30–35	580–670	Приустьевая часть водотоков IV порядка Estuary part of IV level river

На этапе распознавания, или прогнозирования, проанализированы данные по 51 объекту-аналогу, которые, в свою очередь, отнесены к соответствующим типам месторождений, характеризующихся различной степенью сложности инженерно-гидрогеологических условий (табл. 2).

В результате работы составлена схема типизации месторождений Ленского золоторудного района по сложности инженерно-гидрогеологических условий (рис. 3).

Аналогичная работа, направленная на оптимизацию размещения поисково-разведочных скважин на воду, реализована на *месторождениях углеводородов Чонской группы*, расположенных в пределах Лено-Тунгусской нефтегазоносной провинции. В районах Крайнего Севера, отличающихся весьма сложными геолого-гидрогеологическими условиями [16, 18, 19] и весьма низкой степенью изученности, определение местоположения гидрогеологических скважин представляет значительную сложность и часто не приносит желаемого результата [20], что обусловило необходимость выделения

ряда легко определяемых показателей, предопределяющих выбор перспективных для бурения гидрогеологических скважин площадок.

В структурном отношении исследуемая территория приурочена к Непско-Ботуобинской антиклинали, находящейся в Центральной части Непского свода (рис. 4).

В процессе анализа информации выявлено разломно-блоковое строение территории, осложненной разломами северо-восточного и северо-западного направлений с малоамплитудными по ним смещениями (5–7 м), что весьма характерно для Восточной Сибири в целом [19]. В геологическом строении исследуемой площади принимают участие образования архея, протерозоя, кембрийской системы, четвертичные отложения, а также триасовые интрузивные образования.

Формирование подземных вод в пределах палеозойских и мезозойских отложений контролируется разломной тектоникой, трапповым магматизмом и особенностями распространения многолетнемерзлых пород.

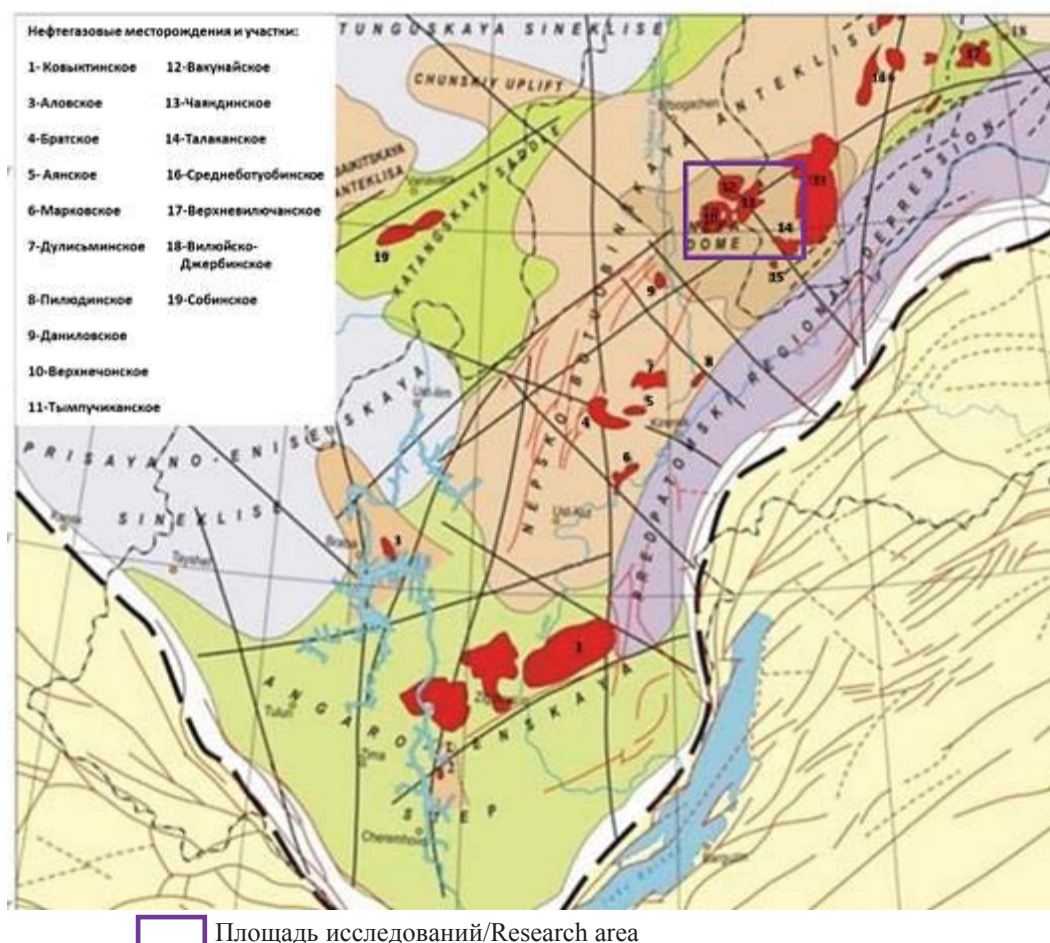


Рис. 4. Структурно-тектоническая схема района расположения основных месторождений нефти и газа Восточной Сибири [20, 21]

Fig. 4. Structural-tectonic diagram of the location area of the major oil and gas fields in Eastern Siberia [20, 21]

В силу слабой изученности выделение зон повышенной водообильности для последующего бурения по прямым гидрогеологическим признакам практически невозможно. В связи с этим разработан принцип оптимизации поисково-разведочного бурения на базе оценки комплексного показателя водообильности с применением системно-модельного анализа, определение которого производится по косвенным признакам методом экспертных оценок [12, 22, 23].

В качестве эталонных объектов рассматривались участки водозаборных скважин на наиболее полно изученных в геолого-гидрогеологическом отношении нефтегазоконденсатных месторождениях (НГКМ: Верхнечонское, Чаяндинское). Была сформирована база данных, состоящая из более чем 50 факторов-предикторов. Анализ базы данных и результаты проведенных полевых работ на НГКМ Восточной Сибири позволили выделить ряд косвенных показателей и факторов, в наибольшей степени влияющих на водообильность перспективных подразделений и не представляющих собой слож-

ности при их определении, что и явилось завершением обучающего этапа:

1. Геологическое строение территории, отраженное на государственных картах масштаба 1:200000.
2. Модуль трещиноватости M_T , определенный по соотношению длины русел рек l , не перекрытых четвертичными отложениями и пересекающих площадь квадрата S , размер которого определяется детальностью исследований:

$$M_T = l/S,$$

а также составленная в соответствии с расчетами схема модулей трещиноватости территории.

3. Линейный и площадной модули подземного стока M_L и M_P , определенные по результатам полевых работ балансово-гидрометрическим методом, то есть по разности расхода рек в двух гидрометрических створах Q [4].

Площадные модули естественных ресурсов подземных вод M_P определяются для всего водосборного бассейна реки, ограниченного замыкающим створом:

$$M_{\Pi} = Q/S_B,$$

где Q – расход воды, приведенный к 95 % обеспеченности, л/с; S_B – площадь водосбора, км².

Линейные модули подземного стока M_{Π} определяются следующим образом:

$$M_{\Pi} = \Delta Q / \Delta L,$$

где ΔQ – приращение расхода реки между створами, л/с; ΔL – расстояние между створами, км.

4. Аквальные и морфоскульптурные показатели: превышение и расстояние точек наблюдения над главной и ближней дренами, угол уклона рельефа, индекс пересеченности рельефа [23].

В результате в соответствии с рассчитанным комплексным показателем водообильности выделены наиболее перспективные для бурения разведочных скважин участки (рис. 5), что позволило сократить первоначально намеченный объем бурения почти на 30 % [12, 13, 17].

На этапе распознавания производилась количественная дифференциация и последующее комплексирование перечисленных показателей на месторождениях-аналогах (Тымпучиканское, Игнялинское и прочие НГКМ), позволившие оценить исследуемые площади по их водохозяйственной перспективности и оптимизировать проведение геофизических, буровых и опытно-фильтрационных работ на выделенных участках.

Заключение

Рассмотренные примеры системно-модельного анализа гидрогеологической обстановки на месторождениях полезных ископаемых позволяют рекомендовать его к широкому внедрению в практику гидрогеологических исследований как в плане оптимизации видов и объемов специальных гидрогеологических исследований на месторождениях (россыпи Ленского золоторудного района, НГКМ Чонской группы), так и при разномасштабном структурно-гидрогеологическом районировании, при планировании расположения водопонижающих установок и оценке наиболее водообильных зон для целей осушения горных выработок и водо-

снабжения (железородные месторождения Коршуновское, Рудногорское, Капаевское; Зазинское месторождение подземных вод).

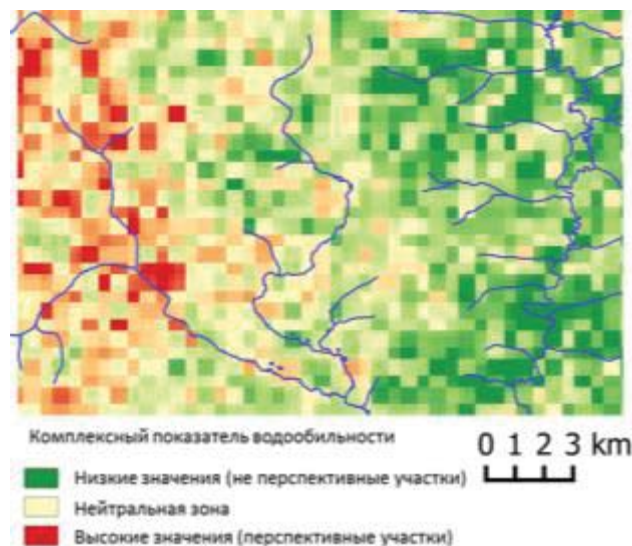


Рис. 5. Картографическое представление расчетного комплексного показателя водообильности в пределах территории Тымпучиканского нефтегазоконденсатного месторождения (фрагмент) [13]

Fig. 5. Core mapping of the calculated complex indicator of water abundance within the Tympuchikanskoe oil and gas condensate field (a fragment) [13]

Кроме того, метод системно-модельного анализа с учетом введения дополнительных способов обработки может найти и уже находит широкое применение при работе с базами данных и типизации объектов по эколого-гидрогеологическим показателям.

Следует отметить, что техническая реализация разработанной методики выполнена на базе открытых геоинформационных технологий в среде QuantumGIS, что значительно повысило экономическую эффективность ее применения. Таким образом, описанная методика может быть реализована средствами любого универсального ГИС-приложения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аликин Э.А. Месторождения подземных вод в рамках системного подхода // Разведка и охрана недр. – 2008. – № 3. – С. 46–48.
2. Айвазян С.А., Бежаева З.И., Староверов О.В. Классификация многомерных наблюдений. – М.: Статистика, 1974. – 240 с.
3. Аузина Л.И. Опыт применения системно-модельного анализа в гидрогеологии // Геология, поиски и разведка месторождений рудных полезных ископаемых: сб. науч. тр. – Иркутск: Изд-во ИПИ, 1990. – С. 138–145.
4. Аликин Э.А. Оптимизация методологии поисково-разведочных работ на подземные воды // Вестник Пермского университета. Геология. – 2011. – № 1. – С. 18–25.
5. Gorban A.N., Zinovyev A.Y. Principal graphs and manifolds (chapter 2) // Handbook of research on machine learning applications and trends: algorithms, methods, and techniques / eds. E.S. Olivas, J.D.M. Guerrero, M.M. Sober, J.R.M. Benedito, A.J.S. López. – Hershey: IGI Global, 2010. – P. 28–59.
6. Akinduko A.A., Mirkes E.M., Gorban A.N. SOM: Stochastic initialization versus principal components // Information Sciences. – 2016. – Vol. 364–365. – P. 213–221. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ins.2015.10.013> (дата обращения 28.04.2023).

7. Burges C.J.C. A Tutorial on support vector machines for pattern recognition // *Data Mining and Knowledge Discovery*. – 1998. – Vol. 2. – P. 121–167. URL: <https://doi.org/10.1023/A:1009715923555> (дата обращения 28.04.2023).
8. Bateman R.M. Openhole log analysis and formation evaluation. – Society of Petroleum Engineers, 2012. – 668 p. DOI: 10.2118/9781613991565
9. Jöreskog K.G., Klován J.E., Reymont R.A. Geological factor analysis. – Amsterdam: Elsevier, 1976. – 260 p.
10. Fisher R.A. Statistical methods for research workers. – New York: Halner Publ. Co., 1970. – 362 p.
11. Haan C.T. Statistical methods in hydrology. – Ames: Iowa State University Press, 1977. – 378 p.
12. Геоинформационный подход к оценке ресурсной перспективности площадей (на примере месторождений подземных вод Восточной Сибири) / А.В. Паршин, Л.И. Аузина, С.Н. Просекин, А.В. Блинов, А.Н. Костерев, Г.С. Лоншаков, А.М. Усманова, С.А. Шестаков, Ю.А. Давыденко // *Геоинформатика*. – 2017. – № 1. – С. 11–20.
13. Аузина Л.И. Один из подходов к оптимизации поисково-оценочных работ на воду на месторождениях нефтегазового комплекса Восточной Сибири // *Известия Сибирского отделения секции наук о земле Российской академии естественных наук. Геология, поиски и разведка рудных месторождений*. – 2014. – № 6. – С. 82–88.
14. Кургузов К.В., Фоменко И.К., Сироткина О.Н. Вероятностно-статистические подходы при оценке неопределенности литотехнических систем // *Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология*. – 2020. – № 2. – С. 80–89. – URL: <https://doi.org/10.31857/S0869780920020071> (дата обращения 28.04.2023).
15. Dutova E., Nikitenkov A., Kuzevanov K. The HydroGeo software package and its usage // *E3S Web of Conferences*. – 2019. – Vol. 98. – Article number 04005. URL: <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20199804005> (дата обращения 28.04.2023).
16. Shiki T. Reading of the trigger records of sedimentary events – a problem for future studies // *Sedimentary Geology*. – 1996. – Vol. 104. – № 1–4. – P. 249–255. URL: [https://doi.org/10.1016/0037-0738\(95\)00132-8](https://doi.org/10.1016/0037-0738(95)00132-8) (дата обращения 28.04.2023).
17. Аузина Л.И., Ланкин Ю.К. Особенности проведения опытно-фильтрационных исследований в районах развития пластов с двойной пористостью // *Науки о Земле и недропользование*. – 2021. – Т. 44. – № 2. – С. 116–124. URL: <https://doi.org/10.21285/2686-9993-2021-44-2-116-124> (дата обращения 28.04.2023).
18. Прогноз развития экзогенных геологических процессов по территории Российской Федерации. 2022 год. – М., 2021. – 84 с. URL: <http://geomonitoring.ru/download/EGP/prognoz/2022.pdf> (дата обращения 03.04.2023).
19. Коробова И.В., Макеев В.М. Оценка неотектонических движений в центральной части Восточно-Европейской платформы // *Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология*. – 2021. – № 6. – С. 17–27. URL: <https://doi.org/10.31857/S0869780921060047> (дата обращения 28.04.2023).
20. Самсонов В.В., Ларичев А.И. Перспективные нефтегазоносные комплексы и зоны южной части Сибирской платформы // *Нефтегазовая геология. Теория и практика*. – 2008. – Т. 3. – № 4. URL: http://www.ngtp.ru/rub/4/43_2008.pdf (дата обращения 03.04.2023).
21. Харитонов А.Л. Нефтегазоносность морфоструктур центрального типа на территории Восточной Сибири // *Деловой журнал Neftegaz.RU*. – 2019. – № 10 (94). – С. 106–112.
22. Budyak A., Parshin A. GIS mapping of geological features of the Baikal mountain region based on integrated geochemical indicators // *Goldschmidt 2013 Conference Abstracts. Mineralogical Magazine*. – 2013. – Vol. 77. – № 5. – P. 788. URL: <https://goldschmidtabstracts.info/abstracts/abstractView?id=2013004112> (дата обращения 03.04.2023).
23. Riley S.J., DeGloria S.D., Elliot R. A terrain ruggedness index that quantifies topographic heterogeneity // *Intermountain Journal of Sciences*. – 1999. – Vol. 5. – № 1–4. – P. 23–27.

Информация об авторах

Лариса Ивановна Аузина, кандидат геолого-минералогических наук, доцент, Сибирская школа геонаук, Иркутский национальный исследовательский технический университет, Россия, 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83. auzina@istu.edu.

Поступила в редакцию: 12.05.2023

Поступила после рецензирования: 24.05.2023

Принята к публикации: 13.12.2023

REFERENCES

1. Alikin E.A. Underground water deposits in the framework of system approach. *Prospect and protection of mineral resources*, 2008, no. 3, pp. 46–48. (In Russ.)
2. Ayvazyan S.A., Bezhaeva Z.I., Staroverov O.V. *Classification of multivariate observations*. Moscow, Statistika Publ., 1974. 240 p. (In Russ.)
3. Auzina L.I. Experience in the application of system-model analysis in hydrogeology. *Geology, prospecting and exploration of deposits of ore minerals: collection of scientific papers*. Irkutsk, IPI Publ., 1990. pp. 138–145. (In Russ.)
4. Alikin E.A. Optimization of search methodology and exploration works on underground waters. *Bulletin of Perm University. Geology*, 2011, no. 1, pp. 18–25. (In Russ.)
5. Gorban A.N., Zinovyev A.Y. Principal graphs and manifolds (chapter 2). *Handbook of research on machine learning applications and trends: algorithms, methods, and techniques*. Eds. E.S. Olivas, J.D.M. Guerrero, M.M. Sober, J.R.M. Benedito, A.J.S. López. Hershey, IGI Global, 2010. pp. 28–59.
6. Akinduko A.A., Mirkes E.M., Gorban A.N. SOM: Stochastic initialization versus principal components. *Information Sciences*, 2016, vol. 364–365, pp. 213–221. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.ins.2015.10.013> (accessed 28 April 2023).
7. Burges C.J.C. A Tutorial on support vector machines for pattern recognition. *Data Mining and Knowledge Discovery*, 1998, vol. 2, pp. 121–167. Available at: <https://doi.org/10.1023/A:1009715923555> (accessed 28 April 2023).

8. Bateman R.M. *Openhole log analysis and formation evaluation*. Society of Petroleum Engineers, 2012. 668 p. DOI: 10.2118/9781613991565
9. Jöreskog K.G., Klován J.E., Reymont R.A. *Geological factor analysis*. Amsterdam, Elsevier, 1976. 260 p.
10. Fisher R.A. *Statistical methods for research workers*. New York, Halner Publ. Co., 1970. 362 p.
11. Haan C.T. *Statistical methods in hydrology*. Ames, Iowa State University Press, 1977. 378 p.
12. Parshin A.V., Auzina L.I., Prosekin S.N., Blinov A.V., Kosterev A.N., Lonshakov Gr.S., Usmanova A.M., Shestakov S.A., Davydenko Yu.A. GIS-based approach to estimating area prospects for mineral deposits (on example of groundwater deposits of Eastern Siberia territory). *Geoinformatika*, 2017, no. 1, pp. 11–20. (In Russ.)
13. Auzina L.I. An approach to groundwater exploration optimization at oil and gas fields of Eastern Siberia. *Proceedings of the Siberian Department of the Section of Earth Sciences of the Russian Academy of Natural Sciences. Geology, Prospecting and Exploration of Ore Deposits*, 2014, no. 6, pp. 82–88. (In Russ.)
14. Kurguzov K.V., Fomenko I.K., Sirotkina O.N. Probabilistic and statistical approaches to uncertainty assessment in lithotechnogenic systems. *Geokologiya. Inzhenernaya geologiya. Gidrogeologiya. Geokriologiya*, 2020, no. 2, pp. 80–89. (In Russ.) Available at: <https://doi.org/10.31857/S0869780920020071> (accessed 28 April 2023).
15. Dutova E., Nikitenkov A., Kuzevanov K. The HydroGeo software package and its usage. *E3S Web of Conferences*, 2019, vol. 98, article number 04005. Available at: <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20199804005> (accessed 28 April 2023).
16. Shiki T. Reading of the trigger records of sedimentary events – a problem for future studies. *Sedimentary Geology*, 1996, vol. 104, no. 1–4, pp. 249–255. Available at: [https://doi.org/10.1016/0037-0738\(95\)00132-8](https://doi.org/10.1016/0037-0738(95)00132-8) (accessed 28 April 2023).
17. Auzina L.I., Lankin Yu.K. Features of ground inflow testing in the areas of double porosity aquifer development. *Earth sciences and subsoil use*, 2021, vol. 44, no. 2, pp. 116–124. (In Russ.) Available at: <https://doi.org/10.21285/2686-9993-2021-44-2-116-124> (accessed 28 April 2023).
18. *Forecast of the development of exogenous geological processes on the territory of the Russian Federation*. 2022. Moscow, 2021. 84 p. (In Russ.) Available at: <http://geomonitoring.ru/download/EGP/prognoz/2022.pdf> (accessed: 3 April 2023).
19. Korobova I.V., Makeev V.M. Assessment of neotectonic movements in the central part of the eastern European platform. *Geokologiya. Inzhenernaya geologiya. Gidrogeologiya. Geokriologiya*, 2021, no. 6, pp. 17–27. (In Russ.) Available at: <https://doi.org/10.31857/S0869780921060047> (accessed 28 April 2023).
20. Samsonov V.V., Larichev A.I. Perspective oil-gas complexes of southern Siberian platform. *Neftegazovaya geologiya. Teoriya i praktika (RUS)*, 2008, vol. 3, no. 4. (In Russ.) Available at: http://www.ngtp.ru/rub/4/43_2008.pdf (accessed: 3 April 2023).
21. Kharitonov A.L. Oil and gas potential of morphostructures of the central type in the territory of Eastern Siberia. *Business magazine Neftegaz.RU*, 2019, no. 10 (94), pp. 106–112. (In Russ.)
22. Budyak A., Parshin A. GIS mapping of geological features of the Baikal mountain region based on integrated geochemical indicators. *Goldschmidt 2013 Conference Abstracts. Mineralogical Magazine*, 2013, vol. 77, no. 5, pp. 788. Available at: <https://goldschmidtabstracts.info/abstracts/abstractView?id=2013004112> (accessed: 3 April 2023).
23. Riley S.J., DeGloria S.D., Elliot R. A terrain ruggedness index that quantifies topographic heterogeneity. *Intermountain Journal of Sciences*, 1999, vol. 5, no. 1–4, pp. 23–27.

Information about the authors

Larisa I. Auzina, Cand. Sc., Associate Professor, Irkutsk National Research Technical University, 83, Lermontov street, Irkutsk, 664074, Russian Federation. auzina@istu.edu.

Received: 12.05.2023

Revised: 24.05.2023

Accepted: 13.12.2023

УДК 624.131.41
DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4238
Шифр специальности ВАК: 1.6.7

Закономерности формирования нулевого заряда на поверхности глинистых частиц, подверженных давлению

В.В. Середин, К.В. Шеина✉, О.С. Ситева

Пермский государственный национальный исследовательский университета Россия, г. Пермь

✉k.shieina@mail.ru

Аннотация. *Актуальность* исследования обусловлена необходимостью изучить влияние высокого давления на изменение величины водородного показателя точки нулевого заряда глинистых минералов. Точка нулевого заряда – одна из важнейших характеристик дилуэнта. Величина заряда во многом контролируется значениями водородного показателя порового раствора. Как известно, глины разного генезиса имеют различные физико-химические свойства, что непосредственно влияет на величину точки нулевого заряда. *Цель:* выявить закономерности формирования точки нулевого заряда глинистых частиц, подверженных воздействию давления. *Объекты:* каолиновая глина Нижне-Увельского месторождения Челябинской области и бентонитовая глина Зырянского месторождения Курганской области. *Методика.* Потенциометрическое титрование, определение точки нулевого заряда проводилось с помощью построение кривых потенциометрического титрования. Использовано программное обеспечение Microsoft Excel, SigmaPlot, Statistica. *Результаты* экспериментальных исследований показали, что при обработке глин давлением наблюдается уменьшение содержания ионов алюминия (Al^{3+}) в пакетах каолинита и монтмориллонита, переход ионов Al^{3+} в диффузный слой глинистой частицы, где ионы алюминия связывают гидроксильные ионы, в то время как освободившиеся ионы водорода повышают кислотность суспензии. Активация давлением каолиновой и бентонитовой глин разнонаправленно влияет на изменение ионообменной емкости глин и, как следствие, на водородный показатель точки нулевого заряда поверхности глинистых частиц. Были разработаны статистические модели, которые позволяют прогнозировать pH точки нулевого заряда по данным давления активации глин. Знание о характеристиках заряда на поверхности глинистых частиц дает возможность объяснения механизма сорбции и других процессов.

Ключевые слова: бентонит, каолинит, точка нулевого заряда, глина, давление

Для цитирования: Середин В.В., Шеина К.В., Ситева О.С. Закономерности формирования нулевого заряда на поверхности глинистых частиц, подверженных давлению // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 1. – С. 102–111. DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4238

UDC 624.131.41
DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4238

Regularities of zero charge formation on the surface of clay particles exposed to pressure

V.V. Seredin, K.V. Sheina✉, O.S. Siteva

Perm State National Research University, Perm, Russian Federation

✉k.shieina@mail.ru

Abstract. Relevance. The need to study the effect of high pressure on the change in pH value of the point of zero charge of clay minerals. The point of zero charge is one of the most important characteristics of a diluent. The magnitude of the charge is largely controlled by the pH values of a pore solution. As it is known, clays of different genesis have excellent physical and chemical properties, which directly affects the value of the zero charge point. *Aim.* To identify the patterns of formation of the zero charge point of clay particles exposed to pressure. *Objects.* Kaolin clay of the Nizhne-Uvelsky deposit of the Chelyabinsk region and ben-

tonite clay of the Zyryanovsky deposit of the Kurgan region. **Methods.** Potentiometric titration, determination of the point of zero charge was carried out using the construction of potentiometric titration curves. Microsoft Excel, SigmaPlot, Statistica software was used. **Results.** When processing clays by pressure, there is a decrease in the content of aluminum ions (Al^{3+}) in the packages of kaolinite and montmorillonite, the transition of Al^{3+} ions into the diffuse layer of the clay particle, where aluminum ions bind hydroxyl ions, while the released hydrogen ions increase the acidity of the suspension. Activation by pressure of kaolin and bentonite clays has a multidirectional effect on the change in the ion-exchange capacity of clays and, as a result, on the pH of the point of zero charge on the surface of clay particles. The authors developed statistical models that allow predicting the pH of the zero charge point from clay activation pressure data. Knowledge of the characteristics of the charge on the surface of clay particles makes it possible to explain the mechanism of sorption and other processes.

Keywords: bentonite, kaolinite, zero charge point, clay, pressure

For citation: Seredin V.V., Sheina K.V., Siteva O.S. Regularities of zero charge formation on the surface of clay particles exposed to pressure. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 1, pp. 102–111. DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4238

Введение

Для объяснения механизма сорбции веществ различной природы на поверхности глинистых минералов необходима количественная информация о поверхностном заряде. Для улучшения адсорбционных свойств разработаны различные методы активации глины, которые влияют на изменение состава и структуры глин. Наиболее распространены методами активации глин являются: термообработка [1–4], химическая [5–9], физическая [10–15], механическая [16–20] и комплексная [21, 22]. Несмотря на то, что разработано множество методов обработки глин, не многие используют в своих экспериментах активацию глин давлением. Результаты изученности влияния давления на различные свойства глин можно увидеть в работах [23–25]. При взаимодействии твердой компоненты с поровым раствором протекают обменные процессы, которые формируют величину и вид заряда на поверхности частиц. Глины различных месторождений отличаются физико-химическими свойствами, что непосредственно влияет на величину точки нулевого заряда (ТНЗ). Наиболее детально этими вопросами занимались М.В. Федоров, В.В. Середин, И.В. Лунегов [26], Д.С. Нестеров [27], Gang Yang, Q. Li и др. [28]. Величина и заряд во многом контролируются значениями водородного показателя порового раствора. ТНЗ – одна из важнейших характеристик дилуэнта. Изучению закономерности формирования ТНЗ на поверхности глин посвящено много работ, таких как [29–32]. Теоретические исследования показали, что вопросы оценки влияния высокого давления на изменения рН ТНЗ изучены недостаточно полно, поэтому была поставлена цель выявить закономерности формирования ТНЗ глинистых частиц, подверженных давлению.

Объект исследования

Объектами исследований являлись каолиновая глина Нижне-Увельского месторождения Челябинской области и бентонитовая глина Зыряновского

месторождения Курганской области. Состав исследуемых глин определен результатами рентгеноструктурного анализа. По данным исследований [27], используемые глины имеют следующий состав:

- каолиновая глина состоит из каолинита (76,7 %), монтмориллонита (15,6 %), кварца (7,7 %);
- бентонитовая глина состоит из монтмориллонита (81,1 %), кварца (14,1 %), плагиоклазов (1,9 %), каолинита (0,8 %), гидрослюда (0,8 %), кальцита (0,9 %), калиево-полевых шпатов (0,4 %).

Методика

Для проведения исследования в качестве образцов были выбраны глины Челябинского каолинита и Курганского бентонита. Подготовка образцов проходила в несколько этапов.

На первом этапе глину отмучивают, согласно ГОСТ 3594.9-77, для получения чистой глинистой фракции. Данный метод позволяет разделять измельченные материалы на фракции по крупности, также определять их дисперсный состав [33].

Отмученные образцы глинистой фракции были высушены, перетерты и обработаны высоким давлением по специальной методике [34]. После подготовки образца производят градуировку рН-метра по буферным растворам и производят титрование.

Титрование раствора без глины

Сначала титруют растворы без глины. Для получения кривой титрования в отсутствие адсорбента (глины) отбирали 30 мл 0,1 М раствора KCl и помещали в колбу для титрования, в которую также добавляли 30 мл дистиллированной воды. Далее погружали в раствор электрод (использовался комбинированный стеклянный электрод ЭСК-10601/7) и проводили титрование, во время которого фиксировали:

- значение рН до добавления титранта;
- значение рН после каждого добавления титранта в объеме $V=100–1000$ мкл;

Титрование проводили до стабилизации pH и фиксировали объем титранта, при котором произошла стабилизация pH.

После каждого добавления титранта в раствор значение pH выводилось на экран pH-метра «анион 4100». Время установления каждого записанного значения pH составляло примерно 30 секунд.

Для титрования в кислой области раствор ($\text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$) титровали 0,1 М раствором HCl . Раствор титранта добавляли по 0,1 мл (100 мкл) с помощью микродозатора. В щелочной области титрование осуществляли 0,1 М раствором NaOH , который добавляли в аналогичных количествах.

Приготовленный исходный раствор KCl объемом 60 мл разделяли на две части: одну часть титровали кислотой, вторую часть – щелочью.

Титрование глинистых суспензий

В сухие колбы помещали навески глин по 0,6 г, наливали 30 мл 0,1 М раствора KCl и добавляли 30 мл воды, таким образом, общий объем жидкости составил 60 мл.

Колбы, закрытые пробками, помещали в аппарат для встряхивания на протяжении одного часа. После встряхивания суспензии в колбах были оставлены до полного процесса адсорбции на сутки.

Из подготовленной глинистой суспензии отбирали несколько параллельных проб и определяли pH исходной не фильтрованной суспензии. Наличие глины в виде взвеси при измерении pH обеспечивает получение более точных результатов.

В качестве титранта в кислой области использовали раствор 0,1 М HCl , а в щелочной – 0,1 М NaOH . Важно отметить, что соляная кислота и гидроксид натрия также выступали в качестве регулятора pH среды.

Затем добавляли титрант в объеме $V=100\text{--}1000$ мкл, и измеряли pH. Эксперимент повторяли до тех пор, пока значение водородного показателя не стабилизировалось. В этом случае катионный обмен считается равновесным. Исследования проводили для образцов глин, обработанных давлением $P=0\text{--}800$ МПа. Результаты эксперимента заносили в таблицу.

По данным значений pH в зависимости от объема титранта для каждого давления $P=0\text{--}800$ МПа строились кривые титрования суспензий в программе SigmaPlot и определяли значение ТНЗ.

Следующим этапом рассчитывают ТНЗ.

Результаты исследования и их обсуждение **Изменение водородного показателя суспензии каолиновой глины**

Экспериментальные данные по изменению водородного показателя суспензии каолиновой глины, обработанной давлением, в растворе KCl и дистиллированной воды показали, что при увеличении давления до 150 МПа (класс 1) наблюдается уменьшение величины водородного показателя, с

увеличением давления от 200 до 800 МПа (класс 2) pH практически не изменяется.

Уменьшение величины водородного показателя суспензии каолиновой глины обуславливается уменьшением содержания ионов Al^{3+} в пакетах каолинита, переход ионов Al^{3+} в диффузный слой глинистой частицы, где ионы Al^{3+} связывают гидроксильные ионы, а освобожденные ионы водорода повышают кислотность суспензии.

При добавлении к суспензии каолиновой глины, обработанной давлением, в растворе KCl и дистиллированной воды раствора 0,1 М HCl значение водородного показателя возрастает вместе с увеличением давления, однако при добавлении раствора 0,1 М NaOH закономерность изменения водородного показателя от давления отсутствует.

Изменение водородного показателя суспензии бентонитовой глины

Экспериментальные данные по изменению водородного показателя суспензий бентонитовой глины, обработанной давлением, в растворе KCl и дистиллированной воды показали, что с увеличением давления величина pH практически не изменяется. Добавление к суспензии бентонитовой глины раствора 0,1 М HCl и 0,1 М NaOH также не оказывает существенного влияния на формирование закономерности изменения водородного показателя.

Результаты экспериментальных данных отображены на рис. 1.

Кривые потенциометрического титрования бентонитовой и каолиновой глин при давлениях 0 и 800 МПа приведены на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что обработка глин давлением оказывает влияние на объем титранта. Для формирования $\text{pH}=3$ при $P=0$ МПа к бентонитовой глине необходимо добавить 1300 мкл HCl , при $P=800$ МПа – 2500 мкл HCl . Для достижения величины $\text{pH}=3$ при $P=0$ МПа к каолиновой суспензии необходимо добавить 550 мкл HCl , при $P=800$ МПа – 2600 мкл HCl . Это объясняется тем, что при выходе ионов Al^{3+} из кристаллической решетки глинистых минералов при обработке их давлением образуются отрицательно заряженные энергетические центры, которые компенсируются ионами водорода из раствора. При увеличении давления число таких центров увеличивается, значит, и необходимый объем HCl становится больше.

Выход ионов Al^{3+} из октаэдрического слоя в каолините происходит более активно, чем в бентоните, что обусловлено их кристаллическим строением. В случае каолинита вытеснение ионов алюминия происходит как с поверхности минерала, так и с боковых сколов, в то время как у бентонита вытеснение преимущественно только с боковых сколов.

Влияние давления на изменения pH суспензии при объеме титранта $V=3000$ мкл HCl приведено на рис. 3.

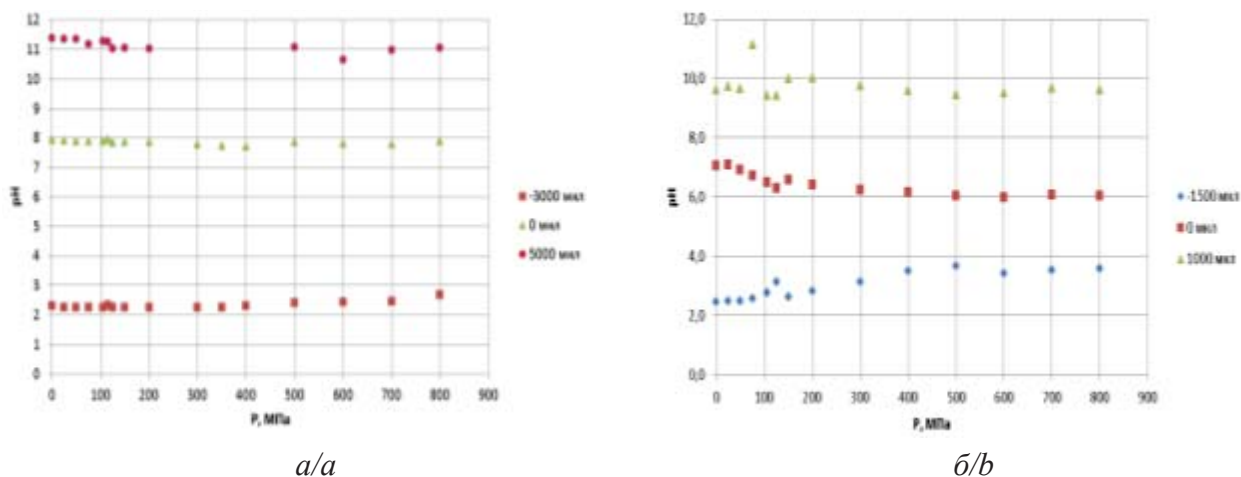


Рис. 1. Графики зависимости изменения водородного показателя суспензии бентонитовой (а) и каолиновой (б) глин при давлении $P=0-800$ МПа

Fig. 1. Dependence of changes in the hydrogen index of a bentonite (a) and kaolin (b) clays suspensions at pressure $P=0-800$ MPa

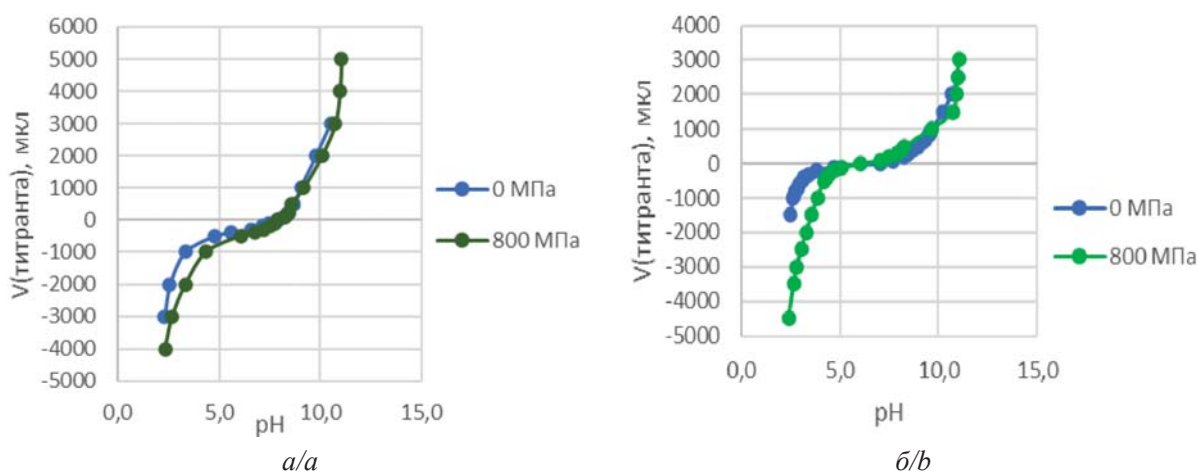


Рис. 2. Кривые потенциометрического титрования бентонитовой (а) и каолиновой (б) глин при давлениях 0 и 800 МПа

Fig. 2. Potentiometric titration of bentonite (a) and kaolin (b) clays at pressure of 0 and 800 MPa

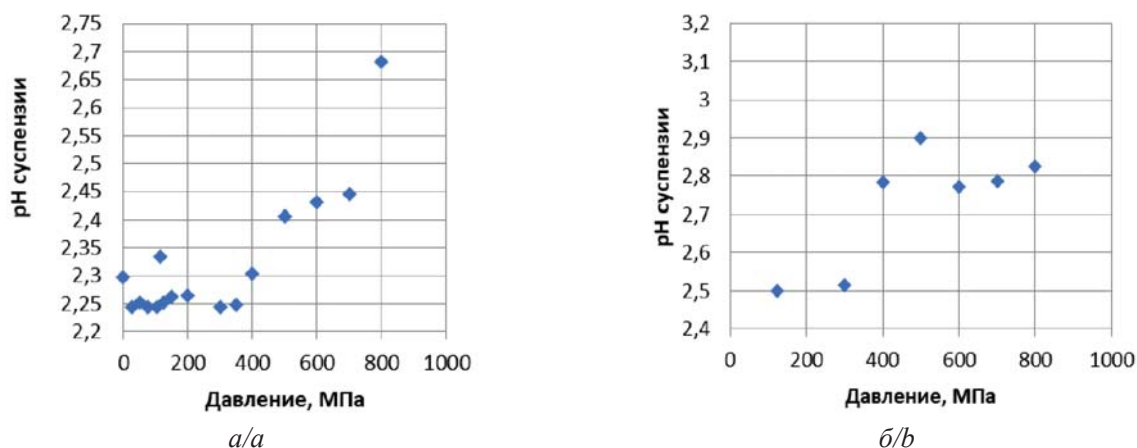


Рис. 3. Влияние давления на изменения pH суспензии бентонитовой (а) и каолиновой (б) глин при объеме титранта $V=3000$ мкл

Fig. 3. Influence of pressure on pH changes of bentonite (a) and kaolin (b) clay suspensions at titrant volume $V=3000$ mcl

Из рис. 3 видно, что pH суспензии бентонитовой и каолиновой глин, достигнутая добавлением в суспензию 3000 мкл HCl, возрастает с увеличением давления. Таким образом, давление обработки глин оказывает существенное влияние на изменение pH порового раствора.

Оценка ионообменной емкости глин, обработанных давлением

Для оценки процессов ионного обмена между твердой и жидкой компонентами грунта необходимо знать время достижения равновесия катионного и анионного обмена поверхности минералов и порового раствора. Для каолиновой и бентонитовой глин время равновесия составило 24 часа. На основании экспериментальных данных по кривым потенциометрического титрования бентонитовой и каолиновой глин при давлении $P=0-800$ МПа рассчитаны их ионообменные емкости Q_{H^+/OH^-} (ммоль/г) по зависимости:

$$Q_{H^+/OH^-} = C(V - V_0)/m,$$

где $C=0,1M$ – концентрация титранта; V и V_0 – объем титранта с ионом глины и без него, мл; m – навеска глины, г.

Если ионный обмен протекает положительно, то считается, что происходит катионный обмен, в противном случае анионный.

Результаты расчетов ионообменной емкости глин представлены на рис. 4. Из рисунков видно, что давление оказывает большее влияние на анионную емкость, чем на катионную. В каолине эта закономерность выражена более четко, чем в бентонитовой глине.

Минеральный состав также оказывает влияние на ионную емкость глин. Так, катионная емкость в бентонитовой глине составляет $Q_{H^+/OH^-}=0,94$ ммоль/г при $P=0$ МПа и $pH=10,5$, а в каолине $Q_{H^+/OH^-}=0,56$ ммоль/г при $P=0$ МПа и $pH=10,5$. Результаты влияния минерального состава на ионную емкость глин приведены на рис. 4.

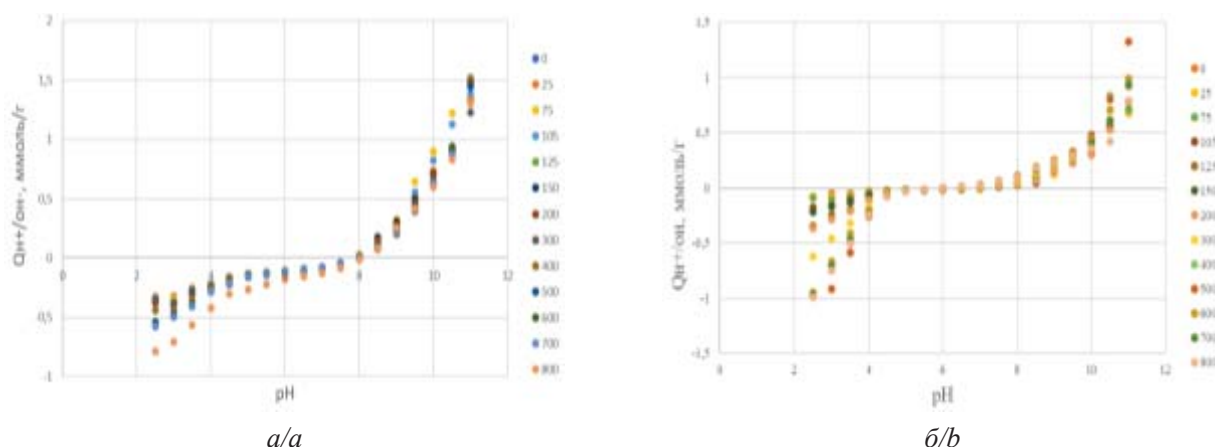


Рис. 4. Зависимость ионообменной емкости Q_{H^+}/OH^- бентонитовой (а) и каолиновой (б) глины от pH и давления
 Fig. 4. Dependence of the ion exchange capacity of Q_{H^+}/OH^- bentonite (a) and kaolin (b) clay on pH and pressure

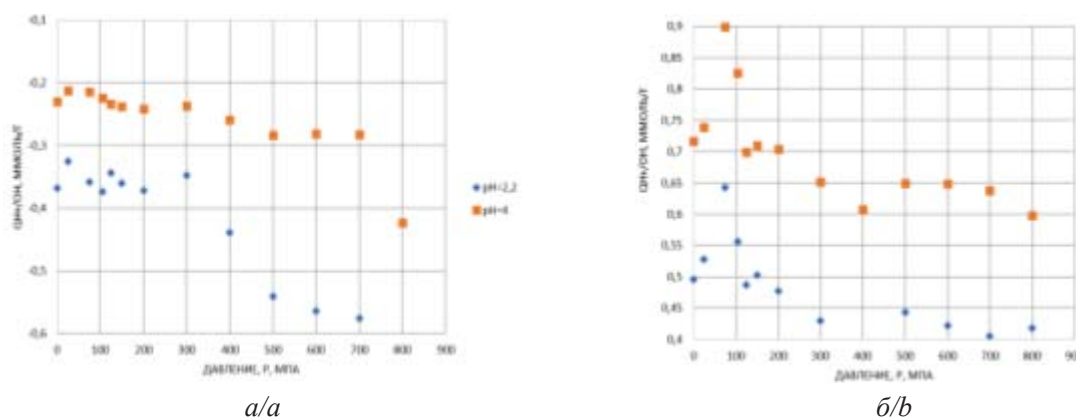


Рис. 5. Зависимость анионообменной емкости Q_{H^+}/OH^- бентонитовой глины от давления при $pH=2,2$ и $pH=4$ (а) и зависимость катионообменной емкости Q_{H^+}/OH^- бентонитовой глины от давления при $pH=10$ и $pH=9,5$ (б)
 Fig. 5. Dependence of the anion exchange capacity Q_{H^+}/OH^- of bentonite clay on pressure at $pH=2,2$ and $pH=4$ (a) and dependence of the cation exchange capacity Q_{H^+}/OH^- of bentonite clay on pressure at $pH=10$ and $pH=9,5$ (b)

Из рис. 5 видно, что при увеличении давления до $P=75\text{--}125$ МПа катионная емкость бентонитовой глины возрастает, в то время как анионная, наоборот, снижается. При увеличении давления до $P=800$ МПа наблюдается обратная закономерность, катионообменная емкость снижается, анионообменная возрастает.

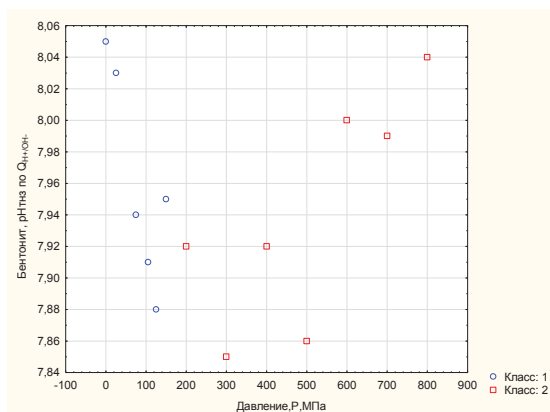
Определение водородного показателя pH ТНЗ поверхности глинистых минералов определяется путем снятия отсчета в точке пересечения кривой с осью абсцисс на графике ионообменной емкости. Результаты определений pH ТНЗ приведены в таблице и на рис. 6.

Из рис. 6 видно, что pH ТНЗ бентонитовой глины снижается при давлениях до 150–200 МПа (класс 1) и возрастает при $P=200\text{--}800$ МПа (класс 2). pH ТНЗ каолиновой глины снижается как при давлениях до $P=150\text{--}200$ МПа (класс 1), так и при $P=200\text{--}800$ МПа (класс 2). Обоснование граничного значения $P=150\text{--}200$ МПа приведено в работе [35].

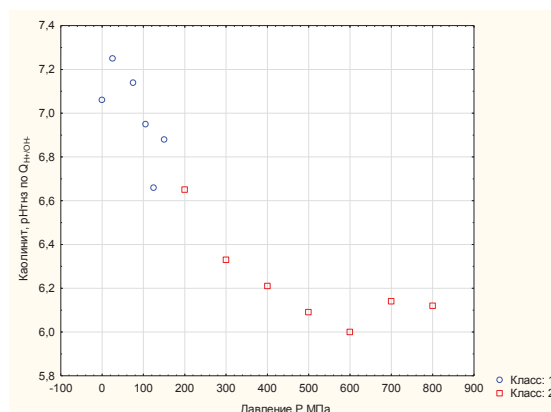
Таблица. Расчетные значения точки нулевого заряда глин

Table. Calculated values of the point of zero charge of clays

Давление, МПа Pressure, MPa	pH точки нулевого заряда pH of the point of zero charge	
	Бентонитовая глина Bentonite clay	Каолиновая глина Kaolin clay
0	8,05	7,06
25	8,03	7,25
75	7,94	7,14
105	7,91	6,95
125	7,88	6,66
150	7,95	6,88
200	7,92	6,65
300	7,85	6,33
400	7,92	6,21
500	7,86	6,09
600	8,00	6,00
700	7,99	6,14
800	8,04	6,12



а/а



б/б

Рис. 6. Влияние давления активации бентонитовой (а) и каолиновой (б) глины на pH ТНЗ

Fig. 6. Influence of the activation pressure of bentonite (a) and kaolin (b) clay on the pH of the point of zero charge

Для разработки математических моделей использованы данные по двум классам. Результаты расчетов прогноза водородного показателя pH ТНЗ, при котором заряд на поверхности глинистой частицы равен нулю, в зависимости от давления (P) активации глин по выделенным классам:

- Класс 1 $\text{pH ТНЗ} = 8,0376 - 0,001 \cdot P$; $r = -0,8455$; $p = 0,0339$;
- Класс 2 $\text{pH ТНЗ} = 7,8114 + 0,0003 \cdot P$; $r = 0,7679$; $p = 0,0438$.

Для каолиновой глины (рис. 6) изменение pH ТНЗ от давления подчиняется иной закономерности. С увеличением давления до 600 МПа наблюдается закономерное уменьшение водородного показателя pH ТНЗ с 7,25 до 6,00.

Уравнения связи имеют следующий вид:

- Класс 1 $\text{pH ТНЗ} = 7,198 - 0,0026 \cdot P$; $r = -0,7267$; $p = 0,1018$;

- Класс 2 $\text{pH ТНЗ} = 6,6093 - 0,0008 \cdot P$; $r = -0,7802$; $p = 0,0385$.

Таким образом, активация давлением каолиновой и бентонитовой глин разнонаправленно влияет на изменение ионообменной емкости глин и, как следствие, на водородный показатель точки нулевого заряда поверхности глинистых частиц. Предложенные математические модели позволяют прогнозировать pH ТНЗ по данным давления активации глин.

Формирование нулевого заряда на поверхности глинистых частиц, обработанных давлением

Водородный показатель ТНЗ – это значение pH, при котором общий чистый заряд поверхности частицы равен нулю. Значение pH ТНЗ является важной электрохимической характеристикой. Если значение pH порового раствора будет превышать

значение рН ТНЗ ($pH_{пор} > pH_{ТНЗ}$), то минерал будет способен к поглощению, в основном катионов. Если значение $pH_{пор} < pH_{ТНЗ}$, то минерал поглощает преимущественно анионы.

Глинистые минералы способны менять знак потенциала на боковых сколах при изменении рН среды. Так, в кислой среде поверхности глинистых частиц гетеропотенциальные: базальные поверхности имеют отрицательный потенциал, боковые сколы – положительный. В щелочной среде базальные поверхности минералов и их сколы несут одинаковый отрицательный потенциал [36].

Каолиновая глина. Экспериментально установлено, что при увеличении давления активации глины водородный показатель ТНЗ уменьшается с 7,3 до 6,0. Это свидетельствует о том, что давление формирует на поверхности глинистых частиц энергетические центры, заряженные преимущественно отрицательно. Данный вывод согласуется с результатами исследований В.В. Середина и др. [37]. Для формирования нулевого заряда на поверхности частиц каолина его необходимо компенсировать положительно заряженными ионами. Повышение кислотности порового раствора на 1,3 единицы (рН ТНЗ с 7,3 до 6,0), то есть увеличение в поровом растворе ионов водорода, свидетельствует о том, что положительно заряженные ионы H^+ порового раствора компенсируют отрицательный заряд поверхности частицы каолина, тем самым формируя рН ТНЗ.

Бентонитовая глина. Выявлено, что при увеличении давления до 200 МПа водородный показатель ТНЗ уменьшается с 8,05 до 7,85. При увеличении давления до 800 МПа водородный показатель ТНЗ возрастает до 8,04. Выявленная закономерность свидетельствует о том, что давление активации глины изменяет незначительно величину положительно заряженных боковых поверхностей частиц. Для формирования нулевого заряда на по-

верхности частиц их необходимо компенсировать отрицательно заряженными ионами гидроксильных групп OH^- . Уменьшение щелочности порового раствора на 0,2 единицы (рН ТНЗ с 8,05 до 7,85), то есть увеличение в поровом растворе ионов OH^- , свидетельствуют о том, что отрицательно заряженные ионы OH^- порового раствора компенсируют положительный заряд поверхности частицы, тем самым формируя рН ТНЗ.

Таким образом, обработка глин давлением формирует дефектность структуры минералов каолинита и монтмориллонита [38]. Изменение структуры минералов оказывает разнонаправленное влияние на энергетический потенциал поверхности частиц. Поэтому величина рН ТНЗ также разнонаправленно реагирует на активацию давлением глин. При этом рН ТНЗ порового раствора в бентонитовой глине реагирует на давление в 6 раз меньше, чем в каолиновой глине.

Заключение

В результате эксперимента были сделаны следующие выводы:

1. При обработке глин давлением наблюдается уменьшение содержания ионов Al^{3+} в пакетах каолинита и монтмориллонита, переход ионов Al^{3+} в диффузный слой глинистой частицы, где ионы Al^{3+} связывают гидроксильные ионы, а освободившиеся ионы водорода повышают кислотность суспензии.
2. Активация давлением каолиновой и бентонитовой глин разнонаправленно влияет на изменение ионообменной емкости глин и, как следствие, на водородный показатель точки нулевого заряда поверхности глинистых частиц.

По результатам лабораторных исследований были получены статистические модели, которые позволяют прогнозировать рН ТНЗ по величине давления на глины.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кара-Сал Б.К., Сапелкина Т.В. Повышение адсорбционных свойств глинистых пород Тувы в зависимости от методов активации // Актуальные проблемы современной науки. – 2012. – № 5. – С. 158–162.
2. Мосталыгина Л.В., Елизарова С.Н., Костин А.В. Бентонитовые глины Зауралья: экология и здоровье человека: монография. – Курган: Изд-во Курганского государственного университета, 2010. – 148 с.
3. Zhu H.Y., Ma Q., Lu G.Q. Influence of heat treatments on the pore and adsorption characteristics of sodium doped alumina pillared bentonite // Journal of Porous Materials. – 1999. – Vol. 6. – P. 135–142. DOI: 10.1023/A:1009683422478
4. Barakan S., Aghazadeh V. The advantages of clay mineral modification methods for enhancing adsorption efficiency in wastewater treatment: a review // Environmental Science and Pollution Research. – 2021. – Vol. 28. – P. 2572–2599. DOI: 10.1007/s11356-020-10985-9
5. Sorption behavior and mechanism of simulated radionuclide Nd(III) from aqueous solution by bentonite / F.Y. Huang, Z. Wang, F.C. Yi, Y. Liu, Y.D. Wu, Y. Luo, W.J. Jia // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2022. – Vol. 96. – P. 1077–1084. DOI: 10.1134/S0036024422050107
6. Исследование эффективности сорбции ионов Cu (II) и Pb (II) нативными формами монтмориллонитовых глин Белгородской области / А.И. Везенцев, Л.Ф. Голдовская, Н.А. Воловичева, С.В. Королькова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008. – Т. 8. – № 5. – С. 807–811.
7. Adsorptive behaviour of rutile phased titania nanoparticles supported on acid-modified kaolinite clay for the removal of selected heavy metal ions from mining wastewater / M.A. Ajala, A.S. Abdulkareem, J.O. Tijani, A.S. Kovo // Applied Water Science. – 2022. – Vol. 12. – Article number 19. DOI: 10.1007/s13201-021-01561-8

8. Zirconia-intercalated kaolinite: synthesis, characterization, and evaluation of metal-ion removal activity / K.S. Abou-El-Sherbini, M.A. Wahba, E.A. Drweesh, A.I.M. Akarish, S.A. Shaban, E.A.M. Elzahany // *Clays and Clay Minerals*. – 2021. – Vol. 69. – P. 463–476. DOI: 10.1007/s42860-021-00134-9
9. Potential use of alkali activated clay from common deposit for removal of methylene blue dye / F. Al-Slaty, K. Ibrahim, S. Fayez, E.N. Mahmoud // *Arabian Journal of Geosciences*. – 2022. – Vol. 15. – 1355. DOI: 10.1007/s12517-022-10550-3
10. Removal of crystal violet cationic dye from aqueous solution by adsorption onto bentonite clay: experimental, DFT, NBO, and molecular dynamics studies / F.Z. Ankouri, H. Lamkhanter, A. Jaafar, Z. Lakbaibi, H. Mountacer // *Chemistry Africa*. – 2022. DOI: 10.1007/s42250-022-00579-y
11. Microstructure-related Pb²⁺ adsorption capability of Ti-pillared montmorillonite in aqueous solution / J. Liu, R. Chen, Y. Li, J. Chen, L. Chen, J. Gao, G. Li // *Clays and Clay Minerals*. – 2018. – Vol. 66. – P. 466–473. DOI: 10.1346/CCMN.2018.064112
12. Ультразвуковая обработка дисперсий глинистых минералов / Н.Н. Круглицкий, С.П. Ничипоренко, В.В. Симуров, В.В. Минченко. – Киев: Наукова Думка, 1971. – 198 с.
13. Скорик Ю.И. Получение и исследование органических производных каолина и хризотил-асбеста: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Л., 1966. – 16 с.
14. Чекмарев А.С. Акустическая обработка глинистых суспензий с целью регулирования технологических свойств глины месторождения Шеланга: дис. ... канд. техн. наук. – Казань, 2010. – 192 с.
15. Влияние ультразвуковой обработки на свойства трепела / Ю.Н. Пятко, Р.Т. Ахметова, А.И. Хацринов, В.Х. Фахрутдинова, А.Ю. Ахметова, А.М. Губайдуллина // *Фундаментальные исследования*. – 2015. – № 12-2. – С. 320–324. URL: <https://fundamental-research.ru/ru/article/view?id=39413> (дата обращения: 02.03.2023).
16. Болдырев В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ // *Успехи химии*. – 2006. – Т. 75. – № 3. – С. 203–216. DOI: 10.1070/RC2006v075n03ABEH001205
17. Anyukhina A.V., Seredin V.V. Concerning adsorption of clays subjected by heat and chemical activation // *Lecture Notes in Networks and Systems*. – 2022. – Vol. 342. – P. 218–226. DOI: 10.1007/978-3-030-89477-1_21
18. Середин В.В., Ядзинская М.Р., Маковецкий О.А. Влияние высокого давления на изменение структуры пакета, минерала, коллоида и агрегата бентонитовой глины // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2022. – Т. 333. – № 12. – С. 37–45. DOI: 10.18799/24131830/2022/12/3576
19. Turki T., Frini-Srasra N., Srasra E. Environmental application of acid activated kaolinite-glauconite clay assisted by microwave irradiation // *Silicon*. – 2022. – Vol. 14. – P. 7939–7949. DOI: 10.1007/s12633-021-01531-4
20. Compressive behavior of kaolinitic clay under chemo-mechanical loadings / D. Yang, R. Yan, T. Ma, C. Wei // *Acta Geotechnica*. – 2023. – Vol. 18. – P. 77–94. DOI: 10.1007/s11440-022-01554-0
21. The effect of pressure on order/disorder in kaolinite under wet and dry conditions / E. Galán, P. Aparicio, Á. La Iglesia, I. González // *Clays and Clay Minerals*. – 2006. – Vol. 54. – P. 230–239. DOI: 10.1346/CCMN.2006.0540208
22. Nouri N., Tasviri M., Ghasemzadeh H. Developing an efficient catalyst based on thermal and acid-treated clay for the removal of trace olefins from aromatic compounds // *Clays and Clay Minerals*. – 2021. – Vol. 69. – P. 105–116. DOI: 10.1007/s42860-020-00108-3
23. Range K.J., Range A., Weiss A. Fire-clay type kaolinite or fire-clay mineral? Experimental classification of kaolinite-halloysite minerals // *Proceedings of the International Clay Conference*. – Tokyo, 1969. – Vol. 1. – P. 3–13.
24. La Iglesia A. Pressure induced disorder in kaolinite // *Clay Minerals*. – 1993. – Vol. 28. – Iss. 2. – P. 311–319. DOI: 10.1180/claymin.1993.028.2.11
25. Zou W.L., Han Z., Ye J.B. Influence of external stress and initial density on the volumetric behavior of an expansive clay during wetting // *Environmental Earth Sciences*. – 2020. – Vol. 79. – P. 211. DOI: 10.1007/s12665-020-08960-1
26. Fyodorov M.V., Seredin V.V., Lunegov I.V. Change in the adhesion force of clay soils modified by hydrochloric acid and pressure // *Lecture Notes in Networks and Systems*. – 2022. – Vol. 342 LNNS. – P. 236–244. DOI: 10.1007/978-3-030-89477-1_23
27. Нестеров Д.С., Королев В.А. Факторы, определяющие поверхностный заряд частиц глинистых минералов // *Argilla Studium-2017: Материалы Пятой Российской Школы по глинистым минералам*. – М.: ИГЕМ РАН, 2017. – С. 158–161.
28. Yang G., Li Q., Li H. Measurement of surface charges and mechanism of interfacial processes for soil clay minerals // *Eurasian Soil Science*. – 2021. – Vol. 54. – P. 1546–1563. DOI: 10.1134/S1064229321100136
29. Юдин А.А., Вареников А.С., Осипова Е.А. Определение зависимости pH точки нулевого заряда модифицированного кислотной обработкой бентонита от температуры прокаливания // *Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры: Материалы Всероссийской научно-методической конференции*. – Оренбург: Оренбургский государственный университет, 2020. – С. 2626–2629.
30. Во Дай Ту. Изучение физико-химических особенностей процессов, протекающих на поверхности минеральных дисперсий: дис. ... канд. хим. наук. – Иркутск, 2012. – 141 с.
31. Криаа А., Хамди Н., Срасра Э. Химия кислотно-основных взаимодействий для монтмориллонита и бейделит-монтмориллонитного смектита // *Электрохимия*. – 2007. – Т. 43. – № 2. – С. 175–187.
32. Change of the point of zero net proton charge (pHPZNPC) of clay minerals with ionic strength / W. Hao, S.L. Flynn, D.S. Alessi, K.O. Konhauser // *Chemical Geology*. – 2018. – Vol. 493. – P. 458–467. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2018.06.023
33. Korolev V.A., Nesterov D.S. Regulation of clay particles charge for design of protective electrokinetic barriers // *Journal of Hazardous Materials*. – 2018. – Vol. 358. – P. 165–170. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.06.023
34. Влияние давления на структуру каолинита в огнеупорных глинах Нижне-увельского месторождения по данным ИК-спектроскопии / О.С. Ситева, Н.А. Медведева, В.В. Середин, Д.В. Иванов, К.А. Алванян // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2020. – Т. 331. – № 6. – С. 208–217. DOI: 10.18799/24131830/2020/6/2690
35. Влияние давления на площадь активной поверхности частиц глинистых грунтов / В.В. Середин, А.В. Растегаев, Н.А. Медведева, Т.Ю. Паршина // *Инженерная геология*. – 2017. – № 3. – С. 18–27.

36. Изучение основных закономерностей и параметров сорбции ионов цинка бентонитовой глиной Зырянского месторождения Курганской области / М.А. Щурова, Л.В. Мосталыгина, С.Н. Елизарова, А.В. Костин // Инновации в науке. – 2020. – № 9. – С. 19–24.
37. Galkin V., Seredin V. Absorption properties of pressure activated bentonite clay // AIP Conference Proceedings. – 2021. – Vol. 2442. – 030009. DOI: 10.1063/5.0075378
38. Изменение физико-химических свойств глин, подверженных давлению / В.В. Середин, О.С. Ситева, К.А. Алванян, А.В. Андрианов // Недропользование. – 2020. – Т. 20. – № 4. – С. 304–316. DOI: 10.15593/2712-8008/2020.4.1

Информация об авторах

Валерий Викторович Середин, доктор геолого-минералогических наук, профессор, заведующий кафедрой инженерной геологии и охраны недр Пермского государственного национального исследовательского университета, Россия, 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15. seredin@nedra.perm.ru; <http://orcid.org/0000-0002-9234-7831>

Ксения Валерьевна Шеина, магистрант кафедры инженерной геологии и охраны недр Пермского государственного национального исследовательского университета, Россия, 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15. k.shieina@mail.ru; <http://orcid.org/0009-0007-2636-7854>

Ольга Сергеевна Ситева, преподаватель кафедры инженерной геологии и охраны недр Пермского государственного национального исследовательского университета, Россия, 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15. ol_sit@rambler.ru

Поступила в редакцию: 15.05.2023

Поступила после рецензирования: 20.06.2023

Принята к публикации: 13.12.2023

REFERENCES

1. Kara-Sal B.K., Sapelkina T.V. Increase of adsorption properties of clay rocks of Tuva depending on activation methods. *Aktualnye problemy sovremennoy nauki*, 2012, no. 5, pp. 158–162.
2. Mostal'ygina L.V., Elizarova S.N., Kostin A.V. *Bentonite clays of the Trans-Urals: ecology and human health*. Monograph. Kurgan, Kurgan State University Publ., 2010. 148 p. (In Russ.)
3. Zhu H.Y., Ma Q., Lu G.Q. Influence of heat treatments on the pore and adsorption characteristics of sodium doped alumina pillared bentonite. *Journal of Porous Materials*, 1999, vol. 6, pp. 135–142. DOI: 10.1023/A:1009683422478
4. Barakan S., Aghazadeh V. The advantages of clay mineral modification methods for enhancing adsorption efficiency in wastewater treatment: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, vol. 28, pp. 2572–2599. DOI: 10.1007/s11356-020-10985-9
5. Huang F.Y., Wang Z., Yi F.C., Liu Y., Wu Y.D., Luo Y., Jia W.J. Sorption behavior and mechanism of simulated radionuclide Nd(III) from aqueous solution by bentonite. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2022, vol. 96, pp. 1077–1084. DOI: 10.1134/S0036024422050107
6. Vezentsev A.I., Goldovskaya L.F., Volovicheva N.A., Korolkova S.V. Investigation of the efficiency of sorption of Cu(II) and Pb(II) ions by native forms of montmorillonite clays of the Belgorod region. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2008, vol. 8, no. 5, pp. 807–811. (In Russ.)
7. Ajala M.A., Abdulkareem A.S., Tijani J.O., Kovo A.S. Adsorptive behaviour of rutile phased titania nanoparticles supported on acid-modified kaolinite clay for the removal of selected heavy metal ions from mining wastewater. *Applied Water Science*, 2022, vol. 12, Article number 19. DOI: 10.1007/s13201-021-01561-8
8. Abou-El-Sherbini K.S., Wahba M.A., Drweesh E.A., Akarish A.I.M., Shaban S.A., Elzahany E.A.M. Zirconia-intercalated kaolinite: synthesis, characterization, and evaluation of metal-ion removal activity. *Clays and Clay Minerals*, 2021, vol. 69, pp. 463–476. DOI: 10.1007/s42860-021-00134-9
9. Al-Slaty F., Ibrahim K., Fayed S., Mahmoud E.N. Potential use of alkali activated clay from common deposit for removal of methylene blue dye. *Arabian Journal of Geosciences*, 2022, vol. 15, 1355. DOI: 10.1007/s12517-022-10550-3
10. Ankouri F. Z., Lamkhanter H., Jaafar A., Lakbaibi Z., Mountacer H. Removal of crystal violet cationic dye from aqueous solution by adsorption onto bentonite clay: experimental, DFT, NBO, and molecular dynamics studies. *Chemistry Africa*, 2022. DOI: 10.1007/s42250-022-00579-y
11. Liu J., Chen R., Li Y., Chen J., Chen L., Gao J., Li G. Microstructure-related Pb²⁺ adsorption capability of Ti-pillared montmorillonite in aqueous solution. *Clays and Clay Minerals*, 2018, vol. 66, pp. 466–473. DOI: 10.1346/CCMN.2018.064112
12. Kruglitskiy N.N., Nichiporenko S.P., Simurov V.V., Minchenko V.V. *Ultrasonic treatment of clay mineral dispersions*. Kiev, Naukova Dumka Publ., 1971. 198 p. (In Russ.)
13. Skorik Yu.I. *Preparation and study of organic derivatives of kaolin and chrysotile asbestos*. Cand. Diss. Abstract. Leningrad, 1966. 16 p. (In Russ.)
14. Chekmarev A.S. *Acoustic treatment of clay suspensions in order to regulate the technological properties of clay from the Shelanga deposit*. Cand. Diss. Kazan, 2010. 192 p. (In Russ.)
15. Pyatko Yu.N., Akhmetova R.T., Khatsrinov A.I., Fakhrutdinova V.Kh., Akhmetova A.Yu., Gubaydullina A.M. Effect of ultrasonic treatment on the properties of Tripoli. *Technical sciences*, 2015, no. 12-2, pp. 320–324. (In Russ.) Available at: <https://fundamental-research.ru/ru/article/view?id=39413> (accessed: 2 March 2023).

16. Boldyrev V.V. Mechanochemistry and mechanical activation of solids. *Russian Chemical Reviews*, 2006, vol. 75, no. 3, pp. 203–216. (In Russ.) DOI: 10.1070/RC2006v075n03ABEH001205
17. Anyukhina A.V., Seredin V.V. Concerning adsorption of clays subjected by heat and chemical activation. *Lecture Notes in Networks and Systems*, 2022, vol. 342, pp. 218–226. DOI: 10.1007/978-3-030-89477-1_21
18. Seredin V.V., Yadzinskaya M.R., Makovetskiy O.A. High pressure influence on the change in the structure of the packet, mineral, colloid and aggregate of bentonite clay. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2022, vol. 333, no. 12, pp. 37–45. (In Russ.) DOI: 10.18799/24131830/2022/12/3576
19. Turki T., Frini-Srasra N., Srasra E. Environmental application of acid activated kaolinite-glaucanite clay assisted by microwave irradiation. *Silicon*, 2022, vol. 14, pp. 7939–7949. DOI: 10.1007/s12633-021-01531-4
20. Yang D., Yan R., Ma T., Wei C. Compressive behavior of kaolinitic clay under chemo-mechanical loadings. *Acta Geotechnica*, 2023, vol. 18, pp. 77–94. DOI: 10.1007/s11440-022-01554-0
21. Galán E., Aparicio P., La Iglesia Á., González I. The effect of pressure on order/disorder in kaolinite under wet and dry conditions. *Clays and Clay Mineral*, 2006, vol. 54, pp. 230–239. DOI: 10.1346/CCMN.2006.0540208
22. Nouri N., Tasviri M., Ghasemzadeh H. Developing an efficient catalyst based on thermal and acid-treated clay for the removal of trace olefins from aromatic compounds. *Clays and Clay Minerals*, 2021, vol. 69, pp. 105–116. DOI: 10.1007/s42860-020-00108-3
23. Range K.J., Range A., Weiss A. Fire-clay type kaolinite or fire-clay mineral? Experimental classification of kaolinite-halloysite minerals. *Proceedings of the International Clay Conference*. Tokyo, 1969. Vol. 1, pp. 3–13.
24. La Iglesia A. Pressure induced disorder in kaolinite. *Clay Minerals*, 1993, vol. 28, Iss. 2, pp. 311–319. DOI: 10.1180/claymin.1993.028.2.11
25. Zou W.L., Han Z., Ye J.B. Influence of external stress and initial density on the volumetric behavior of an expansive clay during wetting. *Environmental Earth Sciences*, 2020, vol. 79, p. 211. DOI: 10.1007/s12665-020-08960-1
26. Fyodorov M.V., Seredin V.V., Lunegov I.V. Change in the adhesion force of clay soils modified by hydrochloric acid and pressure. *Lecture Notes in Networks and Systems*, 2022, vol. 342 LNNS, pp. 236–244. DOI: 10.1007/978-3-030-89477-1_23
27. Nesterov D.S., Korolev V.A. Factors determining the surface charge of clay mineral particles. *Materials of the Fifth Russian School on Clay Minerals. Argilla Studium-2017*. Moscow, IGEM RAN Publ., 2017. pp. 158–161. (In Russ.)
28. Yang G., Li Q., Li H. Measurement of surface charges and mechanism of interfacial processes for soil clay minerals. *Eurasian Soil Science*, 2021, vol. 54, pp. 1546–1563. DOI: 10.1134/S1064229321100136
29. Yudin A.A., Varenikov A.S., Osipova E.A. Determination of the dependence of the pH of the zero charge point of bentonite modified by acid treatment on the calcination temperature. *The University complex as a regional center of education, science and culture. Materials of the All-Russian Scientific and Methodological Conference*. Orenburg, Orenburg State University Publ., 2020. pp. 2626–2629.
30. Vo Dai Tu. *Study of physico-chemical features of processes occurring on the surface of mineral dispersions*. Cand. Diss. Irkutsk, 2012. 141 p.
31. Kriaa A., Hamdi N., Srasra E. Chemistry of acid-base interactions for montmorillonite and beidelite-montmorillonite smectite. *Elektrokhimiya*, 2007, vol. 43, no. 2, pp. 175–187. (In Russ.)
32. Hao W., Flynn S.L., Alessi D.S., Konhauser K.O. Change of the point of zero net proton charge (pHPZNPC) of clay minerals with ionic strength. *Chemical Geology*, 2018, vol. 493, pp. 458–467. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2018.06.023
33. Korolev V.A., Nesterov D.S. Regulation of clay particles charge for design of protective electrokinetic barriers. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, vol. 358, pp. 165–170. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.06.023
34. Siteva O.S., Medvedeva N.A., Seredin V.V., Ivanov D.V., Alvanyan K.A. Influence of pressure on kaolinite structure in fire-clays of the Nizhne-Uvelskoe deposit by IR spectroscopy. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2020, vol. 331, no. 6, pp. 208–217. (In Russ.) DOI: 10.18799/24131830/2020/6/2690
35. Seredin V.V., Rastegaev A.V., Medvedeva N.A., Parshina T.Yu. Influence of pressure on the active surface area of clay soil particles. *Engineering Geology*, 2017 no. 3, pp. 18–27. (In Russ.)
36. Shchurova M.A., Mostalygina L.V., Elizarova S.N., Kostin A.V. Study of the basic patterns and parameters of zinc ion sorption by bentonite clay of the Zyryansk deposit of the Kurgan region. *Innovatsii v nauke*, 2020, vol. 9, pp. 19–24.
37. Galkin V., Seredin V. Absorption properties of pressure activated bentonite clay. *AIP Conference Proceedings*, 2021, vol. 2442, 030009. DOI: <https://doi.org/10.1063/5.0075378>
38. Seredin V.V., Siteva O.S., Alvanyan K.A., Andrianov A.V. Change in the physico-chemical properties of clays subjected to pressure. *Perm Journal of Petroleum and Mining Engineering*, 2020, vol. 20, no. 4, pp. 304–316. (In Russ.) DOI: 10.15593/2712-8008/2020.4.1

Information about the authors

Valeriy V. Seredin, Dr. Sc., Professor, Perm State National Research University, 15, Bukirev street, Perm, 614990, Russian Federation. seredin@nedra.perm.ru; <http://orcid.org/0000-0002-9234-7831>

Ksenia V. Sheina, Student, Perm State National Research University, 15, Bukirev street, Perm, 614990, Russian Federation. k.sheina@mail.ru; <http://orcid.org/0009-0007-2636-7854>

Olga S. Siteva, Lecturer, Perm State National Research University, 15, Bukirev street, Perm, 614990, Russian Federation. ol_sit@rambler.ru

Received: 15.05.2023

Revised: 20.06.2023

Accepted: 13.12.2023

УДК 624.131
DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4389
Шифр специальности: БАК 1.6.7

Определение контролируемых параметров для проектирования сети геотехнического мониторинга подземных трубопроводов в криолитозоне

А.А. Филимонов^{1,2✉}, Л.А. Строкова¹

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г. Томск

² АО «ТомскНИПИнефть», Россия, г. Томск

✉ filimonovaa@tomsknpi.ru

Аннотация. *Актуальность* работы определена необходимостью проведения геотехнического мониторинга в зонах распространения многолетнемерзлых грунтов для подземных трубопроводов. Геотехническая система «многолетнемерзлый грунт – подземный трубопровод» подвержена влиянию экзогенных геологических процессов во время эксплуатации, циклическому изменению состояния грунтов сезонного слоя оттаивания и промерзания, оттаиванию многолетнемерзлых грунтов от теплового воздействия трубопровода, изменяющего планово-высотное положение. Многообразие схем взаимодействия тела трубопровода с разновидностями литологического строения многолетнемерзлых грунтов по трассе должно детально прорабатываться на этапе проектирования и также детально оцениваться при проведении геотехнического мониторинга трубопровода. Отсутствие нормативных требований к контролируемым параметрам подземных трубопроводов приводит к применению нестандартизированных и разнообразных сетей мониторинга от проекта к проекту. Отсутствие нормативных значений предельных деформаций подземного трубопровода приводит к необходимости использования расчетных методов определения предельных деформаций основания и трубопровода. Авторами предложено дополнить комплексную методику расчетов подземных трубопроводов, разработанную ранее сотрудниками АО «ТомскНИПИнефть», определением предельных допустимых деформаций трубопровода в каждой точке трассы с наличием многолетнемерзлых грунтов на этапе проектирования и дальнейшим использованием полученных результатов в качестве контролируемого критерия при проведении геотехнического мониторинга. *Целью* является определение контролируемых параметров для геотехнического мониторинга подземных трубопроводов в криолитозоне на этапе эксплуатации на основе применения комплексной методики расчета подземных трубопроводов, а также формирование требований к системе пунктов получения информации. *Методы:* обзор нормативной базы по геотехническому мониторингу, анализ и оценка применяемых методов и конструкций мониторинга подземных трубопроводов, анализ комплексной методики расчетов подземных трубопроводов применительно к целям геотехнического мониторинга. *Результаты.* По итогам обзора нормативно-технической документации выявлено отсутствие конкретизации методов, оборудования, объема сети геотехнического мониторинга и периодичности проведения мониторинга трубопроводов; выявлено требование по применению расчетного метода предельных деформаций и отсутствие описания возможных методов. При детальном анализе комплексной методики проведения расчетов трубопроводов, разработанной в АО «ТомскНИПИнефть», обосновано ее применение для целей геотехнического мониторинга, отмечено преимущество методики в детальности получаемых предельных значений деформации с точностью до одного метра вдоль оси трассы трубопровода. Описаны методы и конструкции, применяемые для мониторинга деформаций подземных трубопроводов, установлена совместимость применения комплексной методики при любой конструкции и способе проведения мониторинга. Предложен перечень основных контролируемых параметров и обоснование объема и параметров системы геотехнического мониторинга для подземных трубопроводов.

Ключевые слова: геотехнический мониторинг, подземный трубопровод, многолетнемерзлые грунты, комплексная методика расчета трубопровода, численное моделирование

Для цитирования: Филимонов А.А., Строкова Л.А. Определение контролируемых параметров для проектирования сети геотехнического мониторинга подземных трубопроводов в криолитозоне // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 1. – С. 112–127. DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4389

UDC 624.131

DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4389

Determination of controlled parameters for designing a network for geotechnical monitoring of underground pipelines in the cryolithozone

A.A. Filimonov^{1,2✉}, L.A. Strokov¹

¹ National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation

² JSC TomskNIPneft, Tomsk, Russian Federation

✉ filimonovaa@tomsknippi.ru

Abstract. Relevance. The need for geotechnical monitoring in the areas of distribution of permafrost soils for underground pipelines. The geotechnical system “permafrost soil – underground pipeline” is subject to the influence of exogenous geological processes during operation, cyclical changes in the state of soils of the seasonal layer of thawing and freezing, thawing of permafrost soils from the thermal effect of the pipeline, changing the plan-altitude position. The variety of schemes for interaction of the pipeline body with varieties of lithological structure of permafrost soils along the route should be worked out in detail at the design stage and also assessed in detail during geotechnical monitoring of the pipeline. The lack of regulatory requirements for the monitored parameters of underground pipelines leads to the use of non-standardized and varied monitoring networks from project to project. The lack of standard values for the maximum deformations of an underground pipeline leads to the need to use calculation methods for determining the maximum deformations of the base and pipeline. The authors proposed the use of a comprehensive methodology for calculating underground pipelines, developed by employees of JSC TomskNIPneft to determine the maximum permissible deformations of the pipeline at each point of the route with the presence of permafrost soils at the design stage, with further use of the results obtained as a controlled criterion when conducting geotechnical monitoring. **Aim.** To determine the controlled parameters for geotechnical monitoring of underground pipelines in the cryolithozone at the operational stage based on the application of a comprehensive methodology for calculating underground pipelines, as well as the formation of requirements for the system of information points. **Methods.** Review of the regulatory framework for geotechnical monitoring, analysis and evaluation of the applied methods and designs for monitoring underground pipelines, analysis of a comprehensive methodology for calculating underground pipelines in relation to the purposes of geotechnical monitoring. **Results.** Based on the results of the review of regulatory and technical documentation, the authors have revealed a lack of specification of methods, equipment, volume of the geotechnical monitoring network and frequency of pipeline monitoring, as well as the requirement for the use of the calculation method of limiting deformations and the lack of description of possible methods. A detailed analysis of the complex methodology for pipeline calculations, developed at JSC TomskNIPneft, substantiates its use for geotechnical monitoring purposes, and notes the advantage of the methodology in the detail of the obtained limit values of deformation with an accuracy of one meter along the axis of the pipeline route. The authors studied the methods and designs used for monitoring deformations of underground pipelines and established the compatibility of using a complex methodology with any design and method of monitoring. The paper introduces the list of the main monitored parameters and justification for the scope of the geotechnical monitoring network for underground pipelines.

Keywords: geotechnical monitoring, underground pipeline, permafrost soils, complex methodology for pipeline calculation, numerical modeling

For citation: Filimonov A.A., Strokov L.A. Determination of controlled parameters for designing a network for geotechnical monitoring of underground pipelines in the cryolithozone. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 1, pp. 112–127. DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4389

Введение

Наличие многолетнемерзлых грунтов (ММГ) в основании зданий и сооружений является условием, при котором требуется проводить геотехнический мониторинг (ГТМ) оснований и фундаментов зданий и сооружений. В соответствии с пунктом 15.3 Свода Правил 25.13330.2020, при вскрытии ММГ мониторинг должен проводиться для всех

типов зданий и сооружений, в том числе и для подземных трубопроводов.

При геотехническом мониторинге задачами является выявление состояния основания и сооружения, оценка критичности изменений и прогноз условий дальнейшей эксплуатации. Выявление состояния производится на основании натурных наблюдений по ряду контролируемых параметров,

обследования сооружения. Оценка критичности производится в формате сравнения результатов натурных наблюдений с предельными значениями контролируемых параметров, назначаемых на этапе проектирования. Прогнозирование является обязательной частью для корреляции проектных решений с фактической обстановкой геологической среды с учетом техногенных изменений на этапе эксплуатации.

Контролируемыми параметрами при проведении ГТМ являются: деформации, температура ММГ, высота снежного покрова, уровень подземных вод, наличие опасных геологических экзогенных процессов.

Геотехнический мониторинг подземных трубопроводов в криолитозоне является сложной задачей, поскольку в основании протяженных сооружений происходят разнообразные изменения геокриологических условий по всей длине профиля, изменения условий прокладки, возникают разнонаправленные перемещения трубопровода, что приводит к различным сочетаниям деформированного состояния трубопровода, в связи с чем требуется назначение варьируемых предельных деформаций и предельных температур грунтов по всей длине трубопровода.

На данный момент существует достаточное количество методов проведения мониторинга по каждому контролируемому параметру, однако не все из них допустимо использовать для подземного трубопровода [1–15]. Большой проблемой для эксплуатационных служб являются проекты, в которых применяется типизация инженерно-геологических условий (ИГУ) по трассе по ландшафтно-индикационным признакам, литологическому строению и геокриологическим особенностям, соответственно, предельные критерии для мониторинга назначаются в соответствии с типизацией либо принимаются нормативно. Проведение мониторинга и оценка изменения геологической среды по типам ИГУ не позволяют достоверно оценивать напряженно-деформированное состояние трубопровода, о фактических значениях которого можно судить только по результатам внутритрубой диагностики.

Принятая сотрудниками АО «ТомскНИПИнефть» концепция комплексного подхода к расчетам подземных трубопроводов в криолитозоне, включающая в себя выполнение теплотехнических расчетов всех участков трассы с ММГ с последующим проведением прочностных расчетов всего трубопровода, позволяет детально прогнозировать изменения основания трубопровода, выявлять максимальные расчетные деформации основания и изменения температурных полей во времени, при

которых будет удовлетворено условие прочности и устойчивости трубопровода [16].

Целью работы является определение контролируемых параметров для геотехнического мониторинга подземных трубопроводов в криолитозоне на этапе эксплуатации на основе применения комплексной методики расчета подземных трубопроводов, а также формирование требований к системе пунктов получения информации.

Методика исследования

Исследование проведено в 2022–2023 гг. в АО «ТомскНИПИнефть» и включало в себя:

- 1) анализ нормативной документации по подземным трубопроводам в Российской Федерации для определения требований по мониторингу;
- 2) оценку применимости методов проведения геотехнического мониторинга для подземного трубопровода;
- 3) детальный анализ комплексной методики расчетов подземных трубопроводов и получаемых результатов для обоснования их применения при геотехническом мониторинге;
- 4) разработку и обоснование перечня основных контролируемых параметров при проведении мониторинга подземных трубопроводов.

Состояние нормативно-технической документации по геотехническому мониторингу подземных трубопроводов в криолитозоне

Для проведения анализа состояния нормативной базы была сделана подборка основных федеральных нормативно-технических документов (НТД) – сводов правил и государственных стандартов по проектированию и эксплуатации подземных трубопроводов в ММГ (табл. 1).

Основные требования к проведению геотехнического мониторинга в зоне распространения ММГ описываются СП 25.13330.2020. Необходимость проведения ГТМ для подземных трубопроводов обоснована в пунктах 15.3 СП 25.13330.2020, пункте 8.7.2 СП 305.1325800.2017 и пункте 11.46 СП 410.1325800.2018. Таблица М.1 СП 25.13330.2020 определяет основные контролируемые параметры при ГТМ – температура грунта, уровень подземных вод, деформация, температура охлаждающих устройств. Конструктивно устройства для наблюдения за указанными параметрами не зависят от типа сооружения и аналогичны как для площадных сооружений, так и для подземного трубопровода.

Область применения СП 497.1325800.2020 не распространяется на линейные объекты, СП 22.13330.2016 не распространяется на проектирование сооружений на ММГ, а СП 305.1325800.2017 не распространяется на мониторинг магистральных трубопроводов.

Таблица 1. Перечень нормативно-технической документации для подземных трубопроводов в РФ

Table 1. List of regulatory and technical documentation for underground pipelines in the Russian Federation

Область применения Application area	Нормативная документация Normative documents	Область нормирования Normalization area
Проектирование оснований и фундаментов сооружений в криолитозоне Design of grounds and foundations facilities in cryolithozone	СП 25.13330.2020 «Основания и фундаменты на вечномерзлых грунтах. Актуализированная редакция СНиП 2.02.04-88 (с Изменениями № 1, 2, 3)» Set of rules 25.13330.2020 "Soil bases and foundations on permafrost soils"	Общие принципы проектирования сооружений на ММГ; Выбор принципа проектирования на ММГ General principles for the design of structures on permafrost; Choice of design principle on permafrost
Проектирование подземных трубопроводов Design of underground pipelines	СП 36.13330.2012 «Магистральные трубопроводы. Актуализированная редакция СНиП 2.05.06-85* (с Изменениями № 1, 2)» Set of rules 36.13330.2012 "Trunk pipelines"	Основные требования при проектировании магистральных трубопроводов: конструктивные требования, требования к трассе, требования при разных видах прокладки и другие Basic requirements for the design of main pipelines: design requirements, requirements for the track, requirements for different types of laying, and others.
	СП 86.13330.2014 «Магистральные трубопроводы» Set of rules 86.13330.2014 "Main (Trunk) pipelines"	Правила производства строительных работ при укладке трубопроводов Rules for production of construction work when laying pipelines
	СП 284.1325800.2016 «Трубопроводы промышленные для нефти и газа. Правила проектирования и производства работ» Set of rules 284.1325800.2016 "Field pipelines for oil and gas. Rules for the design and production of works"	Основные требования при проектировании промышленных трубопроводов Basic requirements for the design of field pipelines
	СП 410.1325800.2018 «Трубопроводы магистральные и промышленные для нефти и газа. Строительство в условиях вечной мерзлоты и контроль выполнения работ» Set of rules 410.1325800.2018 "Main and field pipelines for oil and gas. Construction in permafrost conditions and control of works"	Правила производства строительных работ при укладке трубопроводов в условиях распространения многолетнемерзлых грунтов Rules for the production of construction work when laying pipelines in the conditions of the spread of permafrost soils
	ГОСТ 34737-2021 «Магистральный трубопроводный транспорт нефти и нефтепродуктов. Перекачивающие станции. Проектирование» State standart 34737-2021 "Trunk pipeline transport of oil and oil products. Pumping stations. Design"	Основные требования при проектировании магистральных трубопроводов и перекачивающих станций Basic requirements for the design of main pipelines and pumping stations
Геотехнический мониторинг зданий и сооружений в период строительства и эксплуатации Geotechnical monitoring of buildings and structures during construction and operation	СП 497.1325800.2020 «Основания и фундаменты зданий и сооружений на многолетнемерзлых грунтах. Правила эксплуатации» Set of rules 497.1325800.2020 "Soil bases and foundations of buildings and structures on permafrost soils. Operating rules"	Указания по проведению геотехнического мониторинга при строительстве и эксплуатации зданий и сооружений, в том числе подземных Guidelines for conducting geotechnical monitoring during construction and operation of buildings and structures, including underground ones
	СП 305.1325800.2017 «Здания и сооружения. Правила проведения геотехнического мониторинга при строительстве» Set of rules 305.1325800.2017 "Buildings and structures. The rules of geotechnical monitoring under construction"	
	СП 22.13330.2016 «Основания зданий и сооружений. Актуализированная редакция СНиП 2.02.01-83» Set of rules 22.13330.2016 "Soil bases of buildings and structures"	Основные требования к основаниям зданий и сооружений, основные требования к геотехническому мониторингу, предельные деформации оснований фундаментов Basic requirements for the foundations of buildings and structures, basic requirements for geotechnical monitoring, limiting deformations of foundations

Перечень НТД для проектирования трубопроводов достаточно обширен и разделен в основном по типам трубопроводов. В каждом из нормативных документов табл. 1 содержатся отдельные требования по необходимости мониторинга ММГ и состояния трубопровода, но без определения объема и

состава работ, перечня элементов сети ГТМ и иных требований, за исключением СП 410.1325800.2018, который содержит информацию о необходимости «установки маркировочных стоек-реперов для оценки просадки трубопровода».

Для зданий и сооружений с наличием фундаментов предельное значение контролируемых параметров устанавливает проектная организация в соответствии с требованиями НТД: для температур грунтов – расчетный температурный режим в зоне устройства фундамента по теплотехническому прогнозу, для деформаций – предельные деформации основания фундаментов в соответствии с приложением Г СП 22.13330.2016. Для подземных трубопроводов предельные значения не определены нормативно и должны быть получены расчетным способом, о чем гласит пункт 8.5.4 ГОСТ 34737-2021 и пункт 5.4.1 СП 305.1325800.2017, при этом отсутствует перечень допускаемых методов и требования, предъявляемые к методам, результатам расчетов и их точности. Таким образом, все расчетные методы, определяющие механику взаимодействия трубы и вмещающего грунта только в определенных сечениях, либо с типизированием геологических условий, являются допустимыми с точки зрения требований федеральных норм, но, по мнению авторов, не являются релевантными для всей протяженности трассы линейного сооружения по причине несоответствия точности результатов и сложности геотехнической системы «ММГ – подземный трубопровод».

Резюмируя, можно выделить две основные проблемы современного состояния нормативной документации по геотехническому мониторингу подземных трубопроводов:

- отсутствие требований по методам определения и точности предельных значений контролируемых параметров для подземных трубопроводов в криолитозоне;
- отсутствие требований по составу, объему, типовым конструкциям, расположению элементов сети ГТМ и применяемым методам измерения контролируемых параметров для подземных линейных сооружений в ММГ.

В качестве решения выявленных проблем авторами предлагается к применению комплексная методика расчета подземного трубопровода в ММГ, основные черты которой предложены в [16].

Комплексная методика расчета подземного трубопровода и ее применение для целей геотехнического мониторинга

Подземный трубопровод располагается в разнообразных геологических и геокриологических условиях: сменяющиеся типы распространения ММГ по трассе, от сплошного до редкоостровного распространения ММГ, наличие перелетков, сквозных и несквозных таликов, разнообразная литология, широкие диапазоны температур ММГ – от температур, близких к температурам фазовых переходов, до температур перехода в твердомерзлое

состояние – все перечисленные условия можно встретить на инженерно-геологическом профиле одного трубопровода. Транспортирование углеводородов на протяженные расстояния должно производиться при соответствии требованиям к поддержанию и изменению температур продукта. Смена технологических режимов и изменение объемов перекачки приводят к наличию диапазона температурных режимов. Изменяющийся ландшафт и рельеф поверхности, изменение высотных отметок поверхности, водные и иные преграды приводят к смене положений трубопровода в грунте, применению отводов, компенсаторов, балластировки и иных элементов разной номенклатуры.

Все вышеперечисленное имеет непосредственное взаимное воздействие в геотехнической системе «ММГ – подземный трубопровод» и должно быть учтено при прогнозировании изменений системы. Таким образом, типизирование геологических условий и применение двумерного расчета в поперечном сечении одного типа ИГУ не учитывают всего диапазона возможных сочетаний геологических, геокриологических и технических условий прокладки в системе.

Комплексная методика, основанная на итерационном тепломеханическом расчете всей протяженности трассы подземного трубопровода, применяется сотрудниками АО «ТомскНИПИнефть» в своих проектах с 2020 г. Методика заключается в объединении теплотехнического и прочностного расчетов, проведении анализа их результатов и итерационного подбора экономически эффективных защитных мероприятий, как основания трубопровода, так и самого трубопровода, по определенному алгоритму.

Основные положения методики заключаются в следующем:

1. Расчеты теплового режима грунтового основания и расчеты на прочность и устойчивость трубопровода должны проводиться численными методами в специализированном программном обеспечении.
2. Для подземных трубопроводов, по трассе которых были вскрыты ММГ, должны быть рассчитаны тепловые режимы и изменение напряженно-деформированного состояния (НДС) полностью по всей длине трассы, а не для отдельных типовых участков.
3. При проведении расчетов должны быть учтены условия, наиболее близкие к параметрам эксплуатации трубопровода, с восстановлением инженерно-геологических профилей с учетом положений границ ММГ, изменения температурного режима продукта.

Основные этапы проведения расчетов подземных трубопроводов отражены в блок-схеме (рис. 1).

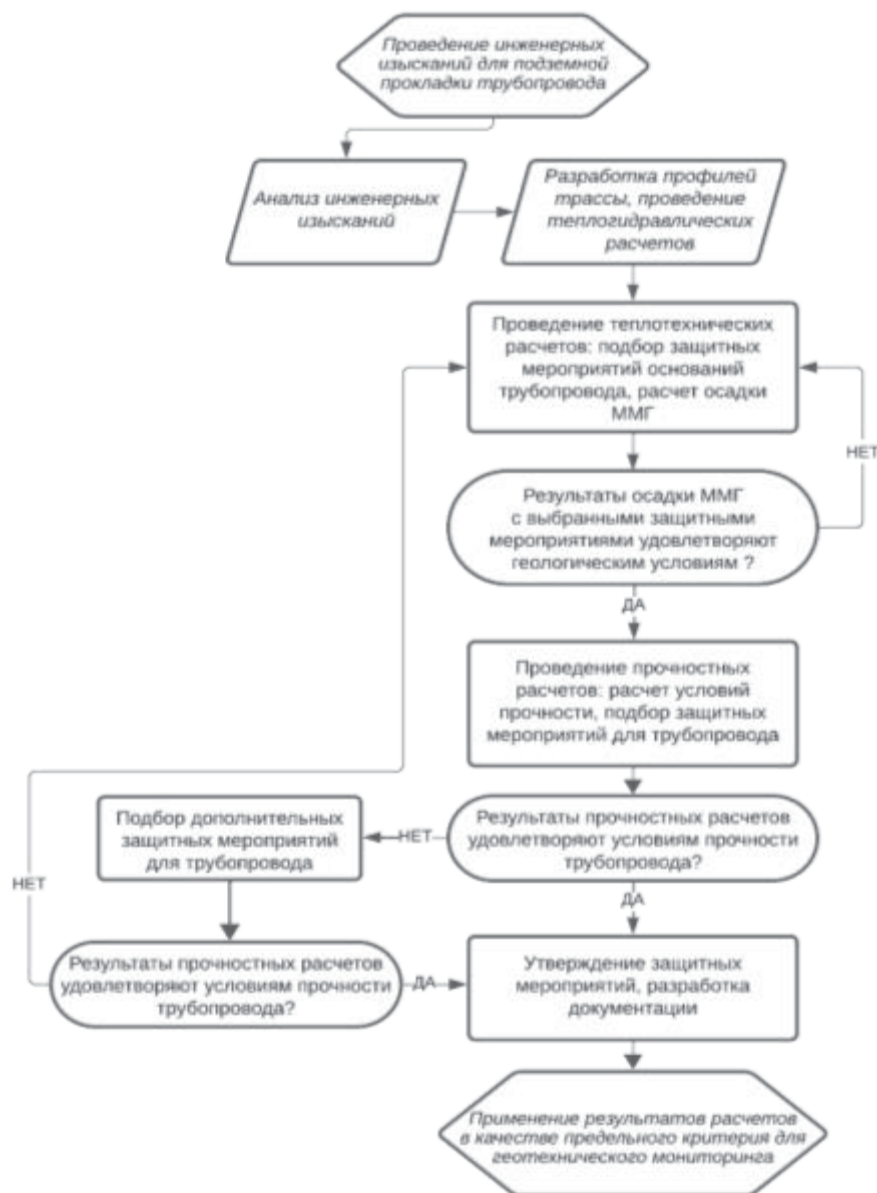


Рис. 1. Блок-схема применения комплексной методики расчета подземного трубопровода для нужд геотехнического мониторинга

Fig. 1. Flowchart of application of an integrated methodology for calculating an underground pipeline for the needs of geotechnical monitoring

К изысканиям для подземной прокладки трубопровода должны предъявляться особые требования, так как количество и объем исходных данных для расчетов является важным для корректности прогнозирования и результатов расчетов [17].

После того как проведены изыскания в достаточном объеме, специалистами трубопроводного транспорта разрабатывается профиль трассы, формируется вертикальная планировка прокладки трубопровода, при необходимости намечаются пикеты срезки или досыпки грунта, обозначаются места переходов через преграды. Также проводится комплексный гидравлический расчет для группы объектов или отдельного трубопровода, при котором

подбираются параметры трубопровода – определяется диаметр трубопровода и толщина стенок, оцениваются параметры давления, пропускной способности, определяется температурный режим перекачки продукта и падение температуры флюидов по трассе трубопровода при неизотермическом движении жидкости. Для тепловых расчетов грунтов основания наиболее значимым результатом гидравлического расчета является график падения температуры флюида от протяженности трассы в течение всего периода эксплуатации. Современное программное обеспечение позволяет детализировать изменение температуры продукта не только по протяженности, но и во времени, что позволяет

учесть разное тепловое воздействие от трубопровода на грунты основания в любой точке трассы за исследуемый прогнозный период. На основании результатов гидравлического расчета определяется необходимость в тепловой изоляции для сохранения необходимого температурного режима углеводородов при транспортировании. Учет неизотермического движения жидкости в трубопроводе обязателен при длинах трубопровода от нескольких километров, а также при широком диапазоне температур, как по длине трассы, так и по годам эксплуатации, поскольку температура продукта является основным техногенным тепловым воздействием на вмещающие многолетнемерзлые грунты.

Сформированный профиль трассы, гидравлические расчеты, совместно с результатами инженерных изысканий, являются исходными данными для проведения начальной итерации теплотехнических расчетов. В специализированном программном обеспечении для всех участков трассы, находящихся в ММГ, создается трехмерная расчетная модель, в которой воссоздается профиль трассы с его лито-

логическим строением, моделируется температурное поле по исследованным термометрическим изысканиям, обозначается местоположение фронта мерзлоты, выделяются немерзлые грунты.

Трубопровод моделируется с изменением пространственного положения в грунте, в соответствии с профилем трассы, с динамическим изменением температуры флюида в трубопроводе по длине трассы и по времени эксплуатации.

Цель первой итерации расчета – рассчитать изменение температурных полей и спрогнозировать оттаивание ММГ с первоначальными техническими мероприятиями – только с учетом мероприятий, заложенных по результатам теплогидравлического расчета или задания на проектирование.

Поскольку при теплотехнических расчетах рассматривается весь массив ММГ, то и протаивание ММГ можно просчитать для всей длины трубопровода. Результатом теплотехнического расчета является прогнозируемый профиль осадки трубопровода – график максимальной осадки ММГ за весь период эксплуатации по длине расчетного участка (рис. 2, а).

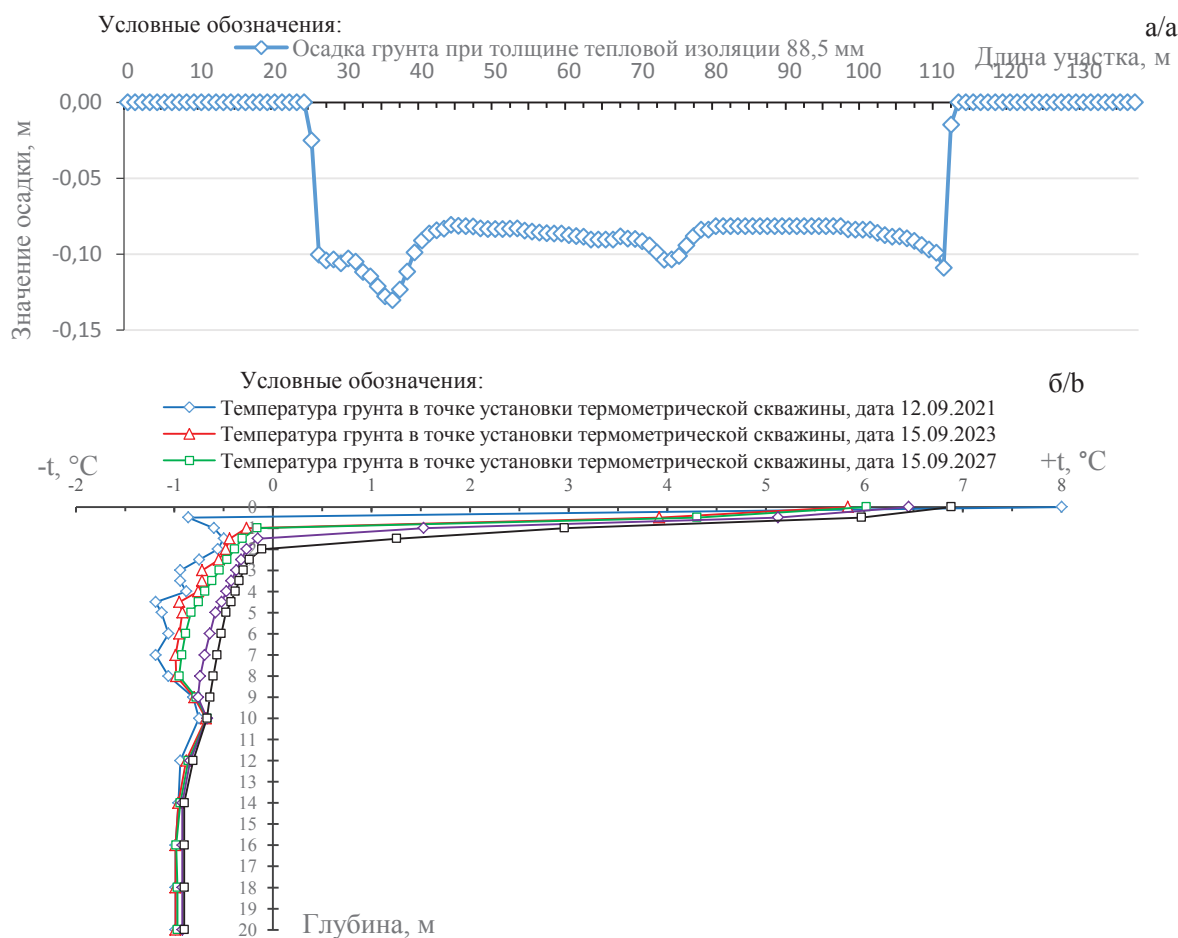


Рис. 2. Результаты теплотехнического расчета: а) профиль осадки расчетной модели длиной 135 м; б) прогнозные температуры грунта в термометрической скважине по трассе трубопровода

Fig. 2. Results of thermal engineering calculations: а) settlement profile of the design model with a length of 135 m; б) predicted ground temperatures in a thermometric well along the pipeline route

Поскольку для подземных трубопроводов отсутствуют нормативные ограничения по осадке грунтов основания, при проведении первоначальных теплотехнических расчетов требуется исключать высокие значения просадки грунтов в коридоре трассе трубопровода для недопущения значительного понижения отметок естественного рельефа. Термопросадка в зоне прокладки трубопровода с образованием ложбины вдоль оси трубы во время эксплуатации может привести к развитию экзогенных геологических процессов, процессов обводнения и заболачивания, стока поверхностных вод в зону траншеи трубопровода с понижением высотной отметки рельефа, развитию процессов пучения и ускорения процессов деградации ММГ. В зависимости от инженерно-геологического строения и характеристик грунтов приповерхностного слоя требуется ограничивать значение максимальной осадки грунтов, которое можно нивелировать при помощи защитных мероприятий по отведению поверхностных вод от траншеи – формированию кюветов у подошвы откоса, надтраншейного валика, высота которого определяется с учетом осадки.

После анализа результатов первой итерации теплотехнического расчета при высоких значениях осадки производится дополнительный теплотехнический расчет с подбором защитных мероприятий по уменьшению оттаивания – рассматривается увеличение тепловой изоляции трубопровода и/или реализация тепловой изоляции котлована, проведение замены грунта на непучинистые грунты и иные мероприятия. Таким образом, цикл теплотехнических расчетов продолжается до удовлетворения условий по исключению высоких значений осадок и возможного развития опасных геологических процессов (в блок-схеме данные условия названы «геологическими»).

В результате формируется окончательный профиль осадки ММГ при оттаивании, который используется в качестве исходных данных для задания дополнительных условий нагрузки на трубопровод при проведении следующего этапа – прочностного расчета.

Прочностной расчет проводится в специализированном программном обеспечении на всю длину трубопровода, как в ММГ, так и в немерзлых грунтах. В прочностных расчетах учитываются все пространственные изменения трубопровода, применение балластировки, тип вмещающего грунта, характеристики продукта и трубы и другие параметры [16]. При неудовлетворении результатов прочностных условий подбираются защитные мероприятия к трубопроводу – от замены отводов и изменения радиусов изгиба до увеличения класса прочности стали. При повторном неудовлетворении прочностных условий отмечаются пикеты трубы с

превышением напряжений и направляются в качестве исходных данных на повторную итерацию теплотехнического расчета для подбора и применения дополнительных мероприятий основания на конкретном участке трассы, далее – повторный прочностной расчет. При удовлетворении условий прочности трубы защитные мероприятия основания трубопровода и тела трубопровода утверждаются как окончательные, на основании данных результатов разрабатывается рабочая документация по трубопроводам.

По нашему мнению, принятые проектные решения по конструкции трубопровода служат базой для проектирования сети ГТМ для его безопасной эксплуатации.

Для разработки рабочей документации по геотехническому мониторингу подземного трубопровода требуется не только применение специальных конструкций деформационных марок, но и наличие предельного критерия по деформациям, который может быть получен только расчетным путем, так как нормативное значение отсутствует, а предел должен быть динамическим, отражая изменчивость системы по трассе. Именно эту задачу и решает комплексный подход к проектированию объекта – профиль осадки трубопровода характеризует максимальную осадку ММГ при оттаивании в течение периода эксплуатации с высокой плановой и высотной точностью, при которой будут удовлетворены условия прочности, в связи с чем обеспечивается безопасная эксплуатация объекта.

Таким образом, профиль осадки обоснованно является расчетным предельным критерием по деформациям, за превышением которого и должен производиться контроль, что полностью отвечает требованиям нормативной документации.

Комплексный расчет позволяет получить прогнозные расчетные значения температур ММГ, а также значения перемещений кровли ММГ. В теплотехнических расчетах моделируется весь геологический массив по трассе, что позволяет формировать графики прогнозного изменения температур грунтов в любой точке трассы, который может отслеживаться во время эксплуатации в термометрических скважинах (ТС), установленных по трассе трубопровода с проектным шагом (рис. 2, б).

Применяемые методы и конструкции для измерения деформаций подземного трубопровода

Поскольку нормативная документация по геотехническому мониторингу не оговаривает конкретных методов и конструкций элементов сети ГТМ по параметру деформаций трубопровода, рассмотрим уже применяемые методы и конструкции для измерения деформаций подземного трубопро-

вода. Классическим методом измерения деформаций или вертикальных перемещений является геометрическое нивелирование. Для него применяются конструкции, именуемые реперной маркой, или деформационной маркой, для подземных трубопроводов.

В конструкцию марки входит металлический хомут для крепления к трубопроводу с тепловой изоляцией. К конструкции хомута крепится стойка деформационной марки. Основная проблема данной конструкции – отсутствие устойчивого планового и высотного положения оголовка марки [18]. Высотное положение заглубленного трубопровода в грунте может достигать нескольких метров, высота надземной части также может достигать 1–1,5 м, таким образом стойка за счет общей длины может терять жесткость и собственное устойчивое положение. Также нельзя пренебрегать и иными процессами, возникающими в грунтах, – сmerzание стойки с грунтом, пучение грунта, смещение грунтов, температурное линейное расширение трубопровода, приводящее к излому заземленной грунтом марки. Однако, несмотря на все перечисленные минусы, марка для геодезических методов измерения деформаций позволяет отслеживать вертикальное перемещение трубопровода при оттаивании или пучении ММГ в основании, конструкция может изменяться под различные требования эксплуатирующих служб, для измерения деформаций не требуется дополнительного оборудования, кроме геодезического. При частом шаге установки марок по трассе трубы и совместном анализе с результатами внутритрубной диагностики могут достигаться удовлетворительные результаты по определению планово-высотного положения подземного трубопровода.

Также стоит отметить разработку автоматизированной системы геотехнического мониторинга подземного трубопровода, запатентованной сотрудниками ПАО «Транснефть» [19]. Устройство автоматизированного геотехнического мониторинга трубопровода обеспечивает получение данных температуры окружающего воздуха в районе размещения марки, температуры по периметру наружной поверхности трубопровода или теплоизоляции на границе с грунтом, пространственного положения подземного трубопровода при помощи установленной деформационной марки, а также возможность использования дистанционного метода – воздушного лазерного сканирования (ВЛС) с использованием пластины-отражателя. Положительными сторонами применения данного решения является получение температурного распределения в основании трубопровода в автоматизированном режиме, возможность применения более быстрых и современных методов измерений по перемещению

трубопровода в пространстве. Несмотря на это, минусом является сложность конструкции системы, приводящая к общему удорожанию проекта и ограничению ее применения на трубопроводах повышенного уровня ответственности, магистральных трубопроводах.

Деформационные марки для подземных трубопроводов имеют существенные минусы – по ним можно судить только о локальном изменении пространственного положения трубопровода в точке установки марки, результаты мониторинга дискретны во времени, нормативной периодичности измерений деформаций может быть недостаточно для отслеживания изменений положения трубопровода. При этом количество марок должно обеспечивать получение данных по вертикальным перемещениям не только самых опасных участков трассы, но и всей протяженности трассы, для возможности заключения о безопасном состоянии трубопровода, что приводит к увеличению объема работ и стоимости мониторинга.

Для того чтобы непрерывно измерять деформации в трубопроводе по всей его протяженности, применяются волоконно-оптические системы, состоящие из набора распределенных датчиков (сенсоров) и анализатора распределенных датчиков [20–24]. Данные системы в качестве датчиков используют само волокно, за счет чего измерение температур и деформаций производится по всей длине трубопровода, при этом данные сенсоры имеют широкий диапазон рабочих температур, они устойчивы к химическим и механическим воздействиям, не требуют обслуживания (при отсутствии дефектов), а также дополнительного электропитания. Принцип действия распределенных волоконно-оптических сенсоров основан на эффекте рассеивания Мандельштама–Бриллюэна, при котором сдвиг частоты отраженного оптического сигнала зависит от температуры и деформации. Оптическое волокно размещено в распределенном датчике деформации таким образом, чтобы максимально точно передать деформацию объекта мониторинга на волокно, не допуская его разрушения в широком диапазоне деформаций. Для разного типа задач сенсоры температуры и деформации могут применяться как совместно, так и отдельно. Важным условием для определения перемещения трубопровода в пространстве является размещение датчиков по трем направлениям от оси трубопровода [25]. Сенсоры крепятся к трубопроводу при помощи металлических хомутов, пластиковых стяжек, либо при помощи иной обмотки с определенным расчетным шагом, обеспечивая плотное прилегание сенсоров к телу трубопровода. Преимущества системы состоят в непрерывности получения данных, высокой точности определения деформаций по всей

длине трассы, исключении человеческого фактора при измерениях деформаций, уменьшении трудозатрат на проведение мониторинга. Тем не менее недостатками системы являются ее крайне высокая стоимость, длительный процесс пусконаладки и калибровки сенсоров, сложность интерпретации напряжений, полученных от сенсора в физическое перемещение объекта, необходимость в специализированном программном обеспечении для анализа и хранения информации по мониторингу. Также система является уязвимой с точки зрения ремонтопригодности – при наличии разрыва волокна, процесс мониторинга невозможен до момента ремонта волокна, для которого потребуются повторные земляные работы, восстановление линии оптоволокна и повторной пусконаладки системы.

Процесс мониторинга заключается в сравнении фактической и предельной расчетной деформации трубопровода. Поскольку результатом комплексной методики проведения расчетов подземных трубопроводов является максимальная осадка ММГ при оттаивании за период эксплуатации по всей трассе трубопровода, являющаяся расчетной предельной деформацией геотехнической системы «ММГ–трубопровод», любой из перечисленных методов проведения геотехнического мониторинга подземного трубопровода совместим с изложенной комплексной методикой.

Обоснование критериев для назначения состава, объема сети и расположения элементов сети ГТМ для подземных линейных сооружений в ММГ

Геотехническая система «ММГ – подземный трубопровод» во время эксплуатации имеет внутреннее взаимодействие: функционирование трубопровода приводит к изменению всех компонент геологической среды, и наоборот, изменение среды имеет воздействие на тело трубопровода, поэтому проведение натурных наблюдений требуется для всех основных параметров системы – температура многолетнемерзлого грунта, уровень подземных вод, деформация ММГ, высота и плотность снежного покрова, температура охлаждающих устройств, целостность и контроль НДС трубопровода.

Для решения проблемы отсутствия требований НТД по составу, объему и расположению элементов сети ГТМ для подземных трубопроводов авторами было проведено исследование требований к видам наблюдений при мониторинге, проанализированы результаты собственных расчетов подземных трубопроводов по комплексной методике, публикации по мониторингу подземных трубопроводов и сформированы предложения по назначению контролируемых параметров в продолжение

таблицы М.1 СП 25.13330.2020 (табл. 2) с приведением краткого обоснования в примечании таблицы.

Температура грунта. Расстановка термометрических скважин нормативно не ограничена, поэтому критерием для подбора объема сети термометрических скважин является возможность отслеживать критичные температурные изменения по трассе, при этом шаг конструкций должен быть экономически целесообразен. Это приводит к необходимости расстановки ТС с определенным шагом и дополнительным сгущением сети на наиболее «опасных» пикетах трассы с наибольшей вероятностью отклонения от проектных температурных значений – в понижениях рельефа, на участках вблизи водных переходов, на пересечениях с иными трубопроводами, изменениях типа распространения ММГ, вблизи с фронтом мерзлоты.

Поскольку на данный момент требования норм для геологических изысканий являются достаточными для проведения теплотехнических расчетов трассы подземного трубопровода и прогнозирования изменений, на основании которых принимаются технические решения и назначаются защитные мероприятия, обоснованным является применение шага геологических выработок для подземных трубопроводов для целей натурных наблюдений. Шаг по сгущению сети также принят в соответствии с шагом по инженерно-геологическим изысканиям для водных переходов.

Уровень подземных вод. Стационарные наблюдения за гидрогеологическим режимом необходимо проводить в случаях, когда подземные воды распространены или могут образовываться в зоне взаимодействия эксплуатируемого объекта с ММГ, прогнозируется процесс затопления, а также, если подземные воды могут влиять на изменение свойств грунта и интенсивность развития опасных геологических процессов, таких, как термокарст или морозное пучение. Количество элементов сети, периодичность и продолжительность наблюдений должны быть обоснованы при разработке программы мониторинга с учетом сложившихся природных условий. Продолжительность наблюдений должна составлять не менее одного гидрологического года или периода проявления процесса, периодичность наблюдений должна гарантировать регистрацию максимальных и минимальных значений изменений компонентов геологической среды за период наблюдений.

Для I принципа использования ММГ с сохранением мерзлого состояния на период эксплуатации применение гидрогеологических скважин нецелесообразно. Шаг в 1–2 км для II принципа использования ММГ для установки гидрогеологического режима при оттаивании ММГ обоснован наличием малоизменяемого температурного режима продук-

та в трубопроводе в диапазоне шага гидрогеологических скважин. При этом основное решение по выбору шага и установке одиночных наблюдательных скважин должно приниматься и описываться в программе мониторинга с учетом конкретных условий проекта трубопровода и анализа его гидрологических условий.

Температура охлаждающих устройств. При наличии сезоннодействующих или постоянно действующих охлаждающих устройств, применяемых при I принципе использования ММГ, требуется проверять работоспособность всех устройств при помощи тепловизионной съемки надземной части термостабилизатора, при помощи пирометра или визуально по наличию конденсата на оребрении.

Высота и плотность снежного покрова. Снежный покров является важным параметром, изменяющим естественный приток тепла и холода от атмосферы в грунт. Для проведения уточняющих или поверочных теплотехнических расчетов должно учитываться фактическое значение данных параметров, для чего требуется их наблюдение совместно с термометрическими наблюдениями для наилучшей взаимосвязанности в прогнозе.

Деформация. Для определения деформаций подземного трубопровода авторами предложено внесение двух наиболее распространенных методов измерения – при помощи геодезической марки и с применением волоконно-оптических систем.

По причине экономической целесообразности и необходимости оптимизации стоимости геотехнического мониторинга максимальный шаг деформационной марки принят в соответствии с шагом термометрических скважин – 100 м. Это позволит иметь минимальную информацию о пространственном положении подземного трубопровода с учетом изменения геокриологических условий на пикете с совместным измерением температур, высоты и плотности снежного покрова, сравнивать полученные результаты с прогнозными значениями и видеть динамику изменения многолетнемерзлых грунтов и положения трубы, соответственно. Однако для получения полноценной информации о планово-высотном положении трубопровода требуется сгущение шага марок по трубопроводу. Минимальный диапазон шага в 10–30 м обосновывается локальностью изменений геологической среды и необходимостью отслеживания деформаций в данном диапазоне.

На взгляд авторов, обоснование количества элементов и уплотнения наблюдательной сети должно основываться на расчетных значениях хотя бы одного из следующих условий:

1. Профиль осадки и относительная разница осадок. При применении комплексной методики расчета подземного трубопровода проектиров-

щику фактически доступны номера пикетов и протяженность участков со значениями осадок ММГ, из которых можно выделить участки: с максимальными осадками, с относительной небольшими осадками и с отсутствием осадок ММГ, анализ которых и позволит спроектировать оптимальную сеть деформационных марок.

2. Жесткость трубопровода при рассмотрении трубопровода в балочной интерпретации. При рассмотрении трубопровода в виде балки можно расчетным способом определить пролет между опорами, при котором теряется прямолинейность трубопровода и возникает прогиб. Расстояние пролета между опорами допускается принять в качестве минимального шага марок, обеспечивающего прямолинейность трубопровода между марками, что позволит получать действительную информацию о положении трубопровода в пространстве. Однако при небольших диаметрах и толщинах трубопровода данный метод может быть неприменим по причине небольшой длины пролета между опорами.

3. Учет трубопроводных элементов в качестве точек изменения системы. Любые элементы в виде отводов различной номенклатуры, плановые и высотные углы поворота трубопровода, компенсаторы, фитинги являются наиболее опасными точками, в которых могут возникать изменения положения трубопровода. В данных точках предлагается сгущать сеть геодезических марок, а на остальных прямолинейных участках трассы применять типовой шаг.

4. Увеличение объема сети при уменьшении класса точности. Поскольку требований по предельным деформациям к подземному трубопроводу нормативной документацией не предъявляется, при наличии обоснования точности измерений геодезическими методами предлагается понижать класс точности нивелирования для уменьшения общей стоимости измерений, при этом позволяя увеличить количество геодезических марок – точек измерения деформации.

При применении волоконно-оптических систем конкретные требования к сети: протяженность линий, точки выхода кабелей на поверхность для подключения анализаторов, общее количество точек выхода, и иные дополнительные требования должны прорабатываться проектировщиком в рамках конкретного объекта и указываться в программе мониторинга.

Состояние трубопровода и планово-высотное положение. Внутритрунная диагностика (ВТД) – метод неразрушающего контроля, являющийся самым информативным методом оценки состояния НДС трубопровода, его планово-высотного положения и вида, количества и местоположения де-

фектов. Данный вид диагностики должен быть учтен в качестве одного из способов проведения геотехнического мониторинга, поскольку по его результатам можно косвенно судить и об изменении геологической среды.

Стоит отметить, что ВТД, волоконно-оптические системы (ВОС) и геодезические методы

измерения деформаций имеют свои погрешности измерений и грубые ошибки, результаты ВТД должны проверяться и подтверждаться дополнительным методом измерения деформаций (или планово-высотного положения) и быть комплексным способом измерения деформаций и выявления планово-высотного положения трубопровода [26].

Таблица 2. Основные контролируемые параметры при геотехническом мониторинге подземных трубопроводов
Table 2. The main controlled parameters in geotechnical monitoring of underground pipelines

Контролируемый параметр Controlled parameter	Устройство для наблюдения за контролируемым параметром Device for monitoring the controlled parameter	Параметры устройств контроля Monitoring device parameters	Принципы использования многолетнемерзлых грунтов в качестве основания сооружений Principles of using permafrost soils as the foundation of structures	
			I принцип I principle	II принцип с допущением оттаивания грунтов в период эксплуатации сооружения ¹⁾ II principle with the assumption of soil thawing during the operation of the structure ¹⁾
Температура грунта Ground temperature	Термометрическая скважина Thermometric well	Количество Quantity	С шагом 100 м In steps of 100 m	С шагом 100 м, с уменьшением шага до 30–50 м на участках с изменением геокриологической обстановки ²⁾ In increments of 100 m, with a decrease in step to 30–50 m in areas with changes in geocryological conditions ²⁾
Температура грунта Ground temperature	Термометрическая скважина Thermometric well	Расположение Location	На расстоянии 1,0–1,5 м от оси трубопровода At a distance of 1.0–1.5 m from the axis of the pipeline	
		Глубина заложения Laying depth	Не менее 10 м At least 10 m	На 2 м ниже прогнозной глубины оттаивания ММГ, но не менее 10 м 2 m below the predicted depth of permafrost thawing, but not less than 10 m
Уровень подземных вод Groundwater level	Гидрогеологическая скважина Hydrogeological well	Количество Quantity	Допускается не устраивать It is allowed not to arrange	С шагом 1000–2000 м ³⁾ In increments of 1000–2000 m ³⁾
		Расположение Location	–	На расстоянии 1,0–1,5 м от оси трубопровода, на расстоянии 1 м от термометрической скважины At a distance of 1.0–1.5 m from the axis of the pipeline, at a distance of 1 m from the thermometric well
		Глубина заложения Laying depth	Не менее 10 м At least 10 m	
Температура охлаждающих устройств Cooling device temperature	Конденсатор охлаждающих устройств Cooling condenser	Количество Quantity	100 % охлаждающих устройств 100% of cooling devices	–
Высота и плотность снежного покрова Snow depth and density	Снегомерная рейка (снегомерный щуп) Snow gauge	Количество Quantity	Равное количеству термометрических скважин ⁴⁾ Equal to the number of thermometric wells ⁴⁾	
		Расположение Location	На расстоянии не более 1,0 м от оси трубопровода At a distance of no more than 1.0 m from the axis of the pipeline	
Деформация Deformation	Марка для подземного трубопровода Mark for underground pipeline	Количество Quantity	С шагом 50–100 м с уменьшением шага до 10–30 м на участках с изменением условий залегания ⁵⁾ In increments of 50–100 m with a decrease in step to 10–30 m in areas with changing conditions ⁵⁾	
	Волоконно-оптическая система Fiber optic system	Расположение Location	Датчик температуры и датчик деформации в трех направлениях (по боковым образующим трубопровода по горизонтали, на верхней образующей по вертикали) вдоль тела трубопровода Temperature sensor and strain sensor in three directions (along the side generatrices of the pipeline horizontally, on the upper generatrix vertically) along the body of the pipeline	
Состояние трубопровода и планово-высотное положение Pipeline condition and planned altitude position	Средства внутритрубно-диагностики и дефектоскопии In-line diagnostics and flaw detection tools	Периодичность Periodicity	Проведение внутритрубно-диагностики не менее 1 раз в 5 лет ⁶⁾ Carrying out in-line diagnostics at least once every 5 years ⁶⁾	

Примечания/Notes

- 1) II принцип использования ММГ с предварительным оттаиванием не рассматривается по причине нецелесообразности метода для линейных сооружений/The second principle of using permafrost with pre-thawing is not considered due to the inappropriateness of the method for linear structures.
- 2) В соответствии с примечанием 1 к таблице 8.3 «СП 11-105-97 Инженерно-геологические изыскания для строительства. Часть IV. Правила производства работ в районах распространения многолетнемерзлых грунтов», шаг горных выработок для подземных трубопроводов, находящихся в сложных инженерно-геологических условиях, в которых производятся термометрические изыскания, назначается минимальным – 100 м. При изменении геокриологической обстановки по трассе трубопровода: наличие вертикального фронта ММГ (переход «немерзлый грунт – мерзлый грунт»), изменение глубины кровли залегания ММГ, наличие водных преград, требуется уменьшать количество термометрических скважин до шага не менее 30–50 м/In accordance with Note 1 to Table 8.3 "SP 11-105-97 Engineering and geological surveys for construction. Part IV. Rules for the performance of work in areas of permafrost distribution", the mine opening spacing for underground pipelines located in difficult engineering and geological conditions in which thermometric surveys are carried out is assigned a minimum of 100 m. When the geocryological situation along the pipeline route changes: the presence of a vertical permafrost front (transition "unfrozen soil – frozen soil"), a change in the depth of the permafrost roof, the presence of water barriers, it is necessary to reduce the number of thermometric wells to the increments of at least 30–50 meters.
- 3) При строительстве по принципу I при наличии в основании сооружений многолетнемерзлых грунтов сливающегося типа гидрогеологические скважины допускается не устраивать. При наличии в основании сооружений многолетнемерзлых грунтов нессливающегося типа, в зонах оттаивания ММГ сливающегося типа, на участках с наличием подземных вод, устраивать гидрогеологические скважины с шагом 1000–2000 м. При необходимости установления гидрогеологического режима в соответствии с ландшафтно-климатическими и топографическими условиями допускается устройство как одиночных скважин, так и устройство с иным шагом при дополнительном обосновании/When constructing according to principle I, if there are confluent permafrost soils at the base of the structures, hydrogeological wells may not be installed. If there are permafrost soils of the non-merging type at the base of the structures, in the thawing zones of the permafrost soils of the merging type, in areas with the presence of groundwater, hydrogeological wells with a step of 1000–2000 m are installed. If it is necessary to establish a hydrogeological regime in accordance with landscape, climatic and topographic conditions, installation of single wells or wells with a different step with additional justification is possible.
- 4) Высота и плотность снежного покрова являются параметрами, влияющими на тепловое состояние грунтов. Для поверочного теплотехнического расчета во время эксплуатации требуется фактическое значение высоты и плотности снежного покрова для сравнения прогнозного и фактического значения/Snow cover height and density are the parameters that influence the thermal state of soils. For calibration thermal calculations during operation, the actual value of the height and density of the snow cover is required to compare the predicted and actual values.
- 5) Геодезические марки устраиваются с расчетным шагом, исходя из условий 5.1–5.4, но не менее 100 м/Geodetic marks are arranged with a calculated step based on conditions 5.1–5.4, but not less than 100 m.
- 5.1 Расположение марок должно обеспечивать информацию о перемещении трубопровода в зонах с локальным проявлением пиковых прогнозных деформаций грунтового основания (профиля осадок) в сравнении со смежными участками/Location of the marks should provide information on the pipeline movement in areas with local manifestations of peak predicted deformations of the soil foundation (settlement profile) in comparison with adjacent areas;
- 5.2 Должна обеспечиваться прямолинейность участка трубопровода между марками за счет собственной жесткости трубопровода/The straightness of the pipeline section between grades must be ensured due to the pipeline own rigidity;
- 5.3 На участках изменений пространственного положения трубопровода, влияющих на параметры перемещения: наличие отводов, компенсаторов, участков изменения прокладки с подземной на надземную и другие, должно обеспечиваться получение информации о динамике перемещений трубопровода/In areas of changes in the spatial position of the pipeline that affect the movement parameters: the presence of bends, compensators, areas of change in laying from underground to above-ground and others, it must be possible to obtain information about the dynamics of pipeline movements;
- 5.4 Выбранный метод измерения деформаций, класс точности измерений должны быть экономически обоснованы в соответствии с уровнем ответственности подземного трубопровода, а также объемом сети геодезических марок/The chosen method for measuring deformations, the measurement accuracy class must be economically justified in accordance with the level of responsibility of the underground pipeline, as well as the volume of the network of geodetic marks.
- 6) При сложных инженерно-геокриологических условиях, повышенном уровне ответственности сооружения рекомендуется более частое проведение исследования состояния трубопровода для своевременного обнаружения критических деформаций состояния трубопровода, а также для корреляции результатов проведения мониторинга деформаций при помощи геодезических марок или волоконно-оптических систем и результатов ВТД /Under complex engineering and geocryological conditions, an increased level of responsibility of the structure, it is recommended to carry out more frequent studies of the pipeline condition for timely detection of critical deformations in the pipeline condition, as well as for correlating the results of monitoring deformations using geodetic marks or fiber-optic systems and the results of in-line diagnostics.

Выводы

1. Выявлено нормативное требование о необходимости проведения геотехнического мониторинга подземных трубопроводов, при этом условия проектирования сети геотехнического мониторинга и контролируемые параметры отсутствуют.
2. Контролируемый параметр по предельным деформациям подземного трубопровода допускается получать расчетным способом, в соответствии с требованиями ГОСТ 34737-2021 и СП 305.1325800.2017.

3. Комплексная методика расчетов подземных трубопроводов позволяет получать детальные прогнозируемые осадки трубопровода, при которых обеспечиваются прочностные условия трубопровода. Результаты теплотехнических расчетов – профиль осадки, может являться расчетным предельным значением по деформации трубопровода для целей проведения геотехнического мониторинга; прогнозные температурные поля позволяют контролировать конкретные расчетные температуры, изменение положения кровли в термометрических скважинах, расположенных по длине трассы подземного трубопровода.
4. Использование профилей осадки в качестве предельных параметров по деформациям и температурам не зависит от способа проведения мониторинга и конструктивных решений по сети геотехнического мониторинга.
5. Сформулированы и обоснованы основные контролируемые параметры при геотехническом мониторинге подземных трубопроводов: виды наблюдений, устройства, объем сети и расположение элементов сети геотехнического мониторинга.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Великоднев В.Я., Голубин С.И., Каленский В.С. Тепловое и механическое взаимодействие подземного газопровода с многолетнемерзлыми грунтами и методы его геотехнического мониторинга // Инженерные изыскания. – 2011. – № 9. – С. 54–60. EDN OWHJGB.
2. Опыт применения автоматизированных станций мониторинга на уникальных строительных объектах / В.В. Гурьев, В.В. Гранев, А.Н. Дмитриев, В.М. Дорофеев, Н.Г. Келасьев, Д.А. Лысов // Промышленное и гражданское строительство. – 2021. – № 12. – С. 6–14. DOI: 10.33622/0869-7019.2021.12.06-14.
3. Иваницкая Е.В. Опыт мониторинга уникального Трансальского нефтепровода // Наука и технологии трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2011. – № 1. – С. 96–101. EDN NTZUUR.
4. Марахтанов В.П., Топчиев А.Г. Технология геотехнического мониторинга магистральных газопроводов на территории криолитозоны Западной Сибири // Успехи современного естествознания. – 2016. – № 9. – С. 131–136. EDN WKYMXD.
5. Скапинцев А.Е. Геоэкологическое обоснование инженерной защиты и геотехнического мониторинга строительства трубопроводов в криолитозоне: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – М., 2013. – 20 с. EDN ZPBAKN.
6. Johnson E.R. Permafrost-related performance of the Trans-Alaska oil pipeline // Proc., 9th Int. Conf. on Permafrost. – Fairbanks, AK, USA, 2008. – P. 857–864.
7. Hearn G.J. Geomorphology in engineering geological mapping and modelling // Bulletin of Engineering Geology and the Environment. – 2019. – Vol. 78. – № 2. – P. 723–742. DOI: 10.1007/s10064-017-1166-5
8. Troncone A. Numerical analysis of a landslide in soils with a strained softening behavior // Geotechnique. – 2005. – Vol. 55. – № 8. – P. 585–596.
9. Ingebritsen S.E., Sanford W.E., Neuzil C.E. Groundwater in geologic processes. 2nd ed. – New York: Cambridge Univ. Press, 2006. – 536 p.
10. Lee S., Thalib J.A. Probabilistic landslide susceptibility and factor effect analysis // Environmental Geology. – 2005. – Vol. 47. – P. 982–990. DOI: 10.1007/s00254-005-1228-z
11. Sensitivity of rainstorm-triggered shallow mass movements on gully slopes to topographical factors on the Chinese Loess Plateau / W.-Z. Guo, L. Luo, W.-L. Wang, Z.-Y. Liu, Z.-X. Chen, H.-L. Kang, B. Yang // Geomorphology. – 2019. – Vol. 337. – P. 69–78. DOI: 10.1016/j.geomorph.2019.04.006
12. Active Optical Sensors (LASERS) / A. Abellán, M. Jaboyedoff, C. Michoud, M.H. Derron, T. Oppikofer // Deliverable 4.1 of the European project SafeLand: Review of Techniques for Landslide Detection, Fast Characterization, Rapid Mapping and Long-Term Monitoring / Eds. C. Michoud, A. Abellán, M.H. Derron, M. Jaboyedoff. – 2012. – P. 65–102. URL: <http://www.safelandfp7.eu> (дата обращения 19.11.2021).
13. Man D.C., Phan A. Digital earth: a platform for the SDGs and green transformation at the global and local level, employing essential SDGs variables // Big Earth Data. – 2021. – Vol. 5. – № 1. – P. 1–47. DOI: 10.1080/20964471.2021.1948677 EDN: MZXTVY
14. Pipeline–permafrost interaction monitoring system along the China–Russia crude oil pipeline / Fei Wang, Guoyu Li, Wei Ma, Qingbai Wu, Mihaela Serban, Samsonova Vera, Fedorov Alexandr, Ningshan Jiang, Bo Wang // Engineering Geology. – 2019. – Vol. 254. – P. 113–125. URL: <https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2019.03.013> (дата обращения 05.09.2023).
15. Proposal of a new method for controlling the thaw of permafrost around the China–Russia crude oil pipeline and a preliminary study of its ventilation capacity / Y. Cao, G. Li, G. Wu, D. Chen, K. Gao, L. Tang, H. Jia, F. Che // Water. – 2021. – Vol. 13. – № 2. – P. 2908. URL: <https://doi.org/10.3390/w13202908> (дата обращения 05.09.2023).
16. Проектирование промысловых подземных трубопроводов на многолетнемерзлых грунтах с использованием современных комплексов проектирования / А.А. Филимонов, Д.В. Липихин, А.Е. Мельников, К.В. Кирьянова // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2021. – Т. 23. – № 4. – С. 127–137. DOI: 10.31675/1607-1859-2021-23-4-127-137. EDN QRGQDC.
17. Филимонова О.М., Филимонов А.А. Проблемы прогнозных теплотехнических расчетов подземных трубопроводов, расположенных в русловой части рек, в условиях распространения многолетнемерзлых грунтов // Проблемы геологии и освоения недр: Труды XXVI Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых учёных, посвященный 90-летию со дня рождения Н.М. Рассказова, 120-летию со дня рождения Л.Л. Халфина, 50-летию научных молодежных конференций имени академика М.А. Усова. – Томск, 4–8 апреля 2022. – Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2022. – Т. 1. – С. 212–214. EDN MKWNIC.

18. Карнаухов М.Ю. Разработка методики мониторинга пространственного положения магистрального газопровода в сложных геологических условиях: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Тюмень, 2013. – 16 с. EDN ZPCRAP.
19. Устройство автоматизированного геотехнического мониторинга для подземных трубопроводов: пат. № 2672243 С1 Российская Федерация, МПК F17D 5/00. № 2017144882: заявл. 20.12.2017; опубл. 12.11.2018. – 12 с. EDN GPLEMH.
20. Кучумов Р.Р., Голубин С.И., Николаев М.Л. Экспериментальная оценка инновационного метода геотехнического мониторинга магистральных газопроводов на основе волоконно-оптических систем // Газовая промышленность. – 2013. – № 5 (700). – С. 32–37. EDN RSDMOZ.
21. Голубин С.И., Великоднев В.Я., Николаев М.Л. Геотехнический мониторинг состояния трубопроводов с помощью волоконно-оптических кабельных систем // Геотехника. – 2011. – № 5. – С. 22–29.
22. Исламов Р.Р., Агиней Р.В., Исупова Е.В. Анализ средств и методов мониторинга напряженного состояния подземных магистральных нефтегазопроводов, работающих в сложных инженерно-геологических условиях // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. – 2017. – № 6. – С. 31–40. EDN UQEAHC.
23. Исламов Р.Р., Агиней Р.В. Стендовые испытания волоконно-оптического метода оценки напряженно-деформированного состояния трубопроводов // Трубопроводный транспорт: теория и практика. – 2017. – № 4 (62). – С. 39–42. EDN ZRTMPV.
24. Nikles M. Long-distance fiber optic sensing solutions for pipeline leakage, intrusion and ground movement detection // Lightwave Technology. – 2009. – Vol. 15. – P. 142–151.
25. Исламов Р.Р. Совершенствование системы мониторинга технического состояния протяженных участков магистральных нефтегазопроводов применением волоконно-оптических сенсоров деформации: дис. ... канд. техн. наук. – Ухта, 2018. – 168 с. EDN DRPTMG.
26. Анализ точности исходных данных, используемых при моделировании рельефа и профиля трассы магистральных трубопроводов / Д.В. Долгополов, Е.И. Аврунев, В.А. Мелкий, Д.А. Веретельник, Е.В. Жидиляева // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2022. – Т. 333. – № 4. – С. 168–180. DOI: 10.18799/24131830/2022/4/3454. EDN DAXZYR.

Информация об авторах

Филимонов А.А., аспирант отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30; главный специалист отдела геотехнического мониторинга и прогнозного моделирования АО «ТомскНИПИнефть», Россия, 634027, г. Томск, пр. Мира, 72. filimonovaa@tomsknipi.ru; <https://orcid.org/0009-0000-4750-1724>

Строкова Л.А., доктор геолого-минералогических наук, профессор отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. sla@tpu.ru; <https://orcid.org/0000-0001-9302-0630>

Поступила в редакцию: 12.09.2023

Поступила после рецензирования: 30.10.2023

Принята к публикации: 13.12.2023

REFERENCES

1. Velikodnev V.Y., Golubin S.I., Kalensky V.S. Thermal and mechanical interaction of an underground gas pipeline with permafrost soils and methods of its geotechnical monitoring. *Engineering surveys*, 2011, no. 9, pp. 54–60. (In Russ.) EDN OWHJGB.
2. Guryev V.V., Granev V.V., Dmitriev A.N., Dorofeev V.M., Kelasyev N.G., Lysov D.A. Experience in the use of automated monitoring stations at unique construction sites. *Industrial and civil construction*, 2021, no. 12, pp. 6–14. (In Russ.) DOI: 10.33622/0869-7019.2021.12.06-14. EDN HUZXPJ.
3. Ivanickaya E.V. Experience in monitoring the unique Trans-Alaska oil pipeline. *Science and technology of oil and oil products pipeline transport*, 2011, no. 1, pp. 96–101. (In Russ.) EDN NTZUUR.
4. Marakhtanov V.P., Topchiev A.G. Technology of geotechnical monitoring of main gas pipelines in the permafrost zone of Western Siberia. *Successes of modern natural sciences*, 2016, no. 9, pp. 131–136. (In Russ.) EDN WKYMXD.
5. Skapintsev A.E. *Geocological substantiation of engineering protection and geotechnical monitoring of pipeline construction in the permafrost zone*. Cand. Diss. Abstract. Moscow, 2013. 20 p. (In Russ.) EDN ZPBAKN.
6. Johnson E.R. Permafrost-related performance of the Trans-Alaska oil pipeline. *Proc., 9th Int. Conf. on Permafrost*. Fairbanks, AK USA Publ., 2008. pp. 857–864.
7. Hearn G.J. Geomorphology in engineering geological mapping and modeling. *Bulletin of Engineering Geology and the Environment*, 2019, vol. 78, no 2, pp. 723–742. DOI: 10.1007/s10064-017-1166-5.
8. Troncone A. Numerical analysis of a landslide in soils with a strained softening behavior. *Geotechnique*, 2005, vol. 55, no. 8, pp. 585–596.
9. Ingebritsen S.E., Sanford W.E., Neuzil C.E. *Groundwater in geologic processes*. 2nd ed. New York, Cambridge Univ. Press, 2006. 536 p.
10. Lee S., Thalib J.A. Probabilistic landslide susceptibility and factor effect analysis *Environmental Geology*, 2005, vol. 47, pp. 982–990. DOI: 10.1007/s00254-005-1228-z

11. Guo W.-Z., Luo L., Wang W.-L., Liu Z.-Y., Chen Z.-X., Kang H.-L., Yang B. Sensitivity of rainstorm-triggered shallow mass movements on gully slopes to topographical factors on the Chinese Loess Plateau. *Geomorphology*, 2019, vol. 337, pp. 69–78. DOI: 10.1016/j.geomorph.2019.04.006
12. Abellán A., Jaboyedoff M., Michoud C., Derron M.H., Oppikofer T. Active Optical Sensors (LASERS). *Deliverable 4.1 of the European project SafeLand: Review of Techniques for Landslide Detection, Fast Characterization, Rapid Mapping and Long-Term Monitoring*. Eds. C. Michoud, A. Abellán, M.H. Derron, M. Jaboyedoff, 2012. pp. 65–102. Available at: <http://www.safelandfp7.eu> (accessed 19 November 2021).
13. Man D.C., Phan A. Digital earth: a platform for the SDGs and green transformation at the global and local level, employing essential SDGs variables variables. *Big Earth Data*, 2021, vol. 5, no. 1, pp. 1–47. DOI: 10.1080/20964471.2021.1948677. EDN: MZXTVY
14. Fei Wang, Guoyu Li, Wei Ma, Qingbai Wu, Serban M., Samsonova V., Fedorov A., Ningshan Jiang, Bo Wang. Pipeline-permafrost interaction monitoring system along the China–Russia crude oil pipeline. *Engineering Geology*, 2019, vol. 254, pp. 113–125. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2019.03.013> (accessed 5 September 2023).
15. Cao Y, Li G, Wu G, Chen D, Gao K, Tang L, Jia H, Che F. Proposal of a New Method for Controlling the Thaw of Permafrost around the China–Russia Crude Oil Pipeline and a Preliminary Study of Its Ventilation Capacity. *Water*, 2021, vol. 13 (20), pp. 2908. Available at: <https://doi.org/10.3390/w13202908> (accessed 5 September 2023).
16. Filimonov A.A., Lipikhin D.V., Mel'nikov A.E., Kir'yanova K.V. Modern design system for field underground pipeline construction in permafrost soils. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta. JOURNAL of Construction and Architecture*, 2021, no. 23 (4), pp. 127–137. (In Russ.) Available at: <https://doi.org/10.31675/1607-1859-2021-23-4-127-137> (accessed 5 September 2023).
17. Filimonova O.M., Filimonov A.A. Problems of predictive temperature analysis of underground pipelines in river over-water length in permafrost. *Problems of geology and subsoil development. Proc. of the XXVI International Symposium named after academician M.A. Usov of students and young scientists, dedicated to the 90th anniversary of the birth of N.M. Rasskazov, the 120th anniversary of the birth of L.L. Khalfin, the 50th anniversary of scientific youth conferences named after Academician M.A. Usov*. Tomsk, April 4–8, 2022. Tomsk, National Research Tomsk Polytechnic University Publ., 2022. Vol. 1, pp. 212–214. (In Russ.) EDN MKWNIC.
18. Karnaukhov M.Yu. *Development of the technique for monitoring space position of the main pipeline in complex geological conditions*. Cand. Diss. Abstract. Tyumen, 2013. 16 p. (In Russ.) EDN ZPCRAP.
19. Revel-Muroz P.A., Voronov A.G., Chuzhinov S.N. *Automated geotechnical monitoring device for underground pipelines*. Patent no. 2017144882, 2018. (In Russ.) EDN GPLEMH.
20. Kuchumov R.R., Golubin S.I., Nikolaev M.L. Experimental evaluation of an innovative method of geotechnical monitoring of main gas pipelines based on fiber-optic systems. *Gas industry*, 2013, no. S (700), pp. 32–37. (In Russ.) EDN RSDMOZ
21. Golubin S.I., Velikodnev V.Ya., Nikolaev M.L. Geotechnical monitoring of the state of pipelines using fiber-optic cable systems. *Geotechnics*, 2011, no. 5, pp. 22–29. (In Russ.)
22. Islamov R.R., Aginei R.V., Isupova E.V. Analysis of means and methods for monitoring the stress state of underground oil and gas pipelines operating in difficult engineering and geological conditions. *Transport and storage of petroleum products and hydrocarbon raw materials*, 2017, no. 6, pp. 31–40. (In Russ.) EDN UQEAHC.
23. Islamov R.R., Aginey R.V. Bench tests of the fiber-optic method for assessing the stress-strain state of pipelines. *Pipeline transport: theory and practice*, 2017, no. 4 (62), pp. 39–42. (In Russ.) EDN ZRTMPV.
24. Nikles M. Long-distance fiber optic sensing solutions for pipeline leakage, intrusion and ground movement detection. *Lightwave Technology*, 2009, vol. 15, pp. 142–151.
25. Islamov R.R. *Improving the system for monitoring the technical condition of extended sections of main oil and gas pipelines using fiber-optic strain sensors*. Cand. Diss. Abstract. Ukhta, 2018. 168 p. (In Russ.) EDN DRPTMG.
26. Dolgoplov D.V., Avrunev E.I., Melkiy V.A., Veretelnik D.A., Zhidilyaeva E.V. Analysis of accuracy of initial data used in modeling relief and profile of the main pipelines route. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2022, vol. 333, no. 4, pp. 168–180. (In Russ.)

Information about the authors

Andrey A. Filimonov, Postgraduate Student, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation; JSC TomskNIPIneft, 72, Mira avenue, Tomsk, 634027, Russian Federation. filimonovaa@tomsknpi.ru; <https://orcid.org/0009-0000-4750-1724>

Lyudmila A. Stroкова, Dr. Sc., Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. sla@tpu.ru; <https://orcid.org/0000-0001-9302-0630>

Received: 12.09.2023

Revised: 30.10.2023

Accepted: 13.12.2023

УДК 519.654:544.7-047.37
DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4414
Шифр специальности ВАК: 2.8.4

Варианты применения метода наименьших квадратов в аппроксимациях Шишковского и Розина–Раммлера

В.М. Галкин¹, Ю.С. Волков², Л.В. Чеканцева^{1✉}, В.А. Иванов¹

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г. Томск

² Институт математики им. С.Л. Соболева СО РАН, Россия, г. Новосибирск

✉ chlb@tpu.ru

Аннотация. *Актуальность* исследования обусловлена необходимостью развития и оптимизации математического аппарата для обработки результатов лабораторных экспериментов и повышения адекватности получаемых результатов. *Целью* работы является создание альтернативных способов определения параметров зависимостей Шишковского и Розина–Раммлера, которым подчиняются процессы адсорбции поверхностно активного вещества из водного раствора на твёрдых адсорбентах и осаждения взвешенных частиц в седиментационном анализе. *Методы.* Основным методом определения параметров двухпараметрических зависимостей является метод наименьших квадратов. Стандартный подход основан на поиске минимума функции двух переменных вычислительными способами нелинейного программирования. В качестве необходимых условий минимума целевой функции используются уравнения, получаемые путём приравнивания к нулю производных целевой функции по каждому из параметров. Рассмотрены альтернативные подходы получения явных формул и сведение к решению трансцендентного уравнения. *Результаты.* Для двухпараметрических зависимостей Шишковского и Розина–Раммлера предложены альтернативные подходы определения неизвестных параметров. При стандартном подходе решение задачи основано на численной минимизации функции двух переменных методами нелинейного программирования. Предложен подход, в котором уравнения Шишковского и Розина–Раммлера подвергаются некоторым эквивалентным преобразованиям так, чтобы использование необходимых условий минимума позволяло получить линейное уравнение хотя бы в отношении одного из искомых параметров. Это ведёт к упрощению вычислений, требуется численно решить одно трансцендентное уравнение, второй параметр тогда определяется по явной формуле. А для зависимости Розина–Раммлера удалось в одном из предлагаемых вариантов вообще получить явные формулы для нахождения обоих параметров.

Ключевые слова: метод наименьших квадратов, обработка экспериментальных данных, адсорбция, поверхностно активные вещества, седиментационный анализ, зависимость Шишковского, зависимость Розина–Раммлера

Для цитирования: Варианты применения метода наименьших квадратов в аппроксимациях Шишковского и Розина–Раммлера / В.М. Галкин, Ю.С. Волков, Л.В. Чеканцева, В.А. Иванов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 1. – С. 128–139. DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4414

UDC 519.654:544.7-047.37
DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4414

Variants of application of the least squares method in Szyszkowski and Rosin–Rammler approximations

V.M. Galkin¹, Yu.S. Volkov², L.V. Chekantseva^{1✉}, V.A. Ivanov¹

¹ National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation

² Sobolev Institute of Mathematics, Novosibirsk, Russian Federation

✉ chlb@tpu.ru

Abstract. Relevance. The need to develop and optimize the mathematical apparatus for processing the results of laboratory experiments and increasing the adequacy of the results obtained. **Aim.** To create alternative methods for finding the parameters of the Szyszkowski and Rosin–Rammler dependencies, which are subject to surfactant adsorption from an aqueous solution on solid adsorbents and deposition of suspended particles in sedimentation analysis. **Methods.** The main method for determining the parameters of two-parameter dependencies is the least squares method. The standard approach is based on finding the minimum of a function of two variables by computational methods of nonlinear programming. The equations, obtained by equating the derivatives of the objective function for each of the parameters to zero, are used as necessary conditions for the minimum of the objective function. The paper considers alternative approaches to obtaining explicit formulas and reduction to the solution of the transcendental equation. **Results.** For the two-parameter dependencies of Szyszkowski and Rosin–Rammler, the alternative approaches for determining unknown parameters are proposed. In the standard approach, solving the problem is based on numerical minimization of a function of two variables by nonlinear programming methods. The authors propose the approach, in which the Szyszkowski and Rosin–Rammler equations are subjected to some equivalent transformations so that the use of the necessary minimum conditions makes it possible to obtain a linear equation with respect to at least one of the required parameters. This leads to simplification of calculations, it is required to solve one transcendental equation numerically, the second parameter is then determined by an explicit formula. And for the Rosin–Rammler dependence, in one of the proposed variants, it was possible to obtain explicit formulas for finding both parameters.

Keywords: least squares method, experimental data processing, adsorption, surfactants, sedimentation analysis, Szyszkowski dependence, Rosin–Rammler dependence

For citation: Galkin V.M., Volkov Yu.S., Chekantseva L.V., Ivanov V.A. Variants of application of the least squares method in Szyszkowski and Rosin–Rammler approximations. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 1, pp. 128–139. DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4414

Введение. Особенности экспериментов

В настоящее время повышенное внимание уделяется поверхностным явлениям, так как именно эти явления вызывают повышенный интерес научных и инженерно-технических работников. Возникает необходимость важнейшие фундаментальные закономерности представлять в виде количественных соотношений, что позволяет глубже раскрывать физический смысл явлений и определять границы применимости получаемых соотношений. Закономерности протекания поверхностных явлений служат теоретической основой получения материалов с заданными свойствами. Основой изучения закономерностей является эксперимент и его математическая обработка.

Опишем особенности проведения экспериментов, из которых получают данные для зависимостей Шишковского и Розина–Раммлера [1–3]. Для выявления этих зависимостей и определения их параметров используется метод наименьших квадратов (МНК) [4]. Эмпирическая зависимость Шишковского применяется для определения и изучения поверхностного натяжения раствора в зависимости от концентрации в нём поверхностно активного вещества (ПАВ) при средних концентрациях ПАВ и исследования закономерностей адсорбции ПАВ из водного раствора на твёрдых адсорбентах. В свою очередь зависимость Розина–Раммлера применяется для описания интегральной кривой накопления в координатах «время – относительные весовые доли» и позволяет получить дифференциальное распределение всех весовых долей по размерам частиц. Это распределение хорошо описывает результат воздействия на материал про-

цесса осаждения взвешенных частиц в седиментационном анализе или результат механического разрушения материала [5].

Что касается получения зависимости Шишковского, то здесь при проведении эксперимента часто используется так называемый капельный метод. Суть его заключалась в измерении на стагмометре СТ-2 объёма капли исследуемого раствора ПАВ и определении величины поверхностного натяжения с дальнейшим расчётом и построением изотерм адсорбции. Для повышения точности эксперимента проводится 100 итераций для каждого раствора ПАВ с последующим расчётом среднего значения объёма капли. По полученным точкам строится аппроксимирующая зависимость Шишковского, которая даёт связь коэффициента поверхностного натяжения (КПН) с концентрацией ПАВ [6–9].

Использование зависимости Розина–Раммлера возможно для данных, подготовленных методом непрерывного взвешивания седиментационного осадка. Целью является получение кривых распределения, анализ которых позволяет установить фракционный состав системы. В этом методе площадка весов находится в жидкости на заданной глубине. При этом взаимного влияния частиц и влияния стенок нет. Частицы сферические, одинаковой плотности. Их постоянная скорость определяется из закона Стокса и зависит от диаметра частицы, её плотности, вязкости и плотности жидкости [10, 11]. В процессе эксперимента идёт регистрация интегрального веса осадка через определённые промежутки времени. Полученная кривая осаждения аппроксимируется зависимостью Розина–Раммлера, по которой определяются интеграль-

ная и дифференциальная кривые по размерам частиц.

Особенность обработки данных экспериментов изложена отдельно для зависимостей Розина–Раммлера и Шишковского.

О применении метода наименьших квадратов

Пусть имеются экспериментальные (с индексом «е») данные

$$\{(w_{i,e}; z_{i,e})\}; i = 1, \dots, N, \quad (1)$$

где $w_{i,e}$ – вес или КПН; $z_{i,e}$ – время или концентрация ПАВ.

Предполагается, что данные должны аппроксимировать некоторую двухпараметрическую зависимость

$$w = w(z, m_1, m_2) \quad (2)$$

с неизвестными параметрами m_1 и m_2 , которые и требуется определить. Даже если мы знаем значения истинной зависимости (2), равенства

$$w_{i,e} = w(z_{i,e}, m_1, m_2); i = 1, \dots, N, \quad (3)$$

могут выполняться лишь приближённо в силу погрешностей эксперимента. Поэтому для экспериментальных данных (1) может оказаться, что такие параметры m_1 и m_2 , обеспечивающие строгое выполнение всех равенств (3), подобрать невозможно. Тогда мы будем добиваться не строгого выполнения равенств (3), а наименьшей погрешности в этих равенствах. Математически это можно записать так, что нам нужно найти такие значения параметров m_1 и m_2 , чтобы суммарная погрешность в равенствах (3) была наименьшей. Для этого вычисляются все отклонения (невязки) в равенствах (3) и суммируются квадраты этих отклонений, после чего находится минимум целевой функции

$$S_0(m_1, m_2) = \sum_{i=1}^N [w_{i,e} - w(z_{i,e}, m_1, m_2)]^2. \quad (4)$$

Ясно, что если для данных (1) есть параметры m_1 и m_2 , обеспечивающие точное выполнение равенств (3), то значение целевой функции (4) при этих параметрах даст 0. Подбор таких параметров m_1 и m_2 в аппроксимирующей зависимости (2), которые доставляют минимум сумме (4), и носит название «метод наименьших квадратов» (МНК) [4], и запись задачи имеет общий вид:

$$(m_1, m_2) = \arg\{\min(S_0(m_1, m_2))\}. \quad (5)$$

Здесь и далее считается, что аналитические выражения функций, образующих двухпараметрическую зависимость (2), позволяют дифференцировать эти функции по параметрам m_1 и m_2 .

Непосредственное решение задачи (5) основывается на нелинейном программировании [12].

Кроме этого, используется необходимое условие минимума (НУМ):

$$\frac{\partial S_0}{\partial m_1} = 0, \frac{\partial S_0}{\partial m_2} = 0. \quad (6)$$

Если искомые параметры входят в (2) линейно, или если после преобразований удаётся прийти к линейным выражениям, то из (6) получаются более удобные в применении алгебраические соотношения. Иногда в качестве таких преобразований удобно логарифмировать или экспонировать равенство (2), что будет вести к изменению целевой функции, но также обеспечивающей наименьшее отклонение в преобразованных равенствах (3).

Рассмотрим использование таких преобразований, когда получается аналитическое выражение для искомых параметров, но при этом возникает особенность типа $\ln(0)$ или получается трансцендентное уравнение, которое их связывает.

Варианты реализации при аппроксимации соотношением Шишковского

Эмпирическое уравнение Шишковского описывает влияние концентраций ПАВ в растворе на КПН раствора

$$\sigma = \sigma_0 - B \cdot \ln(1 + AC), \quad (7)$$

где σ – КПН раствора с ПАВ; σ_0 – известный КПН чистого раствора; $A > 0$, $B > 0$ – искомые коэффициенты аппроксимации, условие $B > 0$ будет доказано, условие $A > 0$ очевидно; C – концентрация ПАВ в растворе.

Заметим, что для равенства (7) можно использовать следующие эквивалентные записи:

$$\ln(\sigma_0 - \sigma) = \ln(B \cdot \ln(1 + AC)), \quad (8)$$

$$\exp\left(\frac{\sigma_0 - \sigma}{B}\right) = 1 + AC, \quad (9)$$

$$\frac{\sigma_0 - \sigma}{B} = \ln(1 + AC). \quad (10)$$

Пусть имеются данные из эксперимента: $\{\sigma_i, C_i\}$; $i = 1, \dots, N$; $C_i > 0$, здесь σ_i – КПН, C_i – концентрация ПАВ в растворе. Тогда сумма квадратов отклонений (невязок) для равенства (7) будет:

$$S(A, B) = \sum_{i=1}^N [\sigma_0 - \sigma_i - B \cdot \ln(1 + AC_i)]^2. \quad (11)$$

Эквивалентные равенства (8)–(10) приводят к следующим целевым функциям:

$$S_1(z, A) =$$

$$\sum_{i=1}^N [\ln(\sigma_0 - \sigma_i) - z - \ln(\ln(1 + AC_i))]^2, z = \ln B, \quad (12)$$

$$S_2(A, B) = \sum_{i=1}^N \left[\exp\left(\frac{\sigma_0 - \sigma_i}{B}\right) - 1 - AC_i \right]^2, \quad (13)$$

$$S_3(A, B) = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\sigma_0 - \sigma_i}{B} - \ln(1 + AC_i) \right]^2. \quad (14)$$

Рассмотрим варианты нахождения неизвестных параметров A и B .

Вариант 1. Методы нелинейного программирования применяются непосредственно к (11) или к аналогам (12)–(14), ищется минимум и определяются значения A и B , при которых этот минимум достигается:

$$(A, B) = \arg\{\min[S(A, B)]\}. \quad (15)$$

Вариант 2. Для целевой функции (11) из НУМ $\frac{\partial S}{\partial B} = 0$ получаем:

$$B = \frac{\sum_{i=1}^N [(\sigma_0 - \sigma_i) \cdot \ln(1 + AC_i)]}{\sum_{i=1}^N [\ln(1 + AC_i)]^2}. \quad (16)$$

Другое условие минимума $\frac{\partial S}{\partial A} = 0$ приводит к равенству:

$$\sum_{i=1}^N \frac{(\sigma_0 - \sigma_i) C_i}{1 + AC_i} - B \sum_{i=1}^N \frac{C_i \cdot \ln(1 + AC_i)}{1 + AC_i} = 0,$$

подставив в которое выражение B из (16), приходим к трансцендентному уравнению относительно неизвестного параметра A :

$$\sum_{i=1}^N \frac{(\sigma_0 - \sigma_i) C_i}{1 + AC_i} - \frac{\sum_{i=1}^N [(\sigma_0 - \sigma_i) \cdot \ln(1 + AC_i)]}{\sum_{i=1}^N [\ln(1 + AC_i)]^2} \times \\ \times \sum_{i=1}^N \frac{C_i \cdot \ln(1 + AC_i)}{1 + AC_i} = 0,$$

решив которое затем определяем параметр B из (16).

Вариант 3. НУМ $\frac{\partial S_1}{\partial z} = 0$ для целевой функции (12) приводит к:

$$z = \frac{1}{N} [\sum_{i=1}^N \ln(\sigma_0 - \sigma_i) - \sum_{i=1}^N \ln \ln(1 + AC_i)], \quad (17)$$

или

$$B = \exp \left\{ \frac{1}{N} \left[\sum_{i=1}^N \ln(\sigma_0 - \sigma_i) - \sum_{i=1}^N \ln \ln(1 + AC_i) \right] \right\}, \quad (18)$$

а другое НУМ $\frac{\partial S_1}{\partial A} = 0$ для этой целевой функции позволяет записать равенство:

$$\sum_{i=1}^N \frac{[\ln(\sigma_0 - \sigma_i) - z - \ln \ln(1 + AC_i)] \cdot C_i}{(1 + AC_i) \cdot \ln(1 + AC_i)} = 0. \quad (19)$$

Подстановка z из (17) в (19) даёт трансцендентное уравнение относительно A :

$$\sum_{i=1}^N \ln \frac{\sigma_0 - \sigma_i}{\ln(1 + AC_i)} \cdot \frac{C_i}{(1 + AC_i) \cdot \ln(1 + AC_i)} = \\ = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \ln \frac{\sigma_0 - \sigma_i}{\ln(1 + AC_i)} \sum_{i=1}^N \frac{C_i}{(1 + AC_i) \cdot \ln(1 + AC_i)},$$

после решения которого будет определён параметр B из (18). Заметим, равенство (18) показывает, что $B > 0$.

Вариант 4. Для целевой функции (13) НУМ $\frac{\partial S_2}{\partial A} = 0$ позволяет выразить параметр A :

$$A = \frac{\sum_{i=1}^N [\exp(\frac{\sigma_0 - \sigma_i}{B}) - 1] C_i}{\sum_{i=1}^N C_i^2}, \quad (20)$$

из другого НУМ $\frac{\partial S_2}{\partial B} = 0$ можно получить соотношение:

$$\sum_{i=1}^N [\exp(\frac{\sigma_0 - \sigma_i}{B}) - 1 - AC_i] \exp(\frac{\sigma_0 - \sigma_i}{B}) (\sigma_0 - \sigma_i) = 0,$$

подставив в которое выражение для параметра A из (20), придём к трансцендентному уравнению относительно параметра B :

$$\sum_{i=1}^N [\exp(\frac{\sigma_0 - \sigma_i}{B}) - 1] \exp(\frac{\sigma_0 - \sigma_i}{B}) (\sigma_0 - \sigma_i) = \\ = \frac{\sum_{i=1}^N [\exp(\frac{\sigma_0 - \sigma_i}{B}) - 1] C_i}{\sum_{i=1}^N C_i^2} \sum_{i=1}^N C_i (\sigma_0 - \sigma_i) \exp(\frac{\sigma_0 - \sigma_i}{B}).$$

После нахождения параметра B параметр A находится из (20).

Вариант 5. Применение НУМ $\frac{\partial S_3}{\partial B} = 0$ к целевой функции (14) позволяет получить:

$$B = \frac{\sum_{i=1}^N (\sigma_0 - \sigma_i)^2}{\sum_{i=1}^N [\ln(1 + AC_i) \cdot (\sigma_0 - \sigma_i)]}. \quad (21)$$

Другое НУМ $\frac{\partial S_3}{\partial A} = 0$ приводит к соотношению:

$$\sum_{i=1}^N \left[\frac{\sigma_0 - \sigma_i}{B} - \ln(1 + AC_i) \right] \cdot \frac{C_i}{1 + AC_i} = 0,$$

из которого после подстановки B из (21) получаем трансцендентное уравнение относительно параметра A :

$$\sum_{i=1}^N \frac{(\sigma_0 - \sigma_i) C_i}{1 + AC_i} = \frac{\sum_{i=1}^N (\sigma_0 - \sigma_i)^2}{\sum_{i=1}^N [\ln(1 + AC_i) \cdot (\sigma_0 - \sigma_i)]} \sum_{i=1}^N \frac{C_i \cdot \ln(1 + AC_i)}{1 + AC_i},$$

после решения которого, параметр B находится из (21).

Таким образом, в вариантах 2–5 один из неизвестных параметров – A или B – искомой зависимости (7) находится из трансцендентного уравнения, и после этого по явной формуле в виде алгебраического выражения находится другой. При этом используется не численный поиск минимума некоторой функции, как в (15), а более простой способ – численное решение трансцендентного уравнения, которое получается из НУМ целевой функции.

О вычислении адсорбции

После применения метода наименьших квадратов и определения параметров зависимости уравнения Шишковского, которому подчиняются результаты рассматриваемого эксперимента, можно построить изотермы поверхностного натяжения (рис. 1), т. е. зависимость КПН раствора с ПАВ от концентрации ПАВ в растворе [13–16].

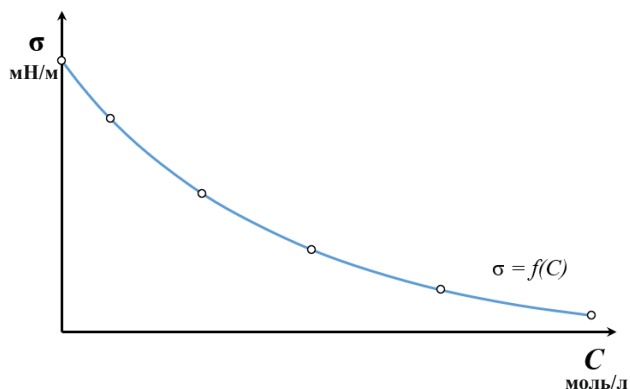


Рис. 1. Изотерма поверхностного натяжения

Fig. 1. Surface tension isotherm

Простое термодинамическое соотношение между поверхностной концентрацией (адсорбцией), обозначаемой Γ , и изменением КПН с активной концентрацией растворяемого вещества σ было выведено Гиббсом:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC},$$

где R – универсальная газовая постоянная; T – температура. Тогда величина адсорбции может быть вычислена путём дифференцирования уравнения Шишковского (7):

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC} = \frac{C}{RT} \cdot \frac{BA}{1+AC}. \quad (22)$$

Изотерма адсорбции изображена на рис. 2 [17, 18].

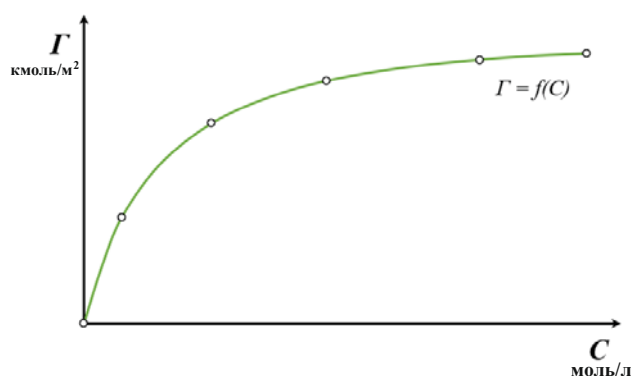


Рис. 2. Изотерма адсорбции

Fig. 2. Adsorption isotherm

Для нахождения величины предельной адсорбции с целью описания возможного поведения изотермы необходимо взять предел от адсорбции Γ при концентрации C , стремящейся к бесконечности:

$$\Gamma_{\infty} = \lim_{C \rightarrow \infty} \Gamma = \frac{C}{RT} \cdot \frac{BA}{1+AC} = \frac{B}{RT}. \quad (23)$$

Обработка экспериментов

Опытные значения данного раздела взяты из [19]. Эксперименты по определению поверхностного натяжения чистых растворов изопропилового спирта и растворов ПАВ после адсорбции на твёрдых адсорбентах проводились при температуре 23 °С и давлении 775 мм рт. ст. Проведены три эксперимента: один с раствором чистого изопропилового спирта и ещё два с растворами изопропилового спирта с добавлением измельчённого твёрдого адсорбента (активированный уголь; смесь глины с двуокисью кремния). Результаты экспериментов представлены в табл. 1–3.

Таблица 1. Экспериментальные значения поверхностного натяжения чистых растворов изопропилового спирта

Table 1. Experimental values of surface tension of isopropyl alcohol pure solutions

i	0	1	2	3	4	5
C_i , моль/л/mole/l	0	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
σ_i , мН/м/mN/m	72,27	46,51	45,28	43,19	41,88	41,54

Таблица 2. Экспериментальные значения поверхностного натяжения растворов изопропилового спирта после адсорбции на угле

Table 2. Experimental values of surface tension of isopropyl alcohol solutions after adsorption on carbon

i	0	1	2	3	4	5
C_i , моль/л/mole/l	0	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
σ_i , мН/м/mN/m	72,27	48,25	47,63	46,01	45,25	44,35

Таблица 3. Экспериментальные значения поверхностного натяжения растворов изопропилового спирта после адсорбции на смеси глины с двуокисью кремния

Table 3. Experimental values of surface tension of isopropyl alcohol solutions after adsorption on a mixture of clay and silicon dioxide

i	0	1	2	3	4	5
C_i , моль/л/mole/l	0	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
σ_i , мН/м/mN/m	72,27	47,98	46,23	44,86	43,73	43,45

Аппроксимация полученных экспериментальных значений КПН реализована путём применения описанного МНК. Параметры уравнения Шишковского в первом эксперименте равны $A=889,54$; $B=4,92$; во втором – $A=3184,94$; $B=3,67$; и в третьем – $A=1481,79$; $B=4,31$.

После определения и аппроксимации полученных значений поверхностного натяжения всех исследуемых растворов строились соответствующие изотермы (рис. 3).

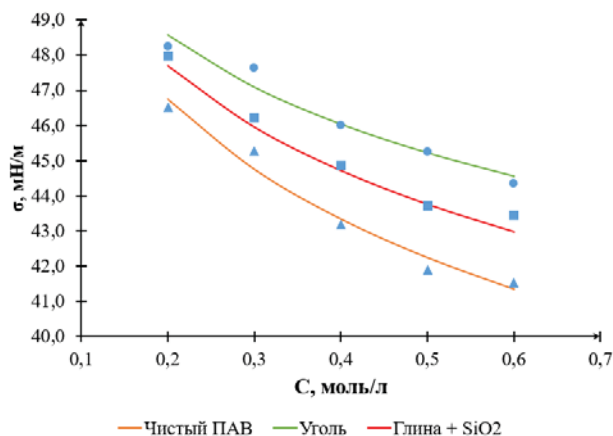


Рис. 3. Изотермы поверхностного натяжения экспериментов

Fig. 3. Surface tension isotherms of experiments

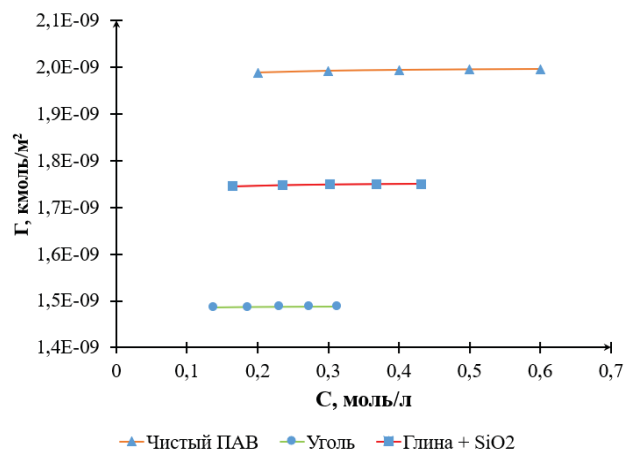


Рис. 4. Изотермы адсорбции исследуемых растворов

Fig. 4. Adsorption isotherms of the studied solutions

Результаты расчёта адсорбции и данных для построения изотерм адсорбции по формуле (22) представлены в табл. 4–6.

Изотермы адсорбции растворов приведены на рис. 4. Предельная адсорбция, вычисленная по формуле (23), для рассматриваемых растворов равна $2,0001 \cdot 10^{-9}$; $1,4903 \cdot 10^{-9}$ и $1,7531 \cdot 10^{-9}$, соответственно.

Варианты реализации при аппроксимации соотношением Розина–Раммлера

Рассмотрим процесс седиментации, когда на весы оседают сферические частицы разного размера, но одинаковой плотности [20–23]. Их скорость осаждения определяется законом Стокса. Пусть для кривой накопления имеются экспериментальные данные $\{(P_{i,e}, t_{i,e})\}$; $i = 1, \dots, N$, где $P_{i,e}$ – вес осадка в момент времени $t_{i,e}$; $t_{i,e} < t_{i+1,e}$; $P_{i,e} \leq P_{i+1,e}$ (рис. 5).

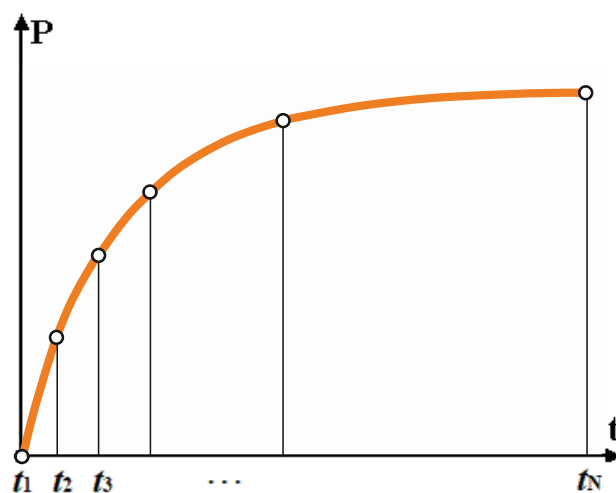


Рис. 5. Кривая седиментации в моменты времени $t_1, t_2, t_3, \dots, t_N$

Fig. 5. Sedimentation curve at times $t_1, t_2, t_3, \dots, t_N$

Таблица 4. Адсорбции растворов чистого изопропилового спирта

Table 4. Adsorption of pure isopropyl alcohol solutions

i	0	1	2	3	4	5
C_i , моль/л/mole/l	0	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
Γ_i , кмоль/м²/kmole/m²	0	$1,9889 \cdot 10^{-9}$	$1,9926 \cdot 10^{-9}$	$1,9945 \cdot 10^{-9}$	$1,9956 \cdot 10^{-9}$	$1,9964 \cdot 10^{-9}$

Таблица 5. Адсорбции растворов изопропилового спирта после эксперимента на угле

Table 5. Adsorption of isopropyl alcohol solutions after the experiment on carbon

i	0	1	2	3	4	5
C_i , моль/л/mole/l	0	0,14	0,19	0,23	0,27	0,31
Γ_i , кмоль/м²/kmole/m²	0	$1,4869 \cdot 10^{-9}$	$1,4878 \cdot 10^{-9}$	$1,4882 \cdot 10^{-9}$	$1,4886 \cdot 10^{-9}$	$1,4888 \cdot 10^{-9}$

Таблица 6. Адсорбции растворов изопропилового спирта после эксперимента на смеси глины с двуокисью кремния

Table 6. Adsorption of isopropyl alcohol solutions after the experiment on a mixture of clay and silicon dioxide

i	0	1	2	3	4	5
C_i , моль/л/mole/l	0	0,16	0,23	0,30	0,37	0,43
Γ_i , кмоль/м²/kmole/m²	0	$1,746 \cdot 10^{-9}$	$1,748 \cdot 10^{-9}$	$1,749 \cdot 10^{-9}$	$1,750 \cdot 10^{-9}$	$1,750 \cdot 10^{-9}$

Перейдём к весовым долям и относительному времени $\{(y_i, t_i)\}$:

$$y_i = \frac{P_{i,e} - P_{1,e}}{P_{N,e} - P_{1,e}}; \quad t_i = t_{i,e} - t_{1,e}. \quad (24)$$

Для аппроксимации весовых долей (24) используют уравнение Розина–Раммлера:

$$y = 1 - \exp(-bt^c), \quad (25)$$

$$y(0) = 0, y(\infty) = 1,$$

в котором « b » и « c » – искомые параметры аппроксимации. Тогда целевая функция, сумма квадратов невязок, имеет вид:

$$S(b, c) = \sum_{i=1}^N [1 - \exp(-bt_i^c) - y_i]^2. \quad (26)$$

Для уравнения Розина–Раммлера (25) можно привести несколько эквивалентных записей:

$$\ln(1 - y) = -bt^c, \quad (27)$$

$$\ln(-\ln(1 - y)) = \ln b + c \cdot \ln t, \quad (28)$$

$$(1 - y)^{1/t^c} = \exp(-b). \quad (29)$$

Приведённые формы записи (27)–(29) уравнения Розина–Раммлера (25) позволяют привести другие целевые функции МНК:

$$S_1(b, c) = \sum_{i=1}^N [\ln(1 - y_i) + bt_i^c]^2,$$

$$S_2(x, c) = \sum_{i=1}^N \{ \ln[-\ln(1 - y_i)] - x - c \cdot \ln(t_i) \}^2, \quad (30)$$

$$S_3(z, c) = \sum_{i=1}^N \left[(1 - y_i)^{\frac{1}{t_i^c}} - z \right]^2, \quad (31)$$

$$z = \exp(-b).$$

Рассмотрим варианты нахождения параметров « b » и « c ».

Вариант 1. Методы нелинейного программирования применяются для поиска минимума непосредственно к целевой функции (26) или к аналогам (27)–(29), ищутся значения параметров « b » и « c », при которых этот минимум достигается:

$$(b, c) = \arg\{\min S(b, c)\}. \quad (32)$$

Вариант 2. Из НУМ $\frac{\partial S_1}{\partial b} = 0$ получим:

$$b = \frac{\sum_{i=1}^N t_i^c \ln(1 - y_i)}{\sum_{i=1}^N (t_i^c)^2}. \quad (33)$$

Другое НУМ $\frac{\partial S_1}{\partial c} = 0$ приводит к соотношению:

$$\sum_{i=1}^N [t_i^c \ln t_i \ln(1 - y_i)] + b \sum_{i=1}^N (t_i^c)^2 \ln t_i = 0,$$

из которого, используя (33), получаем трансцендентное уравнение относительно параметра c :

$$\sum_{i=1}^N (t_i^c)^2 \cdot \sum_{i=1}^N [t_i^c \ln t_i \ln(1 - y_i)] + \sum_{i=1}^N t_i^c \ln(1 - y_i) \cdot \sum_{i=1}^N (t_i^c)^2 \ln t_i = 0, \quad (34)$$

решение которого позволяет из (33) найти и параметр b .

Вариант 3. Применение НУМ $\frac{\partial S_2}{\partial x} = 0$ к целевой функции (30) позволяет получить:

$$x = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [\ln(-\ln(1 - y_i)) - c \cdot \ln t_i] \quad (35)$$

или:

$$b = \exp \left\{ \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [\ln(-\ln(1 - y_i)) - c \cdot \ln t_i] \right\}. \quad (36)$$

Другое условие минимума $\frac{\partial S_2}{\partial c} = 0$ приводит к равенству:

$$\sum_{i=1}^N [\ln(-\ln(1 - y_i)) - c \cdot \ln t_i] \cdot \ln t_i - x \sum_{i=1}^N \ln t_i = 0,$$

с помощью (35), исключая параметр x аналогично [24], получаем явное выражение для нахождения параметра c :

$$c = \frac{N \sum_{i=1}^N [\ln(-\ln(1 - y_i))] \cdot \ln t_i - \sum_{i=1}^N \ln t_i \sum_{i=1}^N [\ln(-\ln(1 - y_i))]}{N \sum_{i=1}^N (\ln t_i)^2 - (\sum_{i=1}^N \ln t_i)^2}. \quad (37)$$

После нахождения параметра c параметр b также определяется по явной формуле (36).

Вариант 4. Для целевой функции (31) НУМ $\frac{\partial S_3}{\partial z} = 0$ позволяет выразить:

$$z = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (1 - y_i)^{\frac{1}{t_i^c}} \quad (38)$$

или:

$$b = -\ln \left\{ \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (1 - y_i)^{\frac{1}{t_i^c}} \right\}. \quad (39)$$

Второе НУМ $\frac{\partial S_3}{\partial b} = 0$ даёт соотношение:

$$\sum_{i=1}^N \left[(1 - y_i)^{\frac{1}{t_i^c}} - z \right] (1 - y_i)^{\frac{1}{t_i^c}} \cdot \ln(1 - y_i) \frac{\ln t_i}{t_i^c} = 0,$$

подставив в которое z из (38), приходим к трансцендентному уравнению относительно параметра c :

$$\sum_{i=1}^N (1 - y_i)^{\frac{2}{t_i^c}} \cdot \ln(1 - y_i) \frac{\ln t_i}{t_i^c} - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (1 - y_i)^{\frac{1}{t_i^c}} \cdot \sum_{i=1}^N (1 - y_i)^{\frac{1}{t_i^c}} \cdot \ln(1 - y_i) \frac{\ln t_i}{t_i^c} = 0, \quad (40)$$

решив которое, параметр b найдём из (39).

Отметим, что для целевой функции (26) ни одно из НУМ не приводит к линейному уравнению относительно какого-либо из искомых параметров, удаётся свести лишь к квадратному уравнению. Поэтому ввиду громоздкости выражений мы не стали получать решение для функции (26). А в варианте 3 оба НУМ приводят к линейным уравнениям относительно обоих искомых параметров, что позволило выписать решение в явном виде. В вариантах 2 и 4 параметр «с» искомой зависимости (25) находится из трансцендентного уравнения (34) или (40), и после этого по явной формуле в виде алгебраического выражения (33) или (39), соответственно, находится другой параметр «b». При этом используется не численный поиск минимума некоторой функции как в (32), а более простой способ – численное решение трансцендентного уравнения, которое получается из НУМ целевой функции.

Решение проблемы с особенностью

Формулы в вариантах 2–4 имеют особенность типа $\ln(t_i)$, или $\ln(1 - y_i)$, или $\ln[-\ln(1 - y_i)]$ при $y_i = 0, y_i = 1, t_i = 0$, что во время счёта приведёт к аварийному останову. Для преодоления этой проблемы предлагается алгоритм:

- 1) Выбирается вариант для расчёта параметров b и c , которые вычисляются методом (32). Это будет образец для сравнения.
- 2) Выбирается малое число $\varepsilon > 0$, например, $\varepsilon = 10^{-3}$.
- 3) Значения 0 и 1 в данных (24) заменяются на ε и $1 - \varepsilon$.
- 4) По новым данным проводятся вычисления для выбранного варианта.
- 5) Значение ε уменьшается, $\varepsilon = \varepsilon/2$.
- 6) Значения 0 и 1 в данных (24) заменяются на ε и $1 - \varepsilon$.
- 7) По новым данным проводятся повторные вычисления.
- 8) Точность вычислений определяется путём сравнения найденных параметров b и c для ε и $\varepsilon/2$.
- 9) Если точность вычислений не удовлетворяет, то ε уменьшается и производится переход на пункт 3.

Для проверки алгоритма этого пункта рассмотрен модельный пример

$$\{(y_i, t_i)\}; i = 1, \dots, 14;$$

где

$$t_1 = 0, t_{i+1} = t_i + 10, t_{14} = 130;$$

$$y_i = y(t_i) \cdot (1 + 0,01 \cdot RNd),$$

где $RNd \in [0, 1]$ – случайное число, $y(t_i)$ соответствует формуле (25) с коэффициентом $b = 0,2$ и $c = 0,2$. Расчеты показали, что при $\varepsilon < 10^{-3}$ ошибки в найденных коэффициентах меньше 1 %.

О дифференциальном распределении

Дифференциальное распределение в зависимости от радиуса частицы r получается с использованием формулы Стокса и перехода от рассмотрения зависимости от времени оседания к зависимости от радиуса частицы. Имеем:

$$(\rho_{\text{част}} - \rho_{\text{ж}}) \cdot V \cdot g = 6\pi r \cdot w \cdot \eta, \quad (41)$$

$$w = \frac{L}{t}, \quad (42)$$

здесь $\rho_{\text{част}}$ и $\rho_{\text{ж}}$ – плотность материала частиц и жидкости; V – объем частицы; g – ускорение свободного падения; w – скорость частицы; η – вязкость жидкости; L – высота столба жидкости.

Из (41) и (42) следует:

$$t = \frac{k^2}{r^2} \quad (43)$$

$$k = \sqrt{\frac{9 \cdot L \cdot \eta}{2g(\rho_{\text{част}} - \rho_{\text{ж}})}},$$

где k – постоянная эксперимента (константа Стокса). Тогда интегральная кривая распределения по размерам частиц получается как зависимость относительного веса частиц дисперсной фазы от радиуса при подстановке (43) в (25):

$$Q(r) = y(t(r)) = 1 - \exp\left(-b \frac{k^{2c}}{r^{2c}}\right). \quad (44)$$

Имеем:

$$\frac{dt}{dr} = -k^2 \cdot r^{-3}, \quad (45)$$

тогда из (25), (43), (45) получается дифференциальное распределение в зависимости от r :

$$\frac{dQ}{dr} = \frac{dy}{dt} \frac{dt}{dr} = -\exp\left(-b \frac{k^{2c}}{r^{2c}}\right) \cdot 2bc \cdot \frac{k^{2c}}{r^{2c+1}}. \quad (46)$$

Найдём r_* – радиус, которому соответствует максимальная доля частиц:

$$r_* = \arg\left\{\max_r \left(\frac{dQ}{dr}\right)\right\} =$$

$$= \arg_r \left(\frac{d^2Q}{dr^2} = 0\right) = k \left(\frac{2bc}{2c+1}\right)^{\frac{1}{2c}}. \quad (47)$$

Тогда максимальная доля частиц будет:

$$\left.\frac{dQ}{dr}\right|_{r_*} = \max\left(\frac{dQ}{dr}\right) = \exp\left(-1 - \frac{1}{2c}\right) \cdot \frac{2c+1}{k} \left(\frac{2c+1}{2bc}\right)^{\frac{1}{2c}}. \quad (48)$$

Анализ седиментации суспензии

Проведём седиментационную обработку результатов эксперимента по данным табл. 1.2.1 из [3], где использовалась суспензия оксида алюминия Al_2O_3 в дистиллированной воде. Для получения кривой осаждения суспензии определяли изменение веса чашечки, помещённой в суспензию, по мере накопления на ней осадка с помощью торсионных весов ВТ-500.

Таблица 7. Экспериментальные значения накопленного веса от времени осаждения

Table 7. Experimental values of accumulated weight versus deposition time

i	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
$t_{i,0}$, мин/мин	0,25	0,5	0,75	1	1,5	2	2,5	3	5	7	10	15	30	45
$P_{i,0}$, мг/мг	31,5	50,5	59,5	65,5	68,5	72,5	76,5	79,5	80,5	81,5	81,5	81,5	82,5	82,5

Плотность оксида алюминия – $3,99 \text{ г/см}^3$, высота столба суспензии до измерительной чашечки – $0,2 \text{ м}$. Эксперимент продолжается до тех пор, пока измерения веса осадка за 5 минут принимают очень близкие значения. Данные эксперимента представлены в табл. 7.

В соответствии с формулой (24) переходим к весовым долям и относительному времени. Находим параметры зависимости Розина–Раммлера по варианту 3 МНК с явными формулами нахождения параметров (37) и (36). Однако $y_{13} = y_{14} = 1$, непосредственное применение указанных формул приведет к аварийному останову, поэтому, следуя алгоритму, предложенному для решения проблем с особенностью, положим $y_{13} = 1 - 10^{-4}$, $y_{14} = 1 - 10^{-5}$, что позволяет обойти эту проблему.

На рис. 6 представлены экспериментальные значения в весовых долях и кривая осаждения, представленная зависимостью Розина–Раммлера, аппроксимирующей экспериментальные значения по МНК. Найденные параметры таковы $b=1,2138$, $c=0,576$.

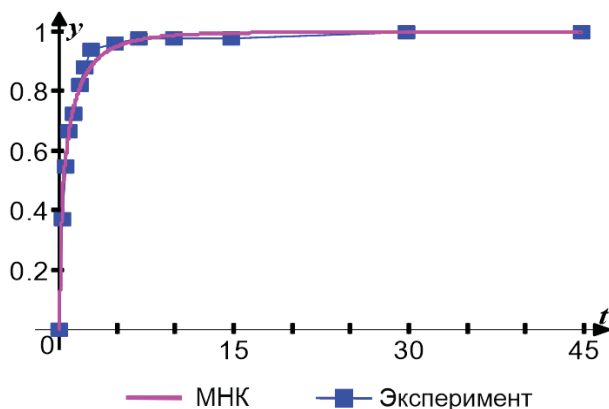


Рис. 6. Кривая седиментации из МНК и экспериментальные данные

Fig. 6. Sedimentation curve from the least squares method (LSM) and experimental data

Результаты седиментационного анализа, отражающие распределение частиц по размерам в системе, представляют в виде интегральной и дифференциальной функций (рис. 7, 8), вычисленных по формулам (44) и (46) соответственно. Максимальная доля частиц рассчитывается по (48).

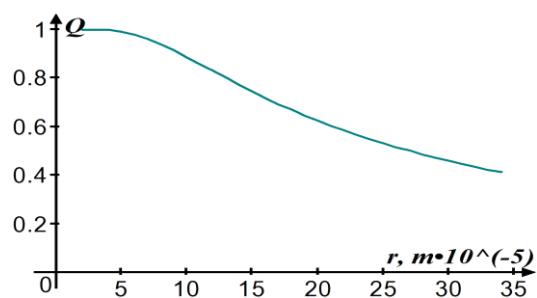


Рис. 7. Интегральная кривая распределения частиц по размерам

Fig. 7. Integral particle size distribution curve

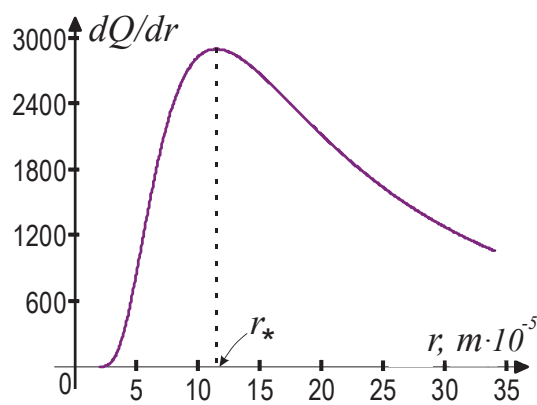


Рис. 8. Дифференциальная кривая распределения частиц по размерам

Fig. 8. Differential particle size distribution curve

Радиус, которому соответствует максимальная доля частиц эксперимента, определяем по формуле (47), он равен $r_* = 1.14 \cdot 10^{-4}$.

Заключение

Приведены варианты формул, полученных на основе МНК, позволяющие аппроксимировать экспериментальные данные соотношениями Шишковского и Розина–Раммлера с использованием как известных способов на основе нелинейного программирования, так и способов на основе решения трансцендентного уравнения. Приведены примеры применения полученных формул на данных реальных экспериментов.

Для известных алгебраических формул, которые позволяют найти решение безитерационно, но имеют особенность, предложен алгоритм обхода этой особенности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии: поверхностные явления и дисперсные системы. – М.: Альянс, 2004. – 463 с.
2. Rosin P., Rammmler E. The laws governing the fineness of powdered coal // *Journal of the Institute of Fuel*. – 1933. – Vol. 7. – № 31. – P. 29–36.
3. Манжай В.Н., Чеканцева Л.В. Нефтяные дисперсные системы. – Томск: Изд-во ТПУ, 2016. – 148 с.
4. Линник Ю.В. Метод наименьших квадратов и основы математико-статистической теории обработки наблюдений. – Л.: Физматгиз, 1962. – 352 с.
5. Квеско Н.Г., Росляк А.Т. Весовой седиментометр для автоматизированного измерения гранулометрического состава порошков // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. – 2000. – № 7. – С. 37–40.
6. Леконцев Е.А. Исследование причин адсорбции поверхностно-активных веществ при ПАВ заводнении // *Теория и практика современной науки: Сборник статей VII Международной научно-практической конференции*. – Пенза: МЦНС Наука и Просвещение, 2022. – С. 202–204.
7. Щелочное-ПАВ-полимерное (ASP) заводнение – эффективный метод увеличения нефтеотдачи на месторождениях вязких нефтей / Б.Ж. Жаппасбаев, И. Гусенов, А.В. Шахворостов, Т.К. Ахмеджанов, С.Е. Кудайбергенов // *Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа: Материалы 7-ой Всероссийской научно-практической конференции*. – Томск: ИОА СО РАН, 2016. – С. 90–93.
8. Повышение нефтеотдачи. Изучение адсорбции ПАВ-полимерных коктейлей / Н.Ю. Третьяков, Д.С. Адаховский, Н.В. Нестерова, Е.В. Кикирева // *Деловой журнал Neftegaz.RU*. – 2021. – № 8 (116). – С. 56–63.
9. Нвизуг-Би Л.К. Обзор современных представлений и анализ эффективности механизма вытеснения нефти из пористой среды с применением ПАВ // *Наука. Техника. Технологии (политехнический вестник)*. – 2018. – № 2. – С. 94–111.
10. Hatch L.P. Flow of fluids through granular material: Filtration, expansion, and hindered settling // *Eos, Transactions, American Geophysical Union*. – 1943. – T. 24. – № 2. – P. 536–546.
11. Study on the stability of a shear-thinning suspension used in oil well drilling / F.M. Fagundes, N.B.C. Santos, J.J.R. Damasceno, F.O. Arouca // *Oil & Gas Sciences and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles*. – 2018. – Vol. 73. – 10.
12. Дэннис Дж.-мл., Шнабель Р. Численные методы безусловной оптимизации и решения нелинейных уравнений. – М.: Мир, 1988. – 440 с.
13. Малышева Ж.Н., Новаков И.А. Теоретическое и практическое руководство по дисциплине «Поверхностные явления и дисперсные системы». – Волгоград: Изд-во ВолгГТУ, 2007. – 392 с.
14. From surface tension to molecular distribution: Modeling surfactant adsorption at the air–water interface / M. Peng, T.T. Duignan, C.V. Nguyen, A.V. Nguyen // *Langmuir*. – 2021. – Vol. 37. – № 7. – P. 2237–2255.
15. Adsorption of sodium dodecyl sulfate at water–dodecane interface in relation to the oil in water emulsion properties / S. Llamas, E. Santini, L. Liggieri, F. Salerni, D. Orsi, L. Cristofolini, F. Ravera // *Langmuir*. – 2018. – Vol. 34. – № 21. – P. 5978–5989.
16. Peng M., Nguyen A.V. Adsorption of ionic surfactants at the air–water interface: The gap between theory and experiment // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2020. – Vol. 275. – Art. 102052.
17. Machrafi H. Surface tension of nanoparticle dispersions unravelled by size-dependent non-occupied sites free energy versus adsorption kinetics // *NPJ Microgravity*. – 2022. – Vol. 8. – Art. 47.
18. Effect of silicon carbide on the surface tension and adsorption of SDS on the sandstone formation / A.P. Pandey, V. Roy, H. Kesarwani, G. Mittal, S. Sharma, A. Saxena // *Offshore Technology Conference Asia*. – Kuala Lumpur, 2022. – Art. OTC-31439-MS.
19. Иванов В.А. Применение технологии ASP-заводнения для повышения эффективности разработки нефтяных месторождений: выпускная квалификационная работа бакалавра. – Томск: ТПУ, 2023. – 80 с.
20. Фигуровский Н.А. Седиментометрический анализ. – М.: Изд-во АН СССР, 1948. – 334 с.
21. Vítěz T., Trávníček P. Particle size distribution of a waste sand from a waste water treatment plant with use of Rosin–Rammmler and Gates–Gaudin–Schumann mathematical model // *Acta Universitatis Agriculturae et Silviculturae Mendelianae Brunensis*. – 2014. – Vol. 59. – № 3. – P. 197–202.
22. Brown W.K., Wohletz K.H. Derivation of the Weibull distribution based on physical principles and its connection to the Rosin–Rammmler and lognormal distributions // *Journal of Applied Physics*. – 1995. – Vol. 78. – № 4. – P. 2758–2763.
23. An experimental study on the particle size and shape distribution of coal drill cuttings by dynamic image analysis / Z. Zhang, X. Lan, G. Wen, Q. Long, X. Yang // *Geofluids*. – 2021. – Vol. 2021. – Art. 5588248.
24. Дозморов П.С., Росляк А.Т. Методика преобразования накопительной функции седиментометра в гранулометрический состав горной породы // *Наука и образование: электронное научно-техническое издание*. – 2013. – № 6. – С. 267–274.

Информация об авторах

Владислав Михайлович Галкин, кандидат физико-математических наук, доцент отделения нефтегазового дела Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. vlg@tpu.ru

Юрий Степанович Волков, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник Института математики им. С.Л. Соболева СО РАН, Россия, 630090, г. Новосибирск, пр. Коптюга, 4. volkov@math.nsc.ru; <http://orcid.org/0000-0002-7298-8578>

Лилия Васильевна Чеканцева, старший преподаватель отделения нефтегазового дела Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. chlb@tpu.ru

Владимир Александрович Иванов, магистрант отделения нефтегазового дела Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. vai14@tpu.ru

Поступила в редакцию: 29.09.2023

Поступила после рецензирования: 26.10.2023

Принята к публикации: 20.12.2023

REFERENCES

1. Frolov Yu.G. *Colloidal chemistry course: surface phenomena and disperse systems*. Moscow, Alyans Publ., 2004. 463 p. (In Russ.)
2. Rosin P., Rammler E. The laws governing the fineness of powdered coal. *Journal of the Institute of Fuel*, 1933, vol. 7, no. 31, pp. 29–36.
3. Manzhai V.N., Chekantseva L.V. *Petroleum dispersed systems*. Tomsk, TPU Publ., 2016. 148 p. (In Russ.)
4. Linnik Yu.V. *The least squares method and the fundamentals of the mathematical and statistical theory of observation processing*. Leningrad, Fizmatgiz Publ., 1962. 352 p. (In Russ.)
5. Kvesko N.G., Roslyak A.T. Gravity sedimentometer for automated measurement of particle size distribution of powders. *Industrial Laboratory. Diagnostics of Materials*, 2000, no. 7, pp. 37–40. (In Russ.)
6. Lekontsev E.A. Study of the causes of adsorption of surfactants during surfactant flooding. *Theory and practice of modern science. Collection of articles of the VII International Scientific and Practical Conference*. Penza, MTSNS Nauka i Prosveshchenie Publ., 2022. pp. 202–204. (In Russ.)
7. Zhappasbaev B.Zh., Gusenov I., Shakhvorostov A.V., Akhmedzhanov T.K., Kudaibergenov S.E. Alkali-surfactant-polymer (ASP) flooding is an effective method for increasing oil recovery in viscous oil fields. *Oil and gas production, preparation, transportation. Proc. of the 7th All-Russian Scientific and Practical Conference*. Tomsk, IOA SO RAN Publ., 2016. pp. 90–93. (In Russ.)
8. Tretyakov N.Yu., Adakhovskii D.S., Nesterova N.V., Kikireva E.V. Enhanced oil recovery. Study of adsorption of surfactant-polymer cocktails. *Neftegaz.RU*, 2021, no. 8 (116), pp. 56–63. (In Russ.)
9. Nvizug-Bi L.K. Review of modern concepts and analysis of the effectiveness of the mechanism for displacing oil from porous medium using surfactants. *The science. Technique. Technologies (Polytechnic Bulletin)*, 2018, no. 2, pp. 94–111. (In Russ.)
10. Hatch L.P. Flow of fluids through granular material: Filtration, expansion, and hindered settling. *Eos, Transactions, American Geophysical Union*, 1943, vol. 24, no. 2, pp. 536–546.
11. Fagundes F.M., Santos N.B.C., Damasceno J.J.R., Arouca F.O. Study on the stability of a shear-thinning suspension used in oil well drilling. *Oil & Gas Sciences and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles*, 2018, vol. 73, art. 10.
12. Dennis J.E., Schnabel R.B. *Numerical methods for unconstrained optimization and nonlinear equations*. Englewood Cliffs, Prentice-Hall, 1983. 378 p.
13. Malysheva Zh.N., Novakov I.A. *Theoretical and practical guide to the discipline “Surface phenomena and dispersed systems”*. Volgograd, VolgGTU Publ., 2007. 392 p. (In Russ.)
14. Peng M., Duignan T.T., Nguyen C.V., Nguyen A.V. From surface tension to molecular distribution: Modeling surfactant adsorption at the air–water interface. *Langmuir*, 2021, vol. 37, no. 7, pp. 2237–2255.
15. Llamas S., Santini E., Liggieri L., Salerni F., Orsi D., Cristofolini L., Ravera F. Adsorption of sodium dodecyl sulfate at water–dodecane interface in relation to the oil in water emulsion properties. *Langmuir*, 2018, vol. 34, no. 21, pp. 5978–5989.
16. Peng M., Nguyen A.V. Adsorption of ionic surfactants at the air–water interface: the gap between theory and experiment. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2020, vol. 275, art. 102052.
17. Machrafi H. Surface tension of nanoparticle dispersions unravelled by size-dependent non-occupied sites free energy versus adsorption kinetics. *NPJ Microgravity*, 2022, vol. 8, art. 47.
18. Pandey A.P., Roy V., Kesarwani H., Mittal G., Sharma S., Saxena A. Effect of silicon carbide on the surface tension and adsorption of SDS on the sandstone formation. *Offshore Technology Conference Asia*, Kuala Lumpur, 2022, art. OTC-31439-MS.
19. Ivanov V.A. *Application of ASP-flooding technology to improve the efficiency of oil field development*. Bachelor's thesis. Tomsk, TPU Publ., 2023. 80 p. (In Russ.)
20. Figurovskii N.A. Sedimentometric analysis. Moscow, AN SSSR Publ., 1948. 334 p. (In Russ.)
21. Vítěz T., Trávníček P. Particle size distribution of a waste sand from a waste water treatment plant with use of Rosin–Rammler and Gates–Gaudin–Schumann mathematical model. *Acta Universitatis Agriculturae et Silviculturae Mendelianae Brunensis*, 2014, vol. 59, no. 3, pp. 197–202.
22. Brown W.K., Wohletz K.H. Derivation of the Weibull distribution based on physical principles and its connection to the Rosin–Rammler and lognormal distributions. *J. Appl. Phys.*, 1995, vol. 78, no. 4, pp. 2758–2763.
23. Zhang Z., Lan X., Wen G., Long Q., Yang X. An experimental study on the particle size and shape distribution of coal drill cuttings by dynamic image analysis. *Geofluids*, 2021, vol. 2021, art. 5588248.
24. Dozmorov P.S., Roslyak A.T. Methodology for converting the accumulation function of a sedimentometer into the granulometric composition of rock. *Science and Education*, 2013, no. 6, pp. 267–274. (In Russ.)

Information about the authors

Vladislav M. Galkin, Cand. Sc., Associate Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. vlg@tpu.ru

Yuriy S. Volkov, Dr. Sc., Chief Researcher, Sobolev Institute of Mathematics, 4, Koptug avenue, Novosibirsk, 630090, Russian Federation. volkov@math.nsc.ru; <http://orcid.org/0000-0002-7298-8578>

Liliya V. Chekantseva, Senior Lecturer, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. chlb@tpu.ru

Vladimir A. Ivanov, Master's Student, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. vai14@tpu.ru

Received: 29.09.2023

Revised: 26.10.2023

Accepted: 20.12.2023

УДК 62-932.2
DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4154
Шифр специальности ВАК: 2.4.6

Дегазация стали в сталеплавильных агрегатах непрерывного действия

В.А. Мурашов^{1✉}, К.В. Строгонов¹, А.А. Борисов², Д.Д. Львов¹

¹ Национальный исследовательский университет «МЭИ», Россия, г. Москва

² Государственный университет просвещения, Россия, г. Мытищи

✉ MurashovViacA@mpei.ru

Аннотация. Требования к качеству стальной продукции диктуют необходимость увеличения доли вакуумированной стали. Помимо этого, рост себестоимости топлива, а также стремление общества и государства к декарбонизации различных отраслей промышленности, в том числе и чёрной металлургии, требует от компаний снижения топливных затрат и переход на более современные и чистые технологии. Снижение удельного потребления топлива, а соответственно, и выбросов возможно за счёт перехода на непрерывное производство с минимизацией затрат на прогрев оборудования и поддержание заданной температуры в вакууматоре в процессах технологического простоя. В статье рассматриваются вопросы дегазации стального расплава в вакууматорах непрерывного действия П-образного типа в сталеплавильных агрегатах непрерывного действия. **Цель:** рассмотреть влияние разряжения над расплавом на характерный размер пузырька газа, скорость и время его всплытия в дегазационной установке П-образного типа, на основе полученных зависимостей определить характерные размеры вакуум-камеры и энергетический эффект от перехода на непрерывный процесс вакуумирования. **Методы:** аналитические методы. **Результаты.** Определен характерный размер пузырька в расплаве стали под действием вакуума разной степени. Изучено влияние разрежения на скорость вакуумирования и габариты дегазационной установки. Определен энергетический эффект от перехода на непрерывное вакуумирование. Предложенная методика справедлива для жидких сред, расчёты представлены на примере расплава стали. На основе проведённых расчётов установлено влияние разрежения на процесс вакуумирования расплава стали, определены габариты вакуум-камеры, сопоставимые с представленными на рынке РН-вакууматорами при схожей производительности и качестве готовой продукции, и оценено снижение энергозатрат при дегазации стали в непрерывном вакууматоре, в сравнении с действующими циркуляционными установками.

Ключевые слова: энергоэффективность, вакуумирование, сталь, расплав, разрежение, сталеплавильный агрегат непрерывного действия

Благодарности: Работа выполнена в рамках проекта «Разработка и исследование конструктивных решений для использования водорода и повышения эффективности процесса восстановления железа при производстве стали» при поддержке гранта Национального исследовательского университета «МЭИ» на реализацию программы научных исследований «Приоритет 2030: Технологии будущего» в 2022–2024 гг.

Для цитирования: Дегазация стали в сталеплавильных агрегатах непрерывного действия / В.А. Мурашов, К.В. Строгонов, А.А. Борисов, Д.Д. Львов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 1. – С. 140–147. DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4154

UDC 62-932.2
DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4154

Steel degassing in continuous steel melting units

V.A. Murashov^{1✉}, K.V. Strogonov¹, A.A. Borisov², D.D. Lvov¹

¹ National Research University «Moscow Power Engineering Institute», Moscow, Russian Federation

² State University of Education, Mytishchi, Russian Federation

✉ MurashovViacA@mpei.ru

Abstract. The requirements for the quality of steel products dictate the need to increase the share of evacuated steel. In addition, the growing cost of fuel, as well as the desire of society and the state to decarbonize various industries, including ferrous metallurgy, requires companies to reduce fuel costs and switch to more modern and cleaner technologies. Reducing the specific fuel consumption, and, accordingly, emissions, is possible due to the transition to continuous production, minimizing the cost of heating the equipment and maintaining the set temperature in the degasser during technological downtime. The article deals with the issues of steel melt degassing in U-type continuous degassers in continuous steel making units. **Aim.** To consider the influence of rarefaction of a gas bubble on the characteristic size over the melt, speed and time of its surfacing in a U-type degassing unit. Based on the obtained dependences, to determine the characteristic size of a vacuum chamber and energy effect of switching to a continuous vacuumization. **Methods.** Analytical methods. **Results.** The authors have determined a bubble characteristic size in a steel melt under vacuum of different degrees. They studied the effect of vacuum on vacuumization speed and the degassing unit dimensions. The energy effect of switching to continuous vacuumization was determined. The proposed methodology is valid for liquid media, the calculations are presented on the example of molten steel. Based on the conducted calculations, the depression influence on molten steel vacuumization was determined. The vacuum chamber dimensions, comparable with RH-vacuum cleaners presented at the market of similar productivity and quality of finished products, as well as reducing energy consumption for steel degassing in a continuous vacuum degasser, compared with the existing circulating installation, were determined.

Keywords: energy efficiency, vacuuming, steel, melt, vacuum, continuous steel making unit

Acknowledgments: The investigation was carried out within the framework of the project “Development and research of design solutions for using hydrogen and increasing iron reduction efficiency in steel production” with the support of a subvention from National Research University “Moscow Power Engineering Institute” for implementation of the internal research program “Priority 2030: Future Technologies” in 2022–2024.

For citation: Murashov V.A., Strogonov K.V., Borisov A.A., Lvov D.D. Steel degassing in continuous steel melting units. *Bulletin of Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 1, pp. 140–147. DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4154

Введение

Выпуск стали увеличивается из года в год. Так, по статистике World Steel Association (WSA), за последние 20 лет (с 2000 по 2021 гг.) средний мировой прирост составил более 4 %. Всё это связано с непрерывным ростом индустриализации и населения нашей планеты. При этом по прогнозам экспертов спрос на сталь в 2023 г. вырастет на 2,2 % и достигнет 1 881,4 млн т [1]. Всё это сопутствует ежегодному росту цен на топливо и высоким выбросам вредных веществ в окружающую среду около 1,5 т/т стали, большую часть из которых составляют выбросы CO₂, высокая концентрация которого является одним из основных факторов повышения средней температуры поверхности Земли [2–5]. Именно поэтому ключевым вектором развития в соответствии с хартией WSA является «Proactively address climate change and take effective actions to minimize the industry’s GHG emissions», направленный на уменьшение эмиссии диоксида углерода и снижение потребления энергетических ресурсов при производстве стали [1].

Этого можно достичь переходом с традиционных ковшевых технологий на сталеплавильный агрегат непрерывного действия (САНД) [6–8]. Но переход на непрерывный процесс производства стали потребует и новых технологических решений по её вакуумированию, ведь процесс дегазации повышает качество стальной продукции и крайне важен и необходим при производстве легированных и особо прочных сталей [9–12]. При этом переход на непрерывное вакуумирование позволит, в сравне-

нии с действующими технологиями, минимизировать потери энергии и, как следствие, снизить расход топлива и количество вредных выбросов при прогреве и поддержании температуры вакуумной камеры в период технологического простоя, которые длятся порядка 48 и 2 часов соответственно и характерны для вакууматоров периодического действия [13].

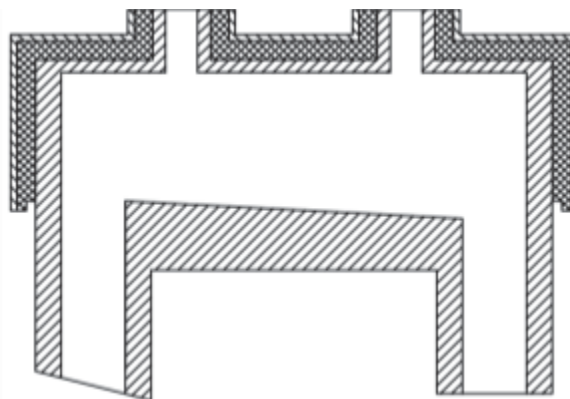


Рис. 1. Эскиз непрерывной дегазационной установки
Fig. 1. Sketch of a continuous degassing unit

Научная новизна работы заключается в исследовании непрерывной дегазации расплава стали при создании разрежения (вакуума) для вакууматора П-образного типа [6] (рис. 1) аналитическими методами. Их практическая значимость направлена на обеспечение снижения удельных энергетических

затрат и выбросов вредных веществ в процессе вакуумирования, а также на улучшение показателей стойкости футеровки за счёт значительного сокращения числа теплоперепадов [14].

Материалы и методы

Определение скорости осветления и времени всплытия пузырька

Диаметр пузырька и его форма в значительной степени влияют на скорость всплытия и коэффициент сопротивления газовых включений, поэтому в первом приближении, в соответствии с работами [15–17], предположим, что для всплывающего пузырька характерен ламинарный или стоковый режим всплытия.

Уравнение, определяющее скорость всплытия свободного воздушного пузыря в зависимости от его радиуса в различных жидкостях в соответствии с работами [18, 19]:

$$U = 2\alpha g \rho R^2 / 9\mu, \quad (1)$$

где $\alpha=1$ (при теоретическом выводе) – числовая константа; $\rho=7000 \text{ кг/м}^3$ – плотность расплава стали при 1400°C ; R – радиус газового пузырька; $\mu = 0,0064 \text{ Па}\cdot\text{с}$ – вязкость расплава стали.

Учтём влияние вакуума на размер газовой фракции. Создание разрежения над расплавом положительно скажется на времени дегазации, увеличив скорость всплытия газового пузырька. Получим следующую зависимость диаметра от разрежения:

$$D = D_0 \cdot \sqrt[3]{P_0 / (P_{\text{абс}})}, \quad (2)$$

где $D_0=0,001 \text{ м}$ – характерный диаметр пузырька; $P_0=101,3 \text{ кПа}$ – атмосферное давление над расплавом; $P_{\text{абс}} = P_0 - \Delta P$ – абсолютное давление над поверхностью расплава.

Из уравнения (1) с учётом уравнения (2) получим зависимость скорости всплытия пузырька от абсолютного давления над расплавом:

$$U = 2g\rho(R_0 \cdot \sqrt[3]{P_0 / (P_{\text{абс}})})^2 / 9\mu. \quad (3)$$

На рис. 2 приведён график зависимости скорости дегазации расплава при различных давлениях над расплавом. Расчётные данные показывают резкий рост скорости газового пузырька при достижении вакуума. Это позволяет уменьшить время, затрачиваемое на дегазацию расплава, увеличить производительность вакууматора и снизить тепловые потери, тем самым уменьшив удельные затраты энергоресурсов.

Но формула (1) справедлива для ламинарного всплытия и малых чисел Re . Так, при давлении над расплавом в $1,3 \text{ кПа}$, в соответствии с выражением (3) и рис. 2, скорость всплытия пузырька составит около 11 м/с , а число $Re=12000$ (4), что не соответствует ламинарному режиму всплытия.

$$Re = \rho U D / \mu \quad (4)$$

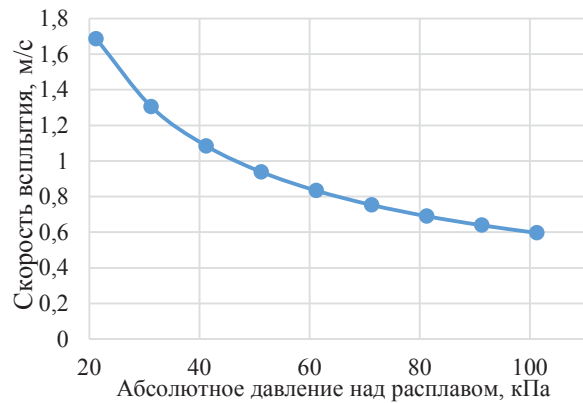


Рис. 2. График зависимости скорости дегазации расплава от давления над поверхностью расплава

Fig. 2. Graph of dependence of melt degassing rate on pressure above the melt surface

Следовательно, для турбулентного потока можно применить уравнение И.Г. Маленкова [17], тогда скорость всплытия пузырька газа:

$$U = \alpha \left(\beta \frac{2\sigma}{D \cdot \rho} + \frac{g \cdot D}{2} \right)^{1/2}, \quad (5)$$

где $\alpha, \beta=1$ (при теоретическом выводе) – числовые константы.

С учётом выражения (2) получим график зависимости скорости всплытия пузырька от давления над расплавом (рис. 3).

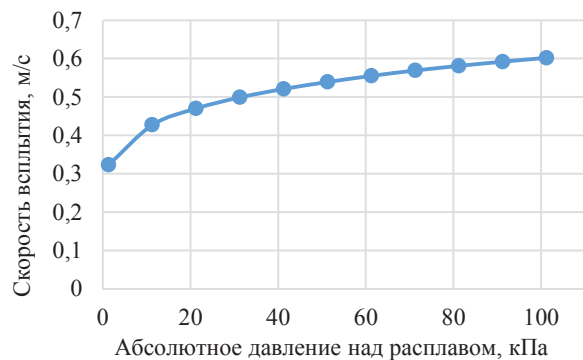


Рис. 3. График зависимости скорости всплытия пузырька от давления над поверхностью расплава

Fig. 3. Graph of a bubble resurfacing rate dependence on the pressure above the melt surface

Из графика следует, что с увеличением вакуума над поверхностью расплава в вакууматоре (увеличением диаметра пузырька) при определённых размерах газового пузырька скорость его всплытия уменьшается и при абсолютном давлении в $1,3 \text{ кПа}$ составляет $0,3 \text{ м/с}$, что соответствует результатам, полученным в работах [19, 20].

Исходя из скорости пузырька время его всплытия можно определить по следующей формуле:

$$\tau = h/U,$$

где h – высота слоя расплава, равна 0,4 м.

Таким образом, с учётом скорости всплытия пузырька (5) время всплытия рассчитывается по формуле (6) и при абсолютном давлении над расплавом в 1,3 кПа составляет 1,2 с.

$$\tau = h / \left(\alpha \left(\frac{\beta \frac{2\sigma}{(D_0 \cdot \sqrt[3]{\frac{P_0}{P_{абс}}}) \cdot \rho}}{+ \frac{g \cdot (D_0 \cdot \sqrt[3]{\frac{P_0}{P_{абс}}})}{2}} \right)^{1/2} \right). \quad (6)$$

Однако в соответствии с работами [20, 21] время всплытия пузырька газа не является определяющим. И в процессе диффузии пузырька водорода выделяют три стадии:

- диффузию атомов растворенного в металле газа к поверхности дегазации;
- образование молекул газа, адсорбированных на поверхности дегазации;
- десорбцию молекул газа с поверхности дегазации в газовую фазу.

Исходя из этого можно сделать вывод, что скорость удаления газовых включений зависит от концентрации водорода, а следовательно, она изменяется в процессе вакуумирования.

Время процесса дегазации, необходимое для достижения содержания водорода в заданных пределах, определяется по формуле [19–22]:

$$\tau = -\frac{1}{k_n} \cdot \ln \left(\frac{[\%H_k] - [\%H_{равн}]}{[\%H_n] - [\%H_{равн}]} \right), \quad (7)$$

где $k_n=0,13 \text{ мин}^{-1}$ – константа скорости удаления водорода; $[\%H_k]=1,5 \text{ ppm}$ – конечная концентрация водорода; $[\%H_n]=6 \text{ ppm}$ – начальная концентрация водорода; $[\%H_{равн}]=0,8 \text{ ppm}$ – равновесная концентрация водорода (таблица).

С учётом подстановки и времени всплытия пузырька получим время вакуумирования расплава стали $\tau \approx 15,5$ минут.

Таблица. Равновесное содержание водорода при различных давлениях

Table. Equilibrium hydrogen content at various pressures

Параметр/Parameter	Значение/Value			
p_{H_2} , атм/atm	1,0	0,1	0,01	0,001
$[H]$, ppm	25,6	8,1	2,6	0,8

На основе уравнения (7) и таблицы получим график зависимости времени дегазации расплава

стали от давления на поверхности расплава в вакуум-камере (рис. 4).

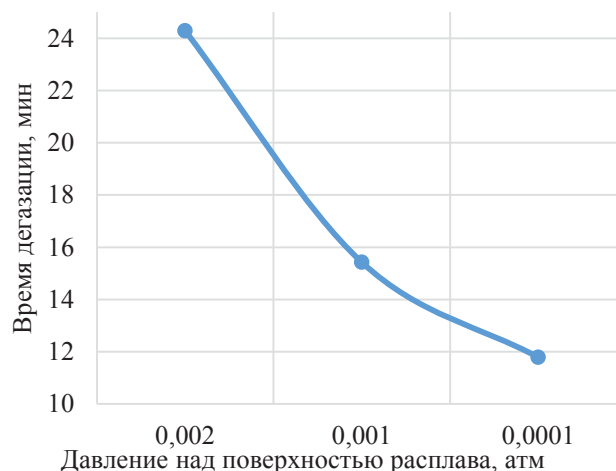


Рис. 4. График зависимости времени дегазации от давления над поверхностью расплава

Fig. 4. Dependence of degassing time on pressure above the melt surface

Исходя из полученного графика можно сделать вывод, что с увеличением разряжения над поверхностью расплава в дегазационной установке, несмотря на уменьшение скорости всплытия пузырька (рис. 3), время вакуумирования расплава стали уменьшается, так как уменьшается равновесное содержание водорода.

Результаты

Определение габаритов вакуум-камеры

Зная время всплытия $\tau=15,5$ минут, можно определить длину вакуум-камеры П-образного типа:

$$L = \frac{G}{b \cdot h \cdot \rho} \cdot \tau,$$

где $G=9,722 \text{ кг/с}$ – массовый расход расплава (производительность печи); $b=1,5 \text{ м}$ – ширина вакууматора (равна ширине печи [15]).

С учётом подстановки получим длину вакууматора $L=2,15 \text{ м}$, которая равна габаритным характеристикам действующих вакууматоров РН-типа [23–25].

Создание разряжения над поверхностью расплава в вакууматоре требует уравнивания давлений в плоскости на поверхности расплава в плавильной камере, для чего необходимо создать давление столбом расплава, что ведёт к удлинению патрубка для подачи расплава в дегазационную камеру. Необходимость этого связана с требованиями по сохранению скорости движения жидкой стали внутри вакууматора, равной скорости движения внутри САНД. Высота патрубков определяется исходя из формул

(8), (9), равна $H=1,5$ м и сопоставима с габаритами циркуляционных вакууматоров [25].

$$p_{\text{атм}} = \rho \cdot g \cdot H + (P_{\text{абс}}), \quad (8)$$

$$H = \Delta p \cdot 1000 / \rho g. \quad (9)$$

Определение энергетического эффекта

Исходя из температурного графика работы вакууматора периодического действия (рис. 5) и данных, описанных в работах [13, 25], следует, что перед началом процесса вакуумирования проводят обязательный прогрев дегазационной установки до температуры 1100...1150 °С, процесс которого занимает порядка 48 часов, затем идёт процесс вакуумирования, длящийся от 30 минут до 2 часов [26], и после завершения дегазации на протяжении 2 ч и более поддерживается температура внутри вакууматора, что обуславливается технологическими процессами, в ожидании следующего ковша.

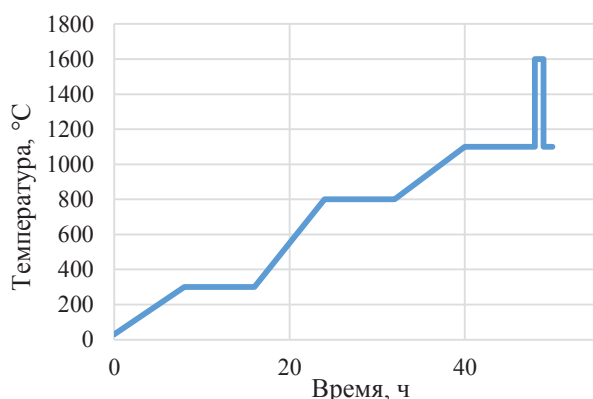


Рис. 5. Температурный график работы вакууматора RH-типа

Fig. 5. Temperature graph of a RH-type degasser operation

При подогреве вакууматора в период простоя природным газом его часовой расход составляет примерно 140 м³/ч. Объем сталеплавильного ковша 354 т. Теплотворная способность природного газа 33,5 МДж/м³. Таким образом, на подогрев вакууматора в период простоя, без учёта предварительного прогрева, в пересчёте на тонну стали расходуется 0,8 м³ газа, или 26,5 МДж тепловой энергии, которые фактически являются потерями в окружающую среду. Следовательно, переход на непрерывное ва-

куумирование стали позволит сократить затраты энергии на 26,5 МДж/т.

Заключение

Выпуск стали, в том числе и вакуумированной, ежегодного увеличивается, при этом перед производителями стоит задача минимизации издержек, чего можно достичь уменьшением потерь и, как следствие, уменьшением расхода энергетических ресурсов. Одним из способов снижения энергопотребления является переход на непрерывный процесс производства стали, в том числе и в области вакуумирования жидкой стали. В статье рассмотрена П-образная конструкция вакууматора непрерывного действия [6]. Получены зависимости, позволяющие определить влияние разрежения в вакуум-камере на скорость всплытия пузырька, время дегазации расплава и габаритные характеристики установки. При абсолютном давлении над расплавом в 1,3 кПа рассчитана скорость всплытия пузырька газа и время вакуумирования жидкого металла, которые равны, соответственно, 0,3 м/с и 15,5 минутам. Для заданных условий определены габариты вакуум-камеры, длина вакуум-камеры равна 2,15 м, высота патрубков 1,5 м, которые сопоставимы с представленными на рынке RH-вакууматорами при схожих производительности и качестве готовой продукции [23]. Проведена оценка энергетических затрат – так, переход на непрерывное вакуумирование позволяет сократить затраты энергии на подогрев вакуум-камеры в момент технологического простоя на 26,5 МДж на тонну стали, или на 0,8 м³/т. Таким образом, исследуемые меры могут привести к удельному сокращению тепловых потерь в окружающую среду и повышению эффективности производства за счёт сокращения энергозатрат на процесс подогрева вакууматора в период технологического простоя. Помимо этого, переход на непрерывный процесс дегазации позволит снизить число ремонтных интервалов, так как в значительной степени снижается число тепловых перепадов [14, 27], а следовательно, снизить затраты на проведение ремонтных работ и увеличить время работы оборудования. Переход на САНД позволит сократить тепловые потери в период транспортировки расплава между плавильным цехом и зоной вакуумирования [24, 28, 29].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. World Steel in Figures 2022. URL: <https://worldsteel.org/steel-topics/statistics/world-steel-in-figures-2022/> (дата обращения: 21.01.2023).
2. Comparative evaluation of energy efficiency and GHG emissions for alternate iron-and steelmaking process technologies / Y. Gordon, S. Kumar, M. Freislich, Yu. Yaroshenko // Творческое наследие В.Е. Грум-Гржимайло: история, современное состояние, будущее. – Екатеринбург: Уральский федеральный университет, 2014. – Ч. 1. – С. 50–59.
3. The rise in global atmospheric CO₂, surface temperature, and sea level from emissions traced to major carbon producers / B. Ekwurzel, J. Boneham, M. Dalton, R. Heede, R. Mera, M. Allen, P. Frumhoff // Climatic Change. – 2017. – V. 144. – № 4. – P. 579–590.

4. Vogl V., Åhman M., Nilsson L.J. The making of green steel in the EU: a policy evaluation for the early commercialization phase // *Climate Policy*. – 2021. – Vol. 21. – № 1. – P. 78–92.
5. Fan Z., Friedmann S.J. Low-carbon production of iron and steel: Technology options, economic assessment, and policy // *Joule*. – 2021. – Vol. 5. – № 4. – P. 829–862.
6. Иванцов Г.П., Василивицкий А.В., Смирнов В.И. Непрерывный сталеплавильный процесс. – М.: Металлургия, 1967. – 147 с.
7. Агрегат непрерывного получения стали: пат. Рос. Федерация № 2760199; заявл. 30.12.2020; опубл. 22.11.2021, Бюл. № 33.
8. Continuous steelmaking unit of bubbling type / K. Strogonov, L. Kornilova, A. Popov, A. Zdarov // *Proceedings of the International Symposium on Sustainable Energy and Power Engineering 2021*. – Singapore: Springer Nature Singapore, 2022. – P. 63–72.
9. Керимов Р.И. Опыт внедрения физических методов при внепечной обработке электростали // *Технология машиностроения и материаловедение*. – 2019. – № 3. – С. 73–82.
10. Мирзаянова С.Б., Юсупходжаев А.А. Исследование возможности повышения качества выплавляемой стали процессом вакуумирования // *Science Time*. – 2019. – № 5 (65). – С. 68–72.
11. Influence of steel vacuuming on the reduction of hydrogen content / M. Radu, S. Serban, E. Popa, T. Heput // *Journal of Physics: Conference Series*. IOP Publishing, 2020. – Vol. 1426. – № 1. – P. 012052.
12. Improving shipbuilding steel grade quality at stages of smelting, secondary refining, and continuous casting / P. Kovalev, S. Riaboshuk, A. Issagulov, S. Kvon, V. Kulikov // *Metals*. – 2019. – Vol. 9. – № 2. – P. 203.
13. Заболотский А.В., Аксельрод Л.М., Овсянников В.Г. Объемное моделирование термических напряжений в футеровке циркуляционного вакууматора // *Сталь*. – 2014. – № 12. – С. 10–14.
14. Протасов А.В. Отечественные разработки оборудования и технологии поточного вакуумирования стали в процессе непрерывной разливки // *Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации*. 2020. – Т. 76. – № 10. – С. 1004–1012.
15. Разработка энергоэффективной печи барботажного типа / В.А. Мурашов, А.А. Борисов, А.С. Попов, К.С. Строгонов // *Технологии будущего* – М.: ИД МЭИ, 2022. – С. 284–289.
16. Strogonov K.V., Zdarov A.A. Energy saving of high-temperature processes by intensive melt degassing // *Journal of Physics: Conference Series*. IOP Publishing. – 2020. – Vol. 1683. – № 5. – P. 052029.
17. Development of a degassing plant for a promising melting reactor for basalt / K. Strogonov, L. Kornilova, A. Popov, A. Zdarov // *Proceedings of ICEPP 2021* / ed. by Y. Vankov. – Cham: Springer International Publishing, 2022. – Vol. 190. – P. 142–150.
18. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. – М.: Физматгиз, 1959. – 700 с.
19. Чанцев В.Ю. Определение параметров воздушно-пузырькового барботажа в воде // *Проблемы Арктики и Антарктики*. – 2017. – № 1. – С. 39–45.
20. К вопросу удаления водорода из металла в вакууматоре циркуляционного типа / А.А. Метелкин, О.Ю. Шешуков, И.В. Некрасов, О.И. Шевченко, А.Ю. Корогодский // *Теория и технология металлургического производства*. – 2016. – № 1 (18). – С. 29–33.
21. Корнеев С.В. Современные подходы к удалению водорода из стали // *Металлургия: республиканский межведомственный сборник научных трудов*. – Минск: БНТУ, 2018. – № 39. – С. 3–11.
22. Селиванов В.Н., Буданов Б.А., Аланкин Д.В. Кинетическая модель удаления водорода при циркуляционном вакуумировании стали // *ТитМПИ*. – 2013. – № 1 (13). – С. 31–33.
23. Бигеев В.А., Столяров А.М., Валиахметов А.Х. Металлургические технологии в высокопроизводительном электросталеплавильном цехе. – М.; Вологда: Инфра-Инженерия, 2020. – 320 с.
24. Морозов А.П., Агапитов Е.Б. Интенсификация комплексной обработки стали при циркуляционном вакуумировании с плазменным нагревом: монография. – Магнитогорск: МГТУ, 2003. – 139 с.
25. Ковязин И.В. Исследование технологических параметров циркуляционного вакууматора с целью совершенствования конструкции вакуум-камеры: магистерская диссертация. – Нижний Тагил, 2021. – 82 с.
26. Operation method of ladle refining treatment: U.S. Patent Application No. 17/756,478, 2023.
27. Numerical simulation of thermal insulation and longevity performance in new lightweight ladle / Y. Sun, J. Tian, D. Jiang, B. Tao, Y. Liu, J. Yun, D. Chen // *Concurrency and Computation: Practice and Experience*. – 2020. – Vol. 32. – № 22. – P. e5830.
28. Некоторые особенности производства If-сталей / М.В. Зарецкий, П.С. Власова, А.В. Федянин, А.А. Кошкарар // *Технологии Металлургии, Машиностроения и Материалобработки*. – 2020. – № 19. – С. 80–88.
29. Lin C.S. Analysis of temperature dropping of molten steel in ladle for steelmaking // *China Steel Technical Report*. – 2022. – № 35. – P. 7–12.

Информация об авторах

Вячеслав Андреевич Мурашов, студент Национального исследовательского университета «МЭИ», Россия, 111250, г. Москва, ул. Красноказарменная, 14/1. MurashovViacA@mpei.ru; <http://orcid.org/0009-0007-9576-8539>

Константин Владимирович Строгонов, кандидат технических наук, доцент кафедры инновационных технологий наукоемких отраслей Национального исследовательского университета «МЭИ», Россия, 111250, г. Москва, ул. Красноказарменная, 14/1. StrogonovKV@mpei.ru; <http://orcid.org/0000-0003-3276-4403>

Андрей Александрович Борисов, аспирант, Государственный университет просвещения, Россия, 141014, г. Мытищи, ул. Веры Волошиной, 24. Andreyborisov1998@mail.ru

Дмитрий Дмитриевич Львов, аспирант Национального исследовательского университета «МЭИ», Россия, 111250, г. Москва, ул. Красноказарменная, 14/1. LvovDD@mpei.ru; <http://orcid.org/0000-0002-3808-2094>

Поступила в редакцию: 31.03.2023

Поступила после рецензирования: 01.06.2023

Принята к публикации: 13.12.2023

REFERENCES

1. *World Steel in Figures 2022*. Available at: <https://worldsteel.org/steel-topics/statistics/world-steel-in-figures-2022> (accessed: 21 January 2023).
2. Gordon Y., Kumar S., Freislich M., Yaroshenko Yu. Comparative evaluation of energy efficiency and GHG emissions for alternate iron-and steelmaking process technologies. *Creative legacy of V.E. Grum-Grzhimailo: history, modern state, future*. Ekaterinburg, 2014, pp. 50–59. (In Russ.)
3. Ekwurzel B., Boneham J., Dalton M., Heede R., Mera R., Allen M., Frumhoff P. The rise in global atmospheric CO₂, surface temperature, and sea level from emissions traced to major carbon producers. *Climatic Change*, 2017, vol. 144, no. 4, pp. 579–590.
4. Vogl V., Åhman M., Nilsson L. J. The making of green steel in the EU: a policy evaluation for the early commercialization phase. *Climate Policy*, 2021, vol. 21, no. 1, pp. 78–92.
5. Fan Z., Friedmann S. J. Low-carbon production of iron and steel: technology options, economic assessment, and policy. *Joule*, 2021, vol. 5, no. 4, pp. 829–862.
6. Ivantsov G.P., Vasilivitskii A.V., Smirnov V.I. *Continuous steelmaking*. Moscow, Metallurgiya Publ., 1967. 147 p. (In Russ.)
7. Strogonov K.V., Kornilova L.V. *Continuous steel production unit*. Patent RF, no. 2760199, 2021. (In Russ.)
8. Strogonov K., Kornilova L., Popov A., Zdarov A. Continuous steelmaking unit of bubbling type. *Proceedings of the International Symposium on Sustainable Energy and Power Engineering 2021*. Singapore, Springer Nature, 2022. pp. 63–72.
9. Kerimov R.I. Experience in implementation of physical methods in out-of-furnace processing of electric steel. *Engineering technology and materials science*, 2019, no. 3, pp. 73–82. (In Russ.)
10. Mirzazhanova S.B., Yusupkhodzhaev A.A. Study of the possibility of increasing sold steel quality by the vacuum process. *Science Time*, 2019, no. 5 (65), pp. 68–72. (In Russ.)
11. Radu M., Serban S., Popa E., Heput T. Influence of steel vacuuming on the reduction of hydrogen content. *Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing*, 2020, vol. 1426, no. 1, pp. 012052.
12. Kovalev P., Riaboshuk S., Issagulov A., Kvon S., Kulikov V. Improving shipbuilding steel grade quality at stages of smelting, secondary refining, and continuous casting. *Metals*, 2019, vol. 9, no. 2, pp. 203.
13. Zabolotsky A.V., Axelrod L.M., Ovsyannikov V.G. Volumetric modeling of thermal stresses in the lining of a circulating degasser. *Steel*, 2014, no. 12, pp. 10–14. (In Russ.)
14. Protasov A.V. Domestic developments of equipment and technology for in-line vacuum degassing of steel in the process of continuous casting. *Chernaya metallurgiya. Byulleten nauchno-tehnicheskoi i ekonomicheskoi informatsii*, 2020, vol. 76, no. 10, pp. 1004–1012. (In Russ.)
15. Murashov V.A., Borisov A.A., Popov A.S., Strogonov K.S. Development of energy efficient bubble furnace. *Technologies of the future*. Moscow, MPEI Publ. house, 2022. pp. 284–289. (In Russ.)
16. Strogonov K.V., Zdarov A.A. Energy saving of high-temperature processes by intensive melt degassing. *Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing*, 2020, vol. 1683, no. 5, pp. 052029.
17. Strogonov K., Kornilova L., Popov A., Zdarov A. Development of a degassing plant for a promising melting reactor for basalt. *Proceedings of ICEPP 2021*. Ed. by Y. Vankov. Cham, Springer International Publ., 2022. Vol. 190, pp. 142–150.
18. Levich V.G. *Physical and chemical hydrodynamics*. Moscow, Fizmatgiz Publ., 1959. 700 p. (In Russ.)
19. Chantsev V.Yu. Determination of the parameters of air-bubble bubbling in water. *Problems of the Arctic and Antarctic*, 2017, no. 1, pp. 39–45. (In Russ.)
20. Metelkin A.A., Sheshukov O.Yu., Nekrasov I.V., Shevchenko O.I., Korogodsky A.Yu. On the issue of removing hydrogen from metal in a circulating degasser. *Theory and technology of metallurgical production*, 2016, no. 1 (18), pp. 29–33. (In Russ.)
21. Korneev S.V. Modern approaches to the removal of hydrogen from steel. *Metallurgiya: respublikanskii mezhdomestvennyy sbornik nauchnykh trudov*, 2018, no. 39, pp. 3–11. (In Russ.)
22. Selivanov V.N., Budanov B.A., Alankin D.V. Kinetic model of hydrogen removal during circulating degassing of steel. *TiTMP*, 2013, no. 1 (13), pp. 31–33. (In Russ.)
23. Bigeev V.A., Stolyarov A.M., Valiakhmetov A.Kh. *Metallurgical technologies in a high-performance electric steel-smelting shop*. Moscow; Vologda, Infra-Inzheneriya Publ., 2020. 320 p. (In Russ.)
24. Morozov A.P., Agapitov E.B. *Intensification of the complex treatment of steel during circulation degassing with plasma heating*. Magnitogorsk, MG TU Publ., 2003. 139 p. (In Russ.)
25. Kovyazin I.V. *Study of the technological parameters of the circulation degasser in order to improve the design of the vacuum chamber*. Master Diss. Nizhny Tagil, 2021. 82 p. (In Russ.)
26. Hirakawa K., Hirata K., Shimoda I., Yamauchi T., Uehara H. *Operation method of ladle refining treatment*. U.S. Patent Application No. 17/756,478, 2023.
27. Sun Y., Tian J., Jiang D., Tao B., Liu Y., Yun J., Chen D. Numerical simulation of thermal insulation and longevity performance in new lightweight ladle. *Concurrency and Computation: Practice and Experience*, 2020, vol. 32, no. 22, pp. e5830.
28. Zaretsky M.V., Vlasova P.S., Fedyanin A.V., Koshkarov A.A. Some features of production of if-steels. *Tekhnologii Metallurgii, Mashinostroeniya i Materialoobrabotki*, 2020, no. 19, pp. 80–88. (In Russ.)
29. Lin C.S. Analysis of temperature dropping of molten steel in ladle for steelmaking. *China Steel Technical Report*, 2022, no. 35, pp. 7–12.

Information about the authors

Viacheslav A. Murashov, Student, National Research University «Moscow Power Engineering Institute», 14, Krasnokazarmennaya street, Moscow, 111250, Russian Federation. MurashovViacA@mpei.ru; <http://orcid.org/0009-0007-9576-8539>

Konstantin V. Strogonov, Cand. Sc., Associate Professor, National Research University «Moscow Power Engineering Institute», 14, Krasnokazarmennaya street, Moscow, 111250, Russian Federation. StrogonovKV@mpei.ru; <http://orcid.org/0000-0003-3276-4403>

Andrey A. Borisov, Postgraduate Student, State University of Education, 24, Vera Voloshina street, Mytishchi, 141014, Russian Federation. Andreyborisov1998@mail.ru

Dmitry D. Lvov, Postgraduate Student, National Research University «Moscow Power Engineering Institute», 14, Krasnokazarmennaya street, Moscow, 111250, Russian Federation. LvovDD@mpei.ru; <http://orcid.org/0000-0002-3808-2094>

Received: 31.03.2023

Revised: 01.06.2023

Accepted: 13.12.2023

УДК 551.35

DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4415

Шифр специальности ВАК: 1.6.4

Органическое вещество донных осадков Чаунской губы (Восточно-Сибирское море): результаты пиролитического анализа по методу Rock-Eval

Н.А. Полтавская^{1✉}, Е.В. Гершелис¹, А.Н. Чаркин²,
Е.И. Ярощук², Н.В. Гусева¹, И.П. Семилетов^{2,1}

¹ *Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г. Томск*

² *Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН, Россия, г. Владивосток*

✉ geoikigai@tpu.ru

Аннотация. *Актуальность* исследования продиктована необходимостью оценки функционирования биогеохимического режима арктического региона путем изучения геохимических свойств органического вещества донных осадков на примере Чаунской губы (акватория Восточно-Сибирского моря). *Цель:* изучение пространственной изменчивости геохимических параметров органического вещества донных осадков Чаунской губы с применением метода Rock-Eval, а также выявление возможной взаимосвязи между параметром C_{org} и пелитовой фракцией. *Объекты:* пробы донных осадков Чаунской губы (акватория Восточно-Сибирского моря). Отбор проб происходил поэтапно с трех горизонтов (верхний 0–2 см, промежуточный 2–5 см, нижележащий 5–10 см) во время комплексной научной экспедиции на борту НИС «Академик Опарин» в сентябре–октябре 2020 г. *Методы:* гранулометрический состав донных осадков определялся на анализаторе частиц Analysette 22 NanoTec (Fritsch, Германия). Анализ углеводородных соединений органического вещества был выполнен с помощью пиролитического анализа на приборе Rock Eval 6 Turbo компании Vinci Technologies, Франция. *Результаты.* Рассмотренные нами результаты пиролитического анализа показали, что определяющую роль в формировании состава C_{org} донных осадков Чаунской губы играют такие факторы, как первичная продуктивность вод исследуемой акватории и процессы эрозии береговой зоны. Также мы не исключаем вклад речного стока в состав C_{org} губы, однако считаем его небольшим ввиду незначительного поступления речных наносов в воды исследуемого района. Полученные нами пиролитические данные указывают на то, что в составе C_{org} донных осадков исследуемого района присутствует как морская компонента (первичная продуктивность), так и терригенная (эрозия берегового комплекса).

Ключевые слова: пиролиз, органическое вещество, гранулометрический состав, донные осадки, Восточно-Сибирское море, Арктика

Благодарности: Работа выполнена в рамках проекта Российского научного фонда № 23-77-10002 (седиментологические исследования), а также при финансовой поддержке государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (тема #FSWW-2023-0010) (пиролитический анализ). Экспедиция в Чаунскую губу была выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (тема № AAAA-A20-120011090005-7).

Для цитирования: Органическое вещество донных осадков Чаунской губы (Восточно-Сибирское море): результаты пиролитического анализа по методу Rock-Eval / Н.А. Полтавская, Е.В. Гершелис, А.Н. Чаркин, Е.И. Ярощук, Н.В. Гусева, И.П. Семилетов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 1. – С. 148–161. DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4415

UDC 551.35

DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4415

Organic carbon in surface sediments of Chaunskaya Bay (East Siberian Sea): results of pyrolytic analysis using the Rock-Eval method

N.A. Poltavskaya^{1✉}, E.V. Gershelis¹, A.N. Charkin²,
E.I. Yaroshchuk², N.V. Guseva¹, I.P. Semiletov^{2,1}

¹ National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation

² Pacific Oceanological Institute, Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russian Federation

✉ geoikigai@tpu.ru

Abstract. Relevance. The need to assess functioning of the biogeochemical regime of the Arctic region by studying geochemical properties of organic matter of bottom sediments on the example of the Chaunskaya Bay (East-Siberian Sea). **Aim.** To study the spatial variability of geochemical parameters of organic matter of bottom sediments of the Chaunskaya Bay using the Rock-Eval method, as well as to identify a possible relationship between the parameter TOC and the pelite fraction. **Objects.** Samples of bottom sediments of the Chaunskaya Bay (East Siberian Sea). Sampling took place in stages from three horizons (upper 0–2 cm, intermediate 2–5 cm, lower 5–10 cm) during a comprehensive scientific expedition to the R/V "Academician Oparin" in September–October 2020. **Methods.** Granulometric composition of bottom sediments was determined using the Analysette 22 NanoTec particle analyzer (Fritsch, Germany). The analysis of hydrocarbon compounds of organic matter was performed using pyrolytic analysis on the device (Rock Eval 6 Turbo of Vinci Technologies, France). **Results.** The results of pyrolytic analysis considered by the authors have shown that such factors as the primary productivity of the waters of the studied water area and the processes of erosion of the coastal zone play a decisive role in the formation of the composition of the TOC in bottom sediments of the Chaunskaya Bay. We also do not exclude the contribution of river runoff to the composition of the TOC in bottom sediments; however, we consider it small due to the insignificant inflow of river sediments into the waters of the studied area. The pyrolytic data obtained by us indicate that both the marine component (primary productivity) and the terrigenous component (coastal complex erosion) are present in the composition of the TOC in bottom sediments of the studied area.

Keywords: pyrolysis, organic matter, granulometric composition, bottom sediments, East Siberian Sea, Arctic

Acknowledgements: The work was carried out within the framework of the Russian Science Foundation project No. 23-77-10002 (sedimentological research), as well as with the financial support of the state assignment of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (topic #FSWW-2023-0010) (pyrolytic analysis). The expedition to Chaunskaya Bay was carried out within the framework of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (topic № AAAA-A20-120011090005-7).

For citation: Poltavskaya N.A., Gershelis E.V., Charkin A.N., Yaroshchuk E.I., Guseva N.V., Semiletov I.P. Organic carbon in surface sediments of Chaunskaya Bay (East Siberian Sea): results of pyrolytic analysis using the Rock-Eval method. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 1, pp. 148–161. DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4415

Введение

В последние годы ученые уделяют все больше внимания изучению органического углерода ($C_{\text{орг}}$) донных осадков арктических морей, так как происходящие климатические изменения увеличивают темпы дестабилизации мерзлоты, которая хранит в себе огромные запасы законсервированного $C_{\text{орг}}$ (до 44 ± 10 Мт для Восточно-Сибирского арктического шельфа) [1–3]. Важно отметить, что, поступая на шельф, $C_{\text{орг}}$ при разрушении окисляется до двуокси углерода (CO_2). Это может привести к серьезному смещению экологического равновесия, в том числе ацидификации вод арктических морей [4], и увеличе-

нию эмиссии углекислого газа в атмосферу [5]. Основными источниками $C_{\text{орг}}$, согласно ранее проведенным исследованиям [6–11], являются сток крупных сибирских рек и продукты разрушения берегового ледового комплекса. Для формирования объективного представления о природе $C_{\text{орг}}$ Восточно-Сибирского арктического шельфа необходимо всесторонне изучить региональные особенности процессов переноса, преобразования и накопления $C_{\text{орг}}$ в различных седиментационных и биогеохимических обстановках. В данной работе мы изучаем $C_{\text{орг}}$ донных осадков Чаунской губы – аккумулятивной акватории с полузамкнутым водообменом, сообща-

ющимся с Восточно-Сибирским морем (ВСМ) через небольшой пролив. Данный район уникален своей спокойной литодинамической обстановкой, также в губе отсутствует крупный речной сток, а термоабразия береговой зоны носит зональный характер. Чаунская губа расположена между двумя биогеохимическими провинциями. С западной стороны ВСМ граничит с морем Лаптевых, $S_{орг}$ поступает в воды ВСМ с речным стоком (Лена, Индигирка и Колыма) и продуктами береговой эрозии, формируя западную биогеохимическую провинцию (ЗБП) [12]. С востока ВСМ граничит с Чукотским морем, откуда поступают тихоокеанские воды, обогащенные биогенными веществами [12]. Для изучения пространственной изменчивости геохимических параметров органического вещества донных осадков Чаунской губы мы применили пиролитический анализ по методу Rock-Eval. Данный анализ позволяет не только определить концентрацию $S_{орг}$, но и выявить определяющий вклад морской и наземной компоненты, а также определить степень дигенетического преобразования $S_{орг}$. Наряду с широко применяемыми молекулярным и изотопным анализами, данные пиролиза дополняют и расширяют геохимическую интерпретацию о природе $S_{орг}$ [13–16]. Тем не менее данные пиролитического анализа для $S_{орг}$ на Восточно-Сибирском арктическом шельфе в настоящее время ограничены. Полученные нами результаты мы объединили с ранее опубликованными данными по особенностям состава $S_{орг}$ донных осадков Чаунской губы [17] с целью получения более полной картины распределения состава и свойств $S_{орг}$ на данной акватории. Также мы сопоставили наши результаты с результатами по ВСМ [3, 18].

Материалы и методы исследования

Фактический материал

Площадь опробования охватывает практически всю Чаунскую губу, за исключением западной мелководной части, расположенной ниже о. Айон (рис. 1). Гранулометрический и пиролитический анализы мы выполнили для 32 образцов донных осадков, отобранных с 18 станций с помощью коробчатого пробоотборника с трех различных горизонтов. Для образцов со станций 4, 61 и 82 мы про-

вели только гранулометрический анализ. Все образцы отбирались в ходе научной экспедиции на борту НИС «Академик Опарин» (сентябрь–октябрь 2020 г.). Образцы донных осадков помещали в морозильную камеру и хранили при температуре -18°C . После транспортировки образцов непосредственно в лабораторию ТПУ их размораживали при комнатной температуре $20\text{--}22^{\circ}\text{C}$.

Методы исследования

Пиролитический анализ был выполнен на приборе Rock Eval 6 Turbo компании Vinci Technologies, Франция. Данный анализ представляет собой двухступенчатый процесс, сочетающий пиролиз в кислородной атмосфере и сжигание в кислородных условиях. Пробоподготовительные работы проходили в несколько этапов, на начальном этапе пробы размораживались при комнатной температуре, далее высушивались и гомогенизировались в фарфоровой ступке. По итогу навеску породы (донный осадок) массой 40 мг анализировали в температурном цикле «Reservoir» (рис. 2). Процедура начиналась со 180°C со скоростью нагрева $25^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ для высвобождения фракции легких летучих соединений и формирования пика $S1r$ (мг УВ/г). Дальнейший нагрев до 650°C позволяет получить двойной пик $S2a$ (мг УВ/г) и $S2b$ (мг УВ/г), в значительной степени указывающий на распад сложных молекул [15, 19]. Выделившиеся углеводороды измерялись пламенно-ионизационным детектором. Количества CO и CO_2 , представляющие пики $S3\text{CO}$ (мг $\text{CO}/\text{г}$) и $S3$ (мг $\text{CO}_2/\text{г}$), соответственно, непрерывно измерялись инфракрасным детектором на стадии пиролиза. Затем образец сжигали в окислительной камере, нагреваемой до 850°C со скоростью нагрева $20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Эта дополнительная стадия окисления позволила определить значения остаточного органического углерода (RC – Residual Carbon, %) и неорганического углерода (MinC , % масс.). Общее содержание органического углерода (TOC – Total Organic Carbon) рассчитывали как сумму пиролизованной (PC – Pyrolysis Carbon, %) и остаточной фракций. Водородный индекс (HI – hydrogen index) и кислородный индекс (OI – oxygen index) определяются из соотношений $S2/\text{TOC}$ и $S3/\text{TOC}$ соответственно.

Таблица 1. Температурные условия цикла «Reservoir»

Table 1. Temperature mode for the «Reservoir» cycle

Стадия Stage	Начальная темпе- ратура Initial temperature	Конечная температура Final temperature	Скорость нагрева, °C/мин Heating rate, °C/min	Выдержка при начальной температуре Exposure at initial temperature	Выдержка при конечной температуре Exposure at final temperature
	°C			мин/min	
Пиролиз Pyrolysis	180	650	25	10	0
Окисление Oxidation	300	850	20	1	5

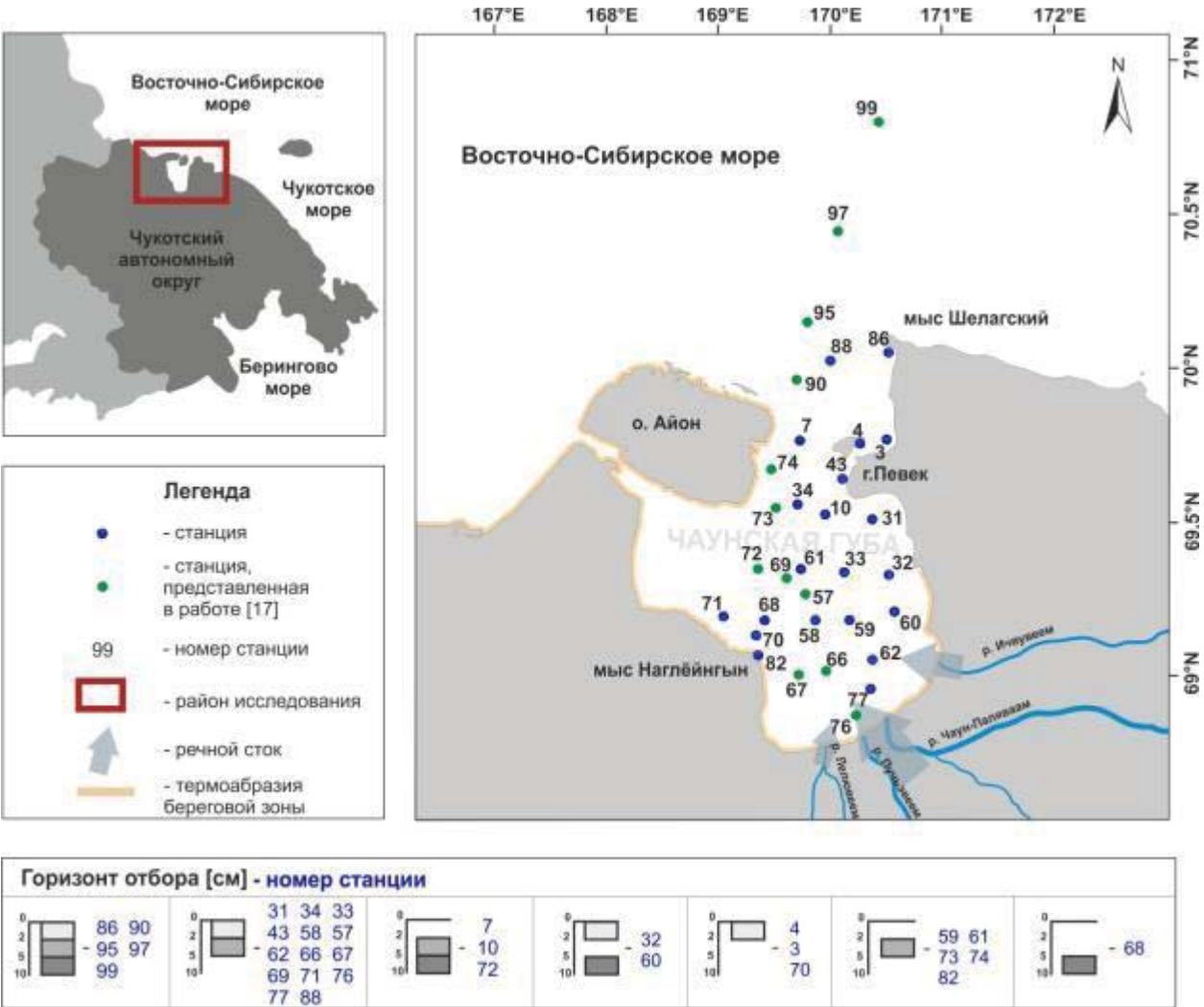


Рис. 1. Карта станций отбора проб в Чаунской губе и в прибрежных районах Восточно-Сибирского моря
Fig. 1. Map of sampling stations in the Chaunskaya Bay and in coastal areas of the East Siberian Sea

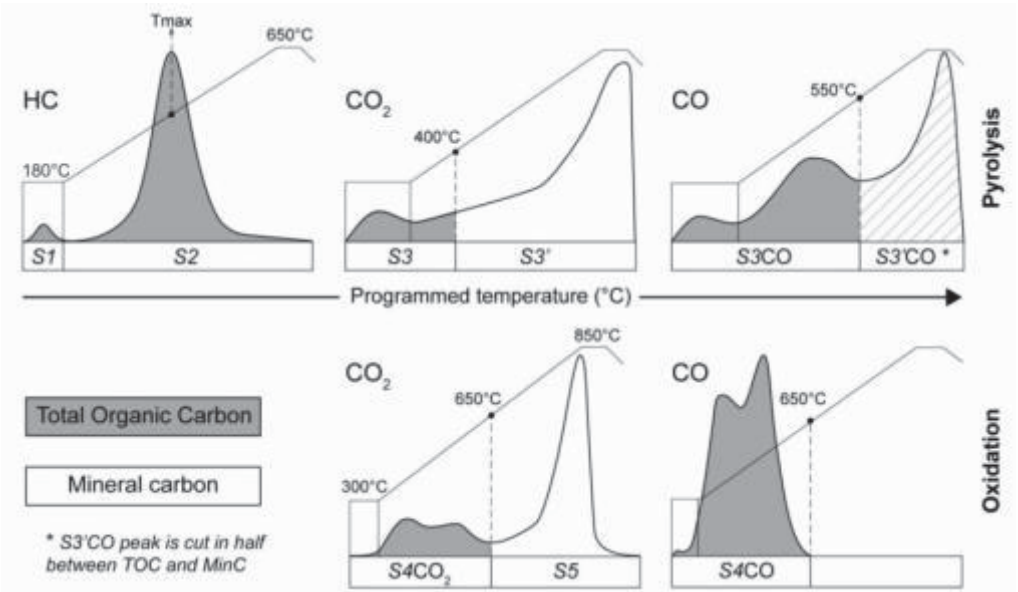


Рис. 2. График пиролиза в цикле «Reservoir» по данным [20]
Fig. 2. Pyrogram for the «Reservoir» cycle by [20]

Представленные результаты пиролитического анализа были ранее частично опубликованы в работе [17]. Новые данные охватывают практически всю акваторию Чаунской губы, что существенно дополняет представления о биогеохимической природе $C_{орг}$ в районе исследования.

Измерения размера зерна проводили с помощью лазерного анализатора частиц Analysette 22 NanoTec (Fritsch, Германия). Дисперсную среду создавали с помощью поверхностно-активных веществ ПАВ-901 (Fritsch, Германия). Калибровка выполнялась с применением сертифицированного стандарта F-500 (Fritsch, Германия). Измеренный спектр размеров частиц был представлен в виде % объема в логарифмической шкале, где объем вычислялся по диаметру частиц, принимая сферическую форму. Результаты пересчитывали на фракции пелита (<2 мкм), алевроита (2–63 мкм) и песка (>63 мкм), согласно работе [21]. Расчет статистических параметров выполнялся с использованием программного пакета GRADISTAT v.8.0 [22].

Результаты и обсуждение

Результаты гранулометрического анализа представлены в табл. 2. Донные осадки Чаунской губы состоят в основном из алевроита с примесью песка и пелита. Содержание алевроитовой фракции находится в пределах от 6,9 до 91,2 % при среднем $79,1 \pm 18$ %; песчаной от 0,1 до 92,7 при среднем $11,3 \pm 21,3$ %; пелитовой от 0,4 до 16,9 при среднем значении $10,2 \pm 4,3$ %. В данном исследовании мы расширили площадь опробования гранулометрического состава донных осадков, добавив новые станции к ранее опубликованным [17] (выделены знаком звездочка в табл. 2). Дополнительно для данных гранулометрического анализа мы использовали среднее значение по трем горизонтам (верхний 0–2 см, промежуточный 2–5 см, нижележащий 5–10 см). Наше решение обусловлено отсутствием сильного разброса в значениях между горизонтами. Мы приняли во внимание станции 76, 71 и 58 в южной, юго-западной и центральной частях Чаунского залива, где наблюдали большую разницу в количестве песчаного материала между поверхностным слоем ($89,6$; $26,6$; $47,6$ %) и промежуточным ($1,6$; $66,6$; $5,8$ %). Так, в районе устьевой области рек (станция 76, южная часть Чаунской губы) поверхностный слой на $89,6$ % состоит из песчаного материала, а уже промежуточный слой состоит из алевроита ($88,9$ %) и пелита ($9,5$ %). Наличие большого количества песчаного материала только в поверхностном слое и нахождение станции 76 недалеко от устьевой области рек говорят нам как о возможном локальном воздействии речного стока, так и о влиянии приливно-отливных течений, или же циркуляции воды, в Чаунской губе. Также при-

сутствие песчаного материала для станции 71, вероятно, связано с наличием древних береговых комплексов в виде галечно-песчаных кос, баров [23, 24]. Однако данные ураганные пробы исключены из выборки, так как могут привести к неправильному определению среднего показателя. Дополнительно мы рассчитали гранулометрические параметры с использованием программного пакета GRADISTAT v.8.0 [22]. Медианный размер зерна Md (D_{50}) составил от $7,8$ до $163,6$, средний размер зерна Mz составил от $6,8$ до $168,6$. Увеличение этих параметров функционально обусловлено повышенными значениями критерия перемещения осадочного материала [17]. На рис. 2, а показано пространственное распределение медианного размера зерна (Md_{50}), с помощью которого можно проследить распространение осадочного материала по всей площади Чаунской губы. Донные осадки, распространенные на мелководье вдоль юго-западного и южного побережья Чаунской губы, характеризуются примесью крупной фракции песка (до $92,1$ %). Осадок, расположенный в центральной части, а также в районе проливов (Средний и Певек), представлен алевроитовой фракцией. На выходе из губы (зона внутреннего шельфа ВСМ) наблюдается рост содержания пелитовой фракции. Наблюдается закономерность – с удалением от источника сноса осадочного материала, т. е. от прибрежной и береговой зоны, возрастает доля пелитового материала, так как более мелкие частицы могут быть транспортированы на большие расстояния водными потоками.

Таким образом, донные осадки Чаунской губы представлены разнотекстурным осадочным материалом (песчано-алеврито-пелитовый), где преобладает преимущественно алевролитовая фракция. Примесь песчаного материала, вероятно, обусловлена подводно-аллювиальными речными наносами (южная часть Чаунского залива), а также эрозионными наносами со стороны юго-восточной прибрежной зоны и со стороны о. Айон. Распространение пелитового материала в центральной части Чаунской губы и в зоне внутреннего шельфа ВСМ обусловлено удалением от источника сноса осадочного материала, и также осадением глинистых частиц в стабильных подледных условиях, вне развития активных волновых процессов [17].

В табл. 3 приведены результаты пиролитического анализа донных осадков Чаунской губы. Содержание $C_{орг}$ в исследуемых пробах варьируется в пределах от $0,4$ до $2,06$ % при среднем значении $1,1 \pm 0,4$ %, что находится в пределах допустимых значений для Восточно-Сибирского арктического шельфа и для Арктики в целом [25–29]. Для поверхностного горизонта (0–2 см) $C_{орг}$ составил от $0,4$ до $2,06$ % при среднем значении $1,2 \pm 0,5$ %. Для

промежуточного слоя (2–5 см) $C_{\text{орг}}$ составил от 0,4 до 1,85 % при среднем значении $1,1 \pm 0,4$ %. Для нижележащего слоя (5–10 см) $C_{\text{орг}}$ от 0,6 до 1,53 % при среднем значении $1,2 \pm 0,3$ %. Значительной разницы в значениях $C_{\text{орг}}$ между горизонтами мы не наблюдали. Поэтому при дальнейшей интерпретации результатов использовали средние значения для каждой станции (рис. 3, б).

На основе количественных данных различных групп углеводородных соединений (пики S1, S2, S3) в донных осадках производится типизация $C_{\text{орг}}$. Для морского $C_{\text{орг}}$ характерно содержание более высоких концентраций S1 и S2. Для терригенного $C_{\text{орг}}$, который формировался в окислительных условиях, наблюдается более высокое содержание S3 и RC. Такие различия обуславливаются низкой концентрацией/отсутствием лигнина, представляющего собой кислородосодержащий полимер наземного происхождения, содержащегося в морском $C_{\text{орг}}$. А также для таких значений характерны

повышенные концентрации содержания липидных соединений [19]. В исследуемых образцах количество свободных низкомолекулярных углеводов (пик S1) составило от 0,1 до 0,99 при среднем $0,5 \pm 0,2$ мг/г. Содержание летучих продуктов термической деструкции ОВ (пик S2) составило от 0,3 до 3,98 мг/г при среднем $2,0 \pm 0,9$ мг/г. Содержание остаточного кислородсодержащего $C_{\text{орг}}$ (пик S3) составило от 0,7 до 4,68 при среднем $2,3 \pm 0,9$ мг/г. Количество пиролизуемого углерода (PC – pyrolysis carbon) в донных осадках составило от 0,1 до 0,58 при среднем $0,3 \pm 0,1$ %, при этом доля остаточного углерода (RC – residual carbon) в три раза выше PC и составила от 0,3 до 1,48 при среднем $0,9 \pm 0,3$ %. Таким образом, в исследуемых нами образцах, согласно данным различных групп углеводородных соединений, наблюдается в равной степени содержание морского и наземного $C_{\text{орг}}$ при условии возможности преобладания второго, так как наблюдается превышение значений RC относительно PC.

Таблица 2. Гранулометрическая характеристика донных осадков Чаунской губы (Восточно-Сибирское море)

Table 2. Grain size characteristics of bottom sediments of the Chaunskaya Bay (East Siberian Sea)

Станция Station	Долгота Longitude, °E	Широта Latitude, °N	Глубина, м Depth, m	Размерная типизация Grain size classes, %			Статистические параметры Grain size parameters				
				Пелит Clay	Алеврит Silt	Песок Sand	Md	Mz			
									<2	2–63	>63
									мкм		
3	170,50	69,77	13	8,5	85,43	6,1	18,5	14,7			
4	170,27	69,76	11	15,3	84,63	0,1	8,2	7,2			
7	169,74	69,77	21	15,1±1,1	84,6±0,8	0,35±0,2	9,2±0,6	7,9±0,5			
10	169,97	69,54	14	13,3±2,3	86,4±2,1	0,3±0,2	22,1±18,1	9,0±1,5			
31	170,38	69,51	12	7,5±0,04	91,2±0,2	1,3 ±0,1	17,4 ± 0,4	13,9±0,2			
32	170,55	69,35	11	8,5±2,5	90,4±1,9	1,2±0,6	16,4±3,0	13,1±2,6			
33	170,14	69,36	15	12,5±1,2	86,5±0,1	0,9±1,3	11,3±2,0	9,3±1,6			
34	169,69	69,55	20	14,9±0,6	84,9±0,6	0,1±0,01	8,9±0,3	7,6±0,2			
43	170,11	69,64	23	11,4±0,6	86,2±1,1	2,4±1,7	13,3±1,3	10,9±1,0			
57*	169,77	69,27	16,0	15,8±0,2	84,1±0,3	0,1±0,1	7,9± 0,1	7,0±0,1			
58	169,86	69,18	15	9,8	84,30	5,8	16,2	13,2			
59	170,19	69,21	15	11,3	88,31	0,4	12,2	9,9			
60	170,57	69,20	11	7,6±2,4	90,2±1,8	2,1±0,6	18,3±2,6	14,7±2,5			
61	169,75	69,37	18	13,2	86,59	0,2	10,2	8,5			
62	170,38	69,05	12	6,7±0,4	91,1±0,4	2,2±0,8	18,9±0,8	15,2±0,7			
66*	169,98	69,05	14,1	8,6±2,5	87,2±2,0	4,2±4,5	17,6±5,8	14,1±4,4			
67*	169,73	69,04	13,7	7,1±0,2	75,6±5,3	17,2±5,5	27,4±2,8	20,6±2,1			
68	169,42	69,21	12	13,5	79,93	6,5	13,5	11,3			
69*	169,62	69,34	10,0	8,4±4,0	80,4±11,3	11,2±15,3	24,2±17,9	18,0±11,9			
70	169,34	69,13	10	2,9	28,00	69,1	129,4	81,5			
71	169,05	69,22	9	4,9	68,40	26,6	37,2	28,3			
72*	169,36	69,37	9,6	5,7±1,6	71,4±2,6	22,9±4,2	37,2±5,4	26,6±4,8			
73*	169,52	69,56	11,3	4,7	49,05	46,2	59,0	41,6			
74*	169,48	69,68	11,3	5,8	76,76	17,5	31,7	23,4			
76*	170,23	68,87	9,0	9,5	88,90	1,6	15,1	12,0			
77	170,36	68,96	11	6,1±0,4	83,4±5,2	10,5±4,8	25,6±2,9	19,9±1,5			
82	169,36	69,07	2	0,5	6,85	92,7	163,6	168,6			
86	170,50	70,06	21	16,9±4,1	82,9±3,8	0,2±0,2	7,8±2,5	6,8±1,9			
88	170,02	70,02	15	12,3±0,8	87,1±0,01	0,6±0,7	11,2±2,0	9,3±1,4			
90*	169,71	69,96	13,7	15,8±1,4	83,9±1,1	0,3±0,3	8,5±1,2	7,4±1,0			
95*	169,81	70,14	19,3	16,8±3,9	82,9±3,7	0,3±0,3	7,9±2,1	7,1±1,6			
97*	170,07	70,45	27,5	13,9±0,6	85,9±0,7	0,1±0,2	8,5±0,9	7,5±0,7			
99*	170,43	70,80	28,2	13,3±1,2	86,6±1,1	0,1±0,1	8,1±2,1	7,0±1,7			

Расшифровка параметров Md и Mz приведена в тексте/Parameters Md и Mz are explained in the text; *данные, представленные в работе [17]/data presented in [17].

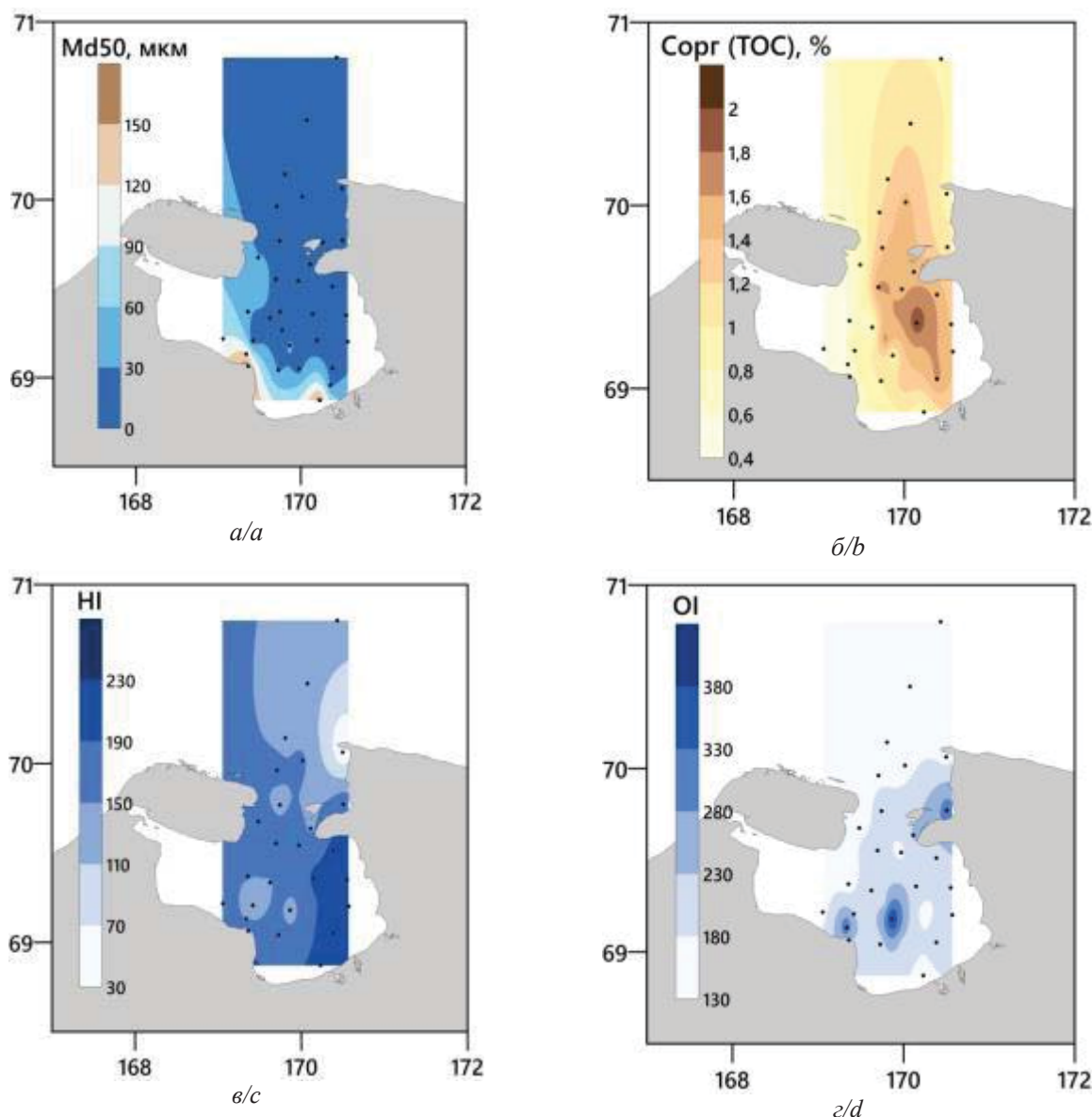


Рис. 3. Карты пространственного распределения: а) медианного размера зерна ($Md50$) в донных осадках Чаунской губы (Восточно-Сибирское море); б) органического вещества C_{org} (TOC), % в донных осадках Чаунской губы; в) водородного индекса (HI), мг УВ/г C_{org} в донных осадках Чаунской губы; г) кислородного индекса (OI), мг CO_2 /г C_{org}

Fig. 3. Spatial distribution maps: а) median grain size ($Md50$) in bottom sediments of the Chaunskaya Bay (East Siberian Sea); б) organic matter of TOC, % in bottom sediments of the Chaunskaya Bay; в) hydrogen index (HI), mg of HC/g of TOC in the bottom sediments of the Chaunskaya Bay; г) oxygen index (OI), mg CO_2 /g TOC

Окисление C_{org} и дальнейшие его преобразования отражаются на значениях индексов HI и OI. Для исследованных образцов HI составил от 34 до 232 при среднем значении 166 ± 34 мг УВ/г C_{org} (рис. 3, в); OI составил от 135 до 571 при среднем 199 ± 63 мг CO_2 /г C_{org} (рис. 3, г). Наибольшие значения OI наблюдаются в центральной части Чаунской губы (станция 58, поверхностный горизонт), в юго-западной части (станция 70, поверхностный горизонт) и в районе пролива Певек (станция 3, поверхностный горизонт), что указывает на активные процессы деградации и минерализации, происхо-

дящие в данных районах. Хотелось бы отметить превышение OI для поверхностного окисленного горизонта 58 станции почти в 2 раза относительно промежуточного горизонта (нижележащий горизонт отсутствует для данной станции), что коррелирует с изменениями гранулометрического состава, где горизонт 0–2 на 48 % состоит из песчаного материала.

Проведенные ранее исследования показали, что значение HI в ~ 100 мгУВ/г C_{org} рассматривается как усредненное переходное значение между морским и терригенным типом C_{org} в осадках арктиче-

ских морей [30, 31]. Для $C_{\text{орг}}$ морского происхождения значения HI находятся в диапазоне ($\sim 200\text{--}300$ мгУВ/г $C_{\text{орг}}$), в то время как для терригенного $C_{\text{орг}}$ значения HI меньше 100 мгУВ/г $C_{\text{орг}}$. Похожая картина наблюдалась в Карском море, где значения $HI > 100$ мгУВ/г $C_{\text{орг}}$ были зафиксированы в глубоководных районах близ кромки шельфа, а значения $HI < 100$ мгУВ/г $C_{\text{орг}}$ фиксировались в прибрежной части, район устьев рек Оби и Енисея [31]. Данное распределение наблюдалось также и для залива Гудзон [30]. Однако для осадков моря Лаптевых и ВСМ, напротив, максимальные значения HI отмечались для прибрежных районов [18]. Данные результаты послужили дополнительным подтверждением ранее сформулированной гипотезы об увеличении доли свежесинтезированного и слабопреобразованного $C_{\text{орг}}$ вдоль побережья Сибирской Арктики по направлению с запада на восток [32]. Для донных осадков Чаунской губы максимальные HI (208, 217, 227, 232 мгУВ/г $C_{\text{орг}}$) наблюдаются в юго-восточной части исследуемого района (станции 31, 32, 60, 76), при этом в целом по всему заливу значения $HI \geq 150$ мгУВ/г $C_{\text{орг}}$, что может свидетельствовать об усилении вклада первичной продукции, обусловленного слабым воздействием речного стока, циклонической циркуляции вод и термоабразии береговой зоны в Чаунской губе. По мере удаления от залива, в районе мыса Шелагский, а также в районе станции 82 значения HI резко снижаются до 34 мг УВ/г $C_{\text{орг}}$, что указывает на отсутствие прямого источника свежесинтезированного $C_{\text{орг}}$.

На базе диаграммы Ван-Кревелена мы построили модифицированную диаграмму зависимости HI от OI индексов для уточнения генезиса $C_{\text{орг}}$. Данная диаграмма традиционно используется в нефтяной геохимии с целью типизации керогена в соответ-

ствии с генезисом исходного $C_{\text{орг}}$. Согласно представленной диаграмме, I тип характерен для морского $C_{\text{орг}}$, II тип – для смешанного $C_{\text{орг}}$ и III тип – для терригенного $C_{\text{орг}}$ [18] (рис. 4). Значения HI и OI преимущественно попадают в область, относящуюся ко второму типу, отвечающему за смешанный генезис $C_{\text{орг}}$. Несколько станций попадают или граничат с третьим типом, однако мы считаем, что для донных осадков Чаунской губы характерно наличие смешанного типа $C_{\text{орг}}$. Это также подтверждает выводы, представленные выше.

Свежесинтезированное $C_{\text{орг}}$ донных отложений характеризуется высокими значениями отношения HI/OI (> 2), тогда как для $C_{\text{орг}}$, претерпевшее цикл диагенетических преобразований, значения отношения HI/OI снижаются. Для донных осадков Чаунской губы отношение HI/OI составило от 0,2 до 1,5 при среднем значении $0,9 \pm 0,3$, что может указывать на начальные процессы переработки и деградации ОВ в районе исследования. Однако вместе с вышеперечисленными выводами полученные результаты не исключают приток свежесинтезированного $C_{\text{орг}}$ в донных осадках Чаунской губы.

Параметр T_{peak} , температура максимального выхода УВ, характеризует термическую стабильность $C_{\text{орг}}$ и может служить дополнительным индикатором для определения источника $C_{\text{орг}}$ [33]. Высокие значения T_{peak} характерны для продуктов разложения незрелых гумусовых веществ ($420\text{--}470$ °С), обнаруженных в органоминеральных горизонтах почв [13]. Морские гумусовые кислоты распространены среди арктических морских водорослей и, соответственно, повсеместно присутствуют в осадках арктических шельфовых морей [34]. Гуминовые вещества также составляют значительную долю терригенного $C_{\text{орг}}$ [34].

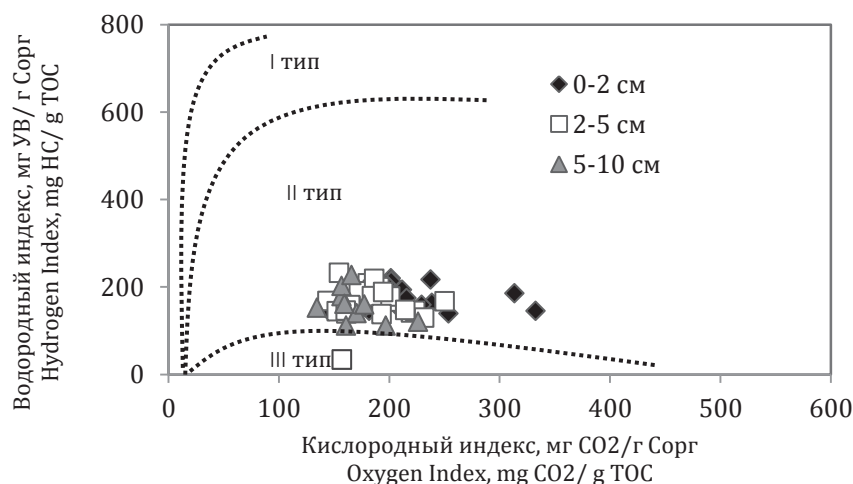


Рис. 4. Модифицированная диаграмма Ван-Кревелена для поверхностных осадков Чаунской губы (Восточно-Сибирское море)

Fig. 4. Modified Van Krevelen-type diagram of surface sediments across the Chaunskaya Bay (East Siberian Sea)

Таблица 3. Параметры Rock-Eval для образцов поверхностных осадков, отобранных на акватории Чаунской губы (Восточно-Сибирское море)

Table 3. Rock-Eval parameters for Chaunskaya Bay (East-Siberian Sea) surface sediments

Образец Station	Горизонт отбора, см Sampling horizon, cm	Глубина, м Depth, m	Tpeak, °C	S1r, мгНС/г	S2b, мгНС/г	S3, мгНС/г	PC, %	RC, %	C _{орг} TOC, %	HI	OI	Min C, %	HI/OI
3	0–2	13,0	465	0,39	1,92	3,26	0,31	0,73	1,04	185	313	0,2	0,6
7	2–5	21,0	461	0,53	2	3,12	0,33	1,09	1,42	141	220	0,1	0,6
	5–10		463	0,52	1,84	2,23	0,29	1,02	1,31	140	170	0,09	0,8
10	2–5	14,0	461	0,57	2,9	2,73	0,39	1,15	1,54	188	177	0,11	1,1
	5–10		462	0,64	2,74	2,4	0,38	1,15	1,53	179	157	0,11	1,1
31	0–2	12,0	461	0,63	2,91	3,14	0,41	1,1	1,51	193	208	0,14	0,9
	2–5		463	0,73	3,28	2,85	0,45	1,13	1,58	208	180	0,11	1,2
32	0–2	11,0	464	0,71	3,08	3,37	0,43	0,99	1,42	217	237	0,11	0,9
	5–10		464	0,51	2,67	2,07	0,35	0,97	1,32	202	157	0,09	1,3
33	0–2	15,0	458	0,99	3,98	4,36	0,58	1,48	2,06	193	212	0,18	0,9
	2–5		462	0,87	3,68	3,53	0,52	1,33	1,85	199	191	0,13	1,0
34	0–2	20,0	458	0,57	2,46	3,09	0,36	1,34	1,7	145	182	0,16	0,8
	2–5		459	0,45	3,01	2,89	0,4	1,16	1,56	193	185	0,15	1,0
43	0–2	23,0	454	0,55	2,1	3,83	0,35	1,16	1,51	139	254	0,22	0,5
	2–5		460	0,48	2,1	3,24	0,33	1,12	1,45	145	223	0,15	0,6
57*	0–2	16,0	451	0,62	2,87	4,2	0,44	1,32	1,76	163	239	0,17	0,7
	2–5		453	0,73	2,67	3,18	0,41	1,2	1,61	166	198	0,16	0,8
58	0–2	15,0	462	0,16	1,05	4,68	0,25	0,57	0,82	128	571	0,16	0,2
	2–5		458	0,37	1,27	2,27	0,22	0,76	0,98	130	232	0,11	0,6
59	2–5	15,0	463	0,73	2,94	2,67	0,41	1,14	1,55	190	172	0,11	1,1
60	0–2	11,0	463	0,66	3,24	2,96	0,43	1,04	1,47	220	201	0,12	1,1
	5–10		466	0,61	2,91	2,12	0,38	0,9	1,28	227	166	0,09	1,4
62	0–2	12,0	465	0,74	3,9	3,69	0,52	1,31	1,83	213	202	0,16	1,1
	2–5		466	0,57	3,21	2,74	0,42	1,05	1,47	218	186	0,14	1,2
66*	0–2	14,1	449	0,47	2,11	3,05	0,32	1,01	1,33	159	229	0,15	0,7
	2–5		453	0,46	2,4	2,71	0,34	1,01	1,35	178	201	0,11	0,9
67*	0–2	13,7	448	0,75	2,24	2,78	0,35	0,94	1,29	174	216	0,13	0,8
	2–5		455	0,42	1,36	1,4	0,2	0,56	0,76	179	184	0,1	1,0
68	5–10	12,0	459	0,37	1,25	2,35	0,23	0,81	1,04	120	226	0,11	0,5
69*	0–2	10,0	449	0,37	1,15	1,67	0,19	0,6	0,79	146	211	0,11	0,7
	2–5		453	0,24	0,91	1,33	0,14	0,48	0,62	147	215	0,07	0,7
70	0–2	10,0	452	0,13	0,58	1,33	0,1	0,3	0,4	145	333	0,06	0,4
71	0–2	9,0	454	0,16	0,78	0,76	0,11	0,33	0,44	177	173	0,07	1,0
	2–5		465	0,21	0,84	0,72	0,12	0,38	0,5	168	144	0,06	1,2
72*	2–5	9,6	451	0,25	0,89	0,94	0,13	0,44	0,57	156	165	0,07	0,9
	5–10		454	0,27	0,88	0,78	0,13	0,45	0,58	152	134	0,07	1,1
73*	2–5	11,3	451	0,51	1,71	1,77	0,25	0,66	0,91	188	195	0,09	1,0
74*	2–5		454	0,29	1,09	1,14	0,16	0,55	0,71	154	161	0,08	1,0
76*	0–2	9,0	456	0,23	0,86	0,91	0,12	0,37	0,49	176	186	0,05	0,9
	2–5		462	0,62	2,69	1,79	0,35	0,81	1,16	232	154	0,08	1,5
77	0–2	11,0	462	0,23	1,34	1,28	0,18	0,47	0,65	206	197	0,07	1,0
	2–5		458	0,16	0,7	1,05	0,11	0,31	0,42	167	250	0,08	0,7
82	2–5	2,0	647	0,08	0,32	1,46	0,08	0,85	0,93	34	157	0,11	0,2
86	0–2	21,0	457	0,69	2,6	2,41	0,37	1,15	1,52	171	159	0,14	1,1
	2–5		452	0,62	2	2,32	0,31	1,13	1,44	139	161	0,09	0,9
	5–10		451	0,68	2,3	2,28	0,34	1,09	1,43	161	159	0,13	1,0
90*	0–2	13,7	449	0,33	1,63	1,89	0,24	0,82	1,06	154	178	0,11	0,9
	5–10		454	0,55	1,98	2,2	0,29	0,95	1,24	160	177	0,11	0,9
	2–5		446	0,61	1,96	2,04	0,29	0,95	1,24	158	165	0,14	1,0
95*	0–2	19,3	457	0,51	2,27	2,36	0,33	1,03	1,36	167	174	0,12	1,0
	2–5		453	0,28	1,45	1,54	0,21	0,8	1,01	144	152	0,1	0,9
	5–10		449	0,43	1,3	1,88	0,22	0,95	1,17	111	161	0,1	0,7
97*	0–2	27,5	451	0,65	2,26	2,49	0,34	1,14	1,48	153	168	0,14	0,9
	2–5		448	0,4	1,52	1,67	0,23	0,81	1,04	146	161	0,12	0,9
	5–10		441	0,37	1,07	1,89	0,2	0,76	0,96	111	197	0,09	0,6
99*	0–2	28,2	453	0,48	1,53	1,54	0,23	0,83	1,06	144	145	0,08	1,0
	2–5		455	0,46	1,2	1,68	0,2	0,67	0,87	138	193	0,1	0,7

Расшифровка параметров Tpeak, S1, S2, S3, PC, RC, TOC, HI, OI, MinC приведена в тексте (раздел «Материалы и методы исследований»)/Parameters Tpeak, S1, S2, S3, PC, RC, TOC, HI, OI, MinC are explained in the text (Section «Materials and methods»); *данные, представленные в работе [17]/Data presented in [17].

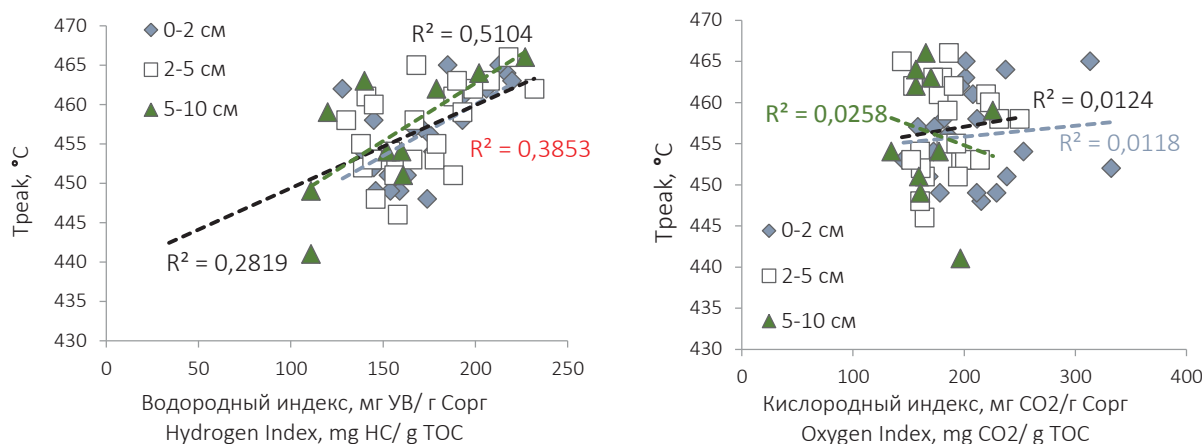


Рис. 5. Взаимосвязь водородного (слева) и кислородного индексов (справа) и параметра T_{peak} , °C
Fig. 5. Correlation of HI (left plot) and OI (right plot) and T_{peak} , °C

Значения T_{peak} для донных осадков исследуемого района находятся в диапазоне от 441 до 647 °C при среднем значении 460 ± 26 °C, что определяется наличием более термически-устойчивой гумусовой компоненты. Наши данные значительно отличаются от данных для центральной и северо-западной частей шельфа ВСМ [18], где значения T_{peak} не превышают 400 °C. На левом графике рис. 5 мы наблюдаем положительную корреляцию между T_{peak} и значениями HI для всех трех горизонтов. Особенно высокая корреляция наблюдается для нижнего горизонта ($R=0,72$ при достоверности аппроксимации $R^2=0,51$) и поверхностного горизонта ($R=0,62$ при достоверности аппроксимации $R^2=0,38$), что потенциально указывает на присутствие термически устойчивой морской компоненты в составе C_{org} донных осадков Чаунской губы. На правом графике корреляционная связь между T_{peak} и значениями OI полностью отсутствует.

По данным параметров T_{peak} , HI и OI особенно выделяется станция 82, район мыса Наглёйнгын, где фиксируется очень высокая температура выхода углеводородов (647 °C), минимальный водородный показатель (34 мг CO_2 /г C_{org}) и максимальное количество содержания песчаного материала в донном осадке, что, вероятно, указывает на активные абразионные процессы, переносящие в более глубоководные зоны Чаунской губы песчаный материал с минимальным содержанием органического материала. Похожую картину мы наблюдаем и для станции 70, расположенной неподалеку от мыса Наглёйнгын.

Согласно работам [34–37], C_{org} адсорбируется преимущественно на минеральных поверхностях пелитовых частиц, что защищает его от микробной деградации и способствует сохранению. В исследуемых нами образцах донных осадков мы не наблюдаем линейной связи (при $R=0,315$ при достоверности аппроксимации $R^2=0,0995$) между долями пелитовых частиц и содер-

жением C_{org} . При этом корреляция между содержанием пелитового материала и значениями OI и HI согласуется с ранее опубликованными данными [17].

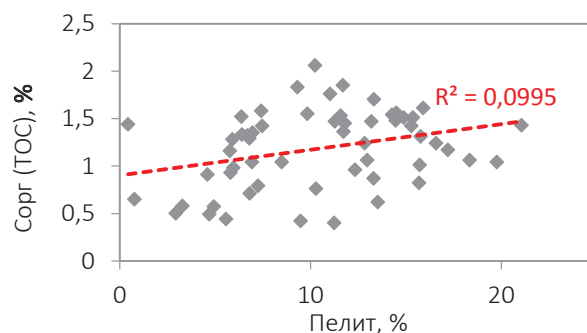


Рис. 6. Взаимосвязь параметра C_{org} и доли пелитовой фракции в осадках
Fig. 6. Correlation of TOC and the fraction of clay particles in surface sediments

Результаты пиролитического анализа показали, что определяющую роль в формировании состава C_{org} донных осадков Чаунской губы играют первичная продуктивность вод и процессы эрозии береговой зоны. Также в составе C_{org} прослеживается вклад речного стока, однако он имеет менее выраженный характер ввиду незначительного поступления речных наносов в воды исследуемого района. Приведенные выводы подтверждают возможность использования метода Rock-Eval как дополнительного геохимического индикатора при изучении особенностей состава C_{org} . Тем не менее формирование более полного представления о биогеохимическом цикле углерода в акватории Чаунской губы может быть обеспечено только за счет комплексного исследования системы «вода – донные отложения», в том числе на молекулярном и изотопном уровнях.

Заключение

По результатам пиролитического анализа было установлено, что содержание $C_{\text{орг}}$ варьируется от 0,4 до 2,06 %. В данной работе мы впервые показываем пространственную выдержанность $C_{\text{орг}}$ для донных осадков исследуемого района. $C_{\text{орг}}$ концентрируется преимущественно в центральной части Чаунской губы. Вдоль береговой зоны и на внутреннем шельфе ВСМ концентрации $C_{\text{орг}}$ снижаются. В центральной, юго-западной частях и в районе пролива Певек были зафиксированы повышенные значения ОI, что указывает на возможный вклад слабоокисленного $C_{\text{орг}}$. Сопоставление ряда индексов показало, что состав $C_{\text{орг}}$ определяется путем усиления вклада первичной продуктивности Чаунских вод, а также

поступлением терригенного $C_{\text{орг}}$ в результате береговой эрозии и незначительного речного стока. Таким образом, все вышеперечисленные факторы формируют особую биогеохимическую акваторию в Чаунской губе, где отсутствует крупный речной сток, а полужамкнутый аккумулятивный седиментационный бассейн, отделенный от ВСМ островом Айон, и слабое циркуляционное течение благоприятно воздействуют на усиление первичной биопродуктивности Чаунских вод. Немаловажную роль играют эрозионные процессы вдоль береговой зоны Чаунской губы, за счет которых происходит приток терригенного $C_{\text{орг}}$ и, соответственно, дальнейшее его окисление и минерализация.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Permafrost carbon and CO_2 pathways differ at contrasting coastal erosion sites in the Canadian Arctic / G. Tanski, L. Bröder, D. Wagner, C. Knoblauch, H. Lantuit, C. Beer, T. Sachs, M. Fritz, T. Tesi, B.P. Koch, N. Haghipour, T.I. Eglinton, J. Strauss, J.E. Vonk // *Frontiers in Earth Science*. – 2021. – Vol. 9. – P. 1–20.
2. Nearshore zone dynamics determine pathway of organic carbon from eroding permafrost coasts / D. Jong, L. Bröder, G. Tanski, M. Fritz, H. Lantuit, T. Tesi, N. Haghipour, T.I. Eglinton, J.E. Vonk // *Geophysical Research Letters*. – 2020. – Vol. 47. – P. 1–10.
3. Исследование состава органического вещества донных осадков моря Лаптевых с применением метода Rock-Eval / Е.В. Гершелis, Р.С. Кашапов, А.С. Рубан, И.А. Оберемок, А.А. Леонов, Д.В. Черных, О.В. Дударев, И.П. Семилетов // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2020. – Т. 331. – № 8. – С. 189–198.
4. Effect of terrestrial organic matter on ocean acidification and CO_2 flux in an Arctic shelf sea / D.W. Capelle, Z.Z.A. Kuzyk, T. Papakyriakou, C. Guéguen, L.A. Miller, R.W. Macdonald // *Progress in Oceanography*. – 2020. – Vol. 185. – P. 1–14.
5. Ebullition and storm-induced methane release from the East Siberian Arctic Shelf / N. Shakhova, I. Semiletov, I. Leifer, V. Sergienko, A. Salyuk, D. Kosmach, D. Chernykh, C. Stubbs, D. Nicolsky, V. Tumskoy, Ö. Gustafsson // *Nature Geoscience*. – 2014. – Vol. 7. – P. 64–70.
6. Sakshaug E. Primary and secondary production in the Arctic Seas // *The Organic Carbon Cycle in the Arctic Ocean* / Ed. by R. Stein, R. Macdonald. – Berlin: Springer, 2004. – P. 57–81.
7. Nitishinsky M., Anderson L.G., Hölemann J.A. Inorganic carbon and nutrient fluxes on the Arctic Shelf // *Continental Shelf Research*. – 2007. – Vol. 27. – Iss. 10–11. – P. 1584–1599.
8. Around one third of current Arctic Ocean primary production sustained by rivers and coastal erosion / J. Terhaar, R. Lauerwald, P. Regnier, N. Gruber, L. Bopp // *Nature Communications*. – 2021. – Vol. 12. – № 169. – P. 1–10.
9. Dissolved oxygen, silicon, phosphorous and suspended matter concentrations during the spring breakup of the Lena River / S. Pivovarov, J. Hölemann, H. Kassens, M. Antonow, I. Dmitrenko // *Land–Ocean Systems in the Siberian Arctic: Dynamics and History* / Eds. H. Kassens, H.A. Bauch, I. Dmitrenko, H. Eicken, H.-W. Hubberten, M. Melles, J. Thiede, L. Timokhov. – Berlin: Springer, 1999. – P. 251–264.
10. On carbon transport and fate in the East Siberian Arctic land–shelf–atmosphere system / I. Semiletov, N. Shakhova, V. Sergienko, I. Pipko, O. Dudarev // *Environmental Research Letters*. – 2012. – Vol. 7. – № 1. – Res. Lett. 7, 015201.
11. Bourgeois S., Archambault P., Witte U. Organic matter remineralization in marine sediments: a Pan-Arctic synthesis // *Global Biogeochemical Cycles*. – 2017. – Vol. 31. – № 1. – P. 190–213.
12. The East Siberian Sea as a transition zone between Pacific-derived waters and Arctic shelf waters / I. Semiletov, O. Dudarev, V. Luchin, A. Charkin, K.H. Shin, N. Tanaka // *Geophysical Research Letters*. – 2005. – Vol. 32. – P. 1–5.
13. Soil organic matter (SOM) characterization by Rock-Eval pyrolysis: scope and limitation / J.R. Disnar, B. Guillet, D. Keravis, C. Di Giovanni, D. Sebag // *Organic Geochemistry*. – 2003. – Vol. 34. – P. 327–343.
14. Monitoring organic matter dynamics in soil profiles by ‘Rock Eval pyrolysis’: bulk characterization and quantification of degradation / D. Sebag, J.R. Disnar, B. Guillet, C. Di Giovanni, E.P. Verrecchia, A. Durand // *European Journal of Soil Science*. – 2006. – Vol. 57. – P. 344–355.
15. Диагенетическая трансформация органического вещества голоценовых осадков Черного моря по данным пиролиза / В.Н. Меленевский, С.В. Сараев, Е.А. Костырева, В.А. Каширцев // *Геология и геофизика*. – 2017. – Т. 58. – № 2. – С. 273–289.
16. Меленевский В.Н., Леонова Г.А., Конышев А.С. Результаты исследования органического вещества современных осадков озера Белое (Западная Сибирь) по данным пиролитических методов // *Геология и геофизика*. – 2011. – Т. 52. – № 6. – С. 751–762.
17. Особенности состава органического вещества донных осадков Чаунской губы (Восточно-Сибирское море) / Н.А. Полтавская, Е.В. Гершелis, И.А. Оберемок, А.А. Гринько, А.Н. Чаркин, Е.И. Ярошук, О.В. Дударев, Н.А. Смирнова, Н.В. Гусева, И.П. Семилетов // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2023. – Т. 334. – № 2. – С. 130–146.

18. Органическое вещество донных осадков моря Лаптевых и Восточно-Сибирского моря: обзор результатов пиролиза / Е.В. Гершелис, А.С. Рубан, Д.В. Черных, Н.А. Полтавская, И.П. Семилетов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2023. – Т. 334. – № 4. – С. 149–162.
19. Carrie J., Sanei H., Stern G. Standardisation of Rock-Eval pyrolysis for the analysis of recent sediments and soils // *Organic Geochemistry*. – 2013. – Vol. 46. – P. 38–53.
20. Guidelines for Rock-Eval analysis of recent marine sediments / F. Baudin, J.-R. Disnar, A. Aboussou, F. Savignac // *Organic Geochemistry*. – 2015. – Vol. 86. – P. 71–80.
21. Shepard F.P. Nomenclature based on sand-silt-clay ratios // *Journal of Sedimentary Petrology*. – 1954. – Vol. 24. – P. 151–158.
22. Blott S.J., Pye K. Gradistat: a grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments // *Earth Surface Processes and Landforms*. – 2001. – Vol. 26. – P. 1237–1248.
23. О современном состоянии подводных островных реликтов на Восточно-Сибирском шельфе / О.В. Дударев, А.Н. Чаркин, И.П. Семилетов, И.Н. Шило, А.Н. Салюк, Э.А. Спивак // Доклады Академии наук. – 2008. – Т. 419. – № 2. – С. 255–261.
24. Восточно-Сибирский шельф: особенности современного морфолитогенеза / О.В. Дударев, А.Н. Чаркин, И.П. Семилетов, Дж. Вонк, О. Густафсон, П. Андерсон // Геология Морей и Океанов: Материалы XVIII Международной Научной Конференции (Школы) по Морской Геологии. – М.: Институт океанологии им. Ширшова РАН, 2009. – Т. I. – С. 35–38.
25. Effect of terrestrial organic matter on ocean acidification and CO₂ flux in an Arctic shelf sea / D.W. Capelle, Z.Z.A. Kuzyk, T. Papakyriakou, C. Guéguen, L.A. Miller, R.W. Macdonald // *Progress in Oceanography*. – 2020. – Vol. 185. – P. 1–14.
26. Stein R., Fahl K. The Laptev Sea: distribution, sources, variability and burial of organic carbon // *The Organic Carbon Cycle in the Arctic Ocean* / Ed. by R. Stein, R.W. Macdonald. – Berlin: Springer-Verlag, 2004. – P. 213–236.
27. Quantifying degradative loss of terrigenous organic carbon in surface sediments across the Laptev and East Siberian Sea / L. Bröder, A. Andersson, T. Tesi, I. Semiletov, O. Gustafsson // *Global Biogeochemical Cycles*. – 2019. – Vol. 33. – P. 85–99.
28. Activation of old carbon by erosion of coastal and subsea permafrost in Arctic Siberia / J.E. Vonk, L. Sánchez-García, B.E. van Dongen, V. Alling, D. Kosmach, A. Charkin, I.P. Semiletov, O.V. Dudarev, N. Shakhova, P. Roos, T.I. Eglinton, A. Andersson, Ö. Gustafsson // *Nature*. – 2012. – Vol. 489. – P. 137–140.
29. Fate of terrigenous organic matter across the Laptev Sea from the mouth of the Lena River to the deep sea of the Arctic interior / L. Bröder, T. Tesi, J.A. Salvadó, I.P. Semiletov, O.V. Dudarev, Ö. Gustafsson // *Biogeosciences*. – 2016. – Vol. 13. – P. 5003–5019.
30. Characterization of sedimentary organic matter in recent marine sediments from Hudson Bay, Canada, by Rock-Eval pyrolysis / A.A. Hare, Z.Z.A. Kuzyk, R.W. Macdonald, H. Sanei, D. Barber, G.A. Stern, F. Wang // *Organic Geochemistry*. – 2014. – Vol. 68. – P. 52–60.
31. Stein R., Macdonald R.W. The organic carbon cycle in the Arctic Ocean. – Berlin, Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 2004. – 363 p.
32. Characterization of Siberian Arctic coastal sediments: Implications for terrestrial organic carbon export / L. Guo, I. Semiletov, Ö. Gustafsson, J. Ingri, P. Andersson, O. Dudarev, D. White // *Global Biogeochemical Cycles*. – 2004. – Vol. 18. – № 1. – GB1036.
33. Soil organic matter (SOM) characterization by Rock-Eval pyrolysis: scope and limitations / J.R. Disnar, B. Guillet, D. Keravis, C. Di-Giovanni, D. Sebag // *Organic Geochemistry*. – 2003. – Vol. 34. – P. 327–343.
34. Hayes M.H.B., Mylotte R., Swift R.S. Humins: its composition and importance in soil organic matter // *Advances in Agronomy*. – 2017. – Vol. 143. – P. 47–138.
35. Controls on the abundance, provenance and age of organic carbon buried in continental margin sediments / B. Ausín, E. Bruni, N. Haghipour, C. Welte, S.M. Bernasconi, T.I. Eglinton // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2021. – Vol. 558. – P. 116759.
36. Adsorption of organic matter on clay minerals in the South China Dajiuhu peat soil chronosequence / H. Hong, S. Chen, Q. Fang, T.J. Algeo, L. Zhao // *Applied Clay Science*. – 2019. – Vol. 178. – P. 105125.
37. Mineralogical control on the fate of continentally derived organic matter in the ocean. / T.M. Blattmann, Z. Liu, Y. Zhang, Y. Zhao, N. Haghipour, D.B. Montluçon, M. Plötze, T.I. Eglinton // *Science*. – 2019. – Vol. 366. – P. 742–745.

Информация об авторах

Наталина Александровна Полтавская, ассистент, младший научный сотрудник отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. geoikigai@tpu.ru

Елена Владимировна Гершелис, кандидат геолого-минералогических наук, доцент отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. elenapanova@tpu.ru; <http://orcid.org/0000-0002-0854-9212>

Александр Николаевич Чаркин, кандидат геолого-минералогических наук, заведующий лабораторией перспективных методов морских исследований Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичёва ДВО РАН, Россия, 690041, г. Владивосток, ул. Балтийская, 43. charkin@poi.dvo.ru; <http://orcid.org/0000-0001-9273-9950>

Елена Игоревна Ярошук, научный сотрудник лаборатории перспективных методов морских исследований Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичёва ДВО РАН, Россия, 690041, г. Владивосток, ул. Балтийская, 43. e.yaroshchuk@poi.dvo.ru

Наталья Владимировна Гусева, доктор геолого-минералогических наук, профессор, заместитель директора по научно-образовательной деятельности Инженерной школы природных ресурсов Национально-

го исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. gusevanv@tpu.ru

Игорь Петрович Семилетов, член-корреспондент РАН, доктор географических наук, заведующий лабораторией арктических исследований Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичева ДВО РАН, Россия, 690041, г. Владивосток, ул. Балтийская, 43; профессор отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. ipsemiletov@alaska.edu; <http://orcid.org/0000-0003-1741-6734>

Поступила в редакцию: 02.10.2023

Поступила после рецензирования: 17.10.2023

Принята к публикации: 10.01.2024

REFERENCES

1. Tanski G., Bröder L., Wagner D., Knoblauch C., Lantuit H., Beer C., Sachs T., Fritz M., Tesi T., Koch B.P., Haghipour N., Eglinton T.I., Strauss J., Vonk J.E. Permafrost carbon and CO₂ pathways differ at contrasting coastal erosion sites in the Canadian Arctic. *Frontiers in Earth Science*, 2021, vol. 9, pp. 1–20.
2. Jong D., Bröder L., Tanski G., Fritz M., Lantuit H., Tesi T., Haghipour N., Eglinton T.I., Vonk J.E. Nearshore zone dynamics determine pathway of organic carbon from eroding permafrost coasts. *Geophysical Research Letters*, 2020, vol. 47, pp. 1–10.
3. Gershelis E.V., Kashapov R.S., Ruban A.S., Oberemok I.A., Leonov A.A., Chernykh D.V., Dudarev O.V., Semiletov I.P. Investigation of the composition of organic matter of bottom sediments of the Laptev Sea using the Rock-Eval method. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2020, vol. 331, no. 8, pp. 189–198. (In Russ.)
4. Capelle D.W., Kuzyk Z.Z.A., Papakyriakou T., Guéguen C., Miller L.A., Macdonald R.W. Effect of terrestrial organic matter on ocean acidification and CO₂ flux in an Arctic shelf sea. *Progress in Oceanography*, 2020, vol. 185, pp. 1–14.
5. Shakhova N., Semiletov I., Leifer I., Sergienko V., Salyuk A., Kosmach D., Chernykh D., Stubbs C., Nicolsky D., Tumskey V., Gustafsson Ö. Ebullition and storm-induced methane release from the East Siberian Arctic Shelf. *Nature Geoscience*, 2014, vol. 7, pp. 64–70.
6. Sakshaug E., Stein R., Macdonald R. Primary and secondary production in the Arctic Seas. *The Organic Carbon Cycle in the Arctic Ocean*. Berlin, Springer, 2004. pp. 57–81.
7. Nitishinsky M., Anderson L.G., Hölemann J.A. Inorganic carbon and nutrient fluxes on the Arctic Shelf. *Continental Shelf Research*, 2007, vol. 27, pp. 1584–1599.
8. Terhaar J., Lauerwald R., Regnier P., Gruber N., Bopp L. Around one third of current Arctic Ocean primary production sustained by rivers and coastal erosion. *Nature Communications*, 2021, vol. 12, pp. 1–10.
9. Pivovarov S., Hölemann J., Kassens H., Antonow M., Dmitrenko I. Dissolved oxygen, silicon, phosphorous and suspended matter concentrations during the spring breakup of the Lena River. *Land–Ocean Systems in the Siberian Arctic: Dynamics and History*. Eds. H. Kassens, H.A. Bauch, I. Dmitrenko, H. Eicken, H.-W. Hubberten, M. Melles, J. Thiede, L. Timokhov. Berlin, Springer, 1999. pp. 251–264.
10. Semiletov I., Shakhova N., Sergienko V., Pipko I., Dudarev O. On carbon transport and fate in the East Siberian Arctic land–shelf–atmosphere system. *Environmental Research Letters*, 2012, vol. 7, no. 1, Res. Lett. 7, 015201.
11. Bourgeois S., Archambault P., Witte U. Organic matter remineralization in marine sediments: a Pan-Arctic synthesis. *Global Biogeochemical Cycles*, 2017, vol. 31, no. 1, pp. 190–213.
12. Semiletov I., Dudarev O., Luchin V., Charkin A., Shin K.H., Tanaka N. The East Siberian Sea as a transition zone between Pacific-derived waters and Arctic shelf waters. *Geophysical Research Letters*, 2005, vol. 32, pp. 1–5.
13. Disnar J.R., Guillet B., Keravis D., Di Giovanni C., Sebag D. Soil organic matter (SOM) characterization by Rock-Eval pyrolysis: scope and limitation. *Organic Geochemistry*, 2003, vol. 34, pp. 327–343.
14. Sebag D., Disnar J.R., Guillet B., Di Giovanni C., Verrecchia E.P., Durand A. Monitoring organic matter dynamics in soil profiles by ‘Rock Eval pyrolysis’: bulk characterization and quantification of degradation. *European Journal of Soil Science*, 2006, vol. 57, pp. 344–355.
15. Melenevskii V.N., Saraev S.V., Kostyreva E.A., Kashirtsev V.A. Diagenetic transformation of organic matter of the Holocene Black sea sediments according to pyrolysis data. *Geology and Geophysics*, 2017, vol. 58, no. 2, pp. 273–289. (In Russ.)
16. Melenevsky V.N., Leonova G.A., Konyshov A.S. The results of the study of the organic matter of modern sediments of Lake Beloe (Western Siberia) according to pyrolytic methods. *Geology and Geophysics*, 2011, vol. 52, no. 6, pp. 751–762.
17. Poltavskaya N.A., Gershelis E.V., Oberemok I.A., Grinko A.A., Charkin A.N., Yaroshchuk E.I., Smirnova N.A., Guseva N.V., Dudarev O.V., Semiletov I.P. Features of the composition of organic matter of bottom sediments of the Chaunskaya Bay (East Siberian Sea). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2023, vol. 334, no. 2, pp. 130–146. (In Russ.)
18. Gershelis E.V., Ruban A.S., Chernykh D.V., Poltavskaya N.A., Semiletov I.P. Organic matter of bottom sediments of the Laptev Sea and the East Siberian Sea: a review of pyrolysis results. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2023, vol. 334, no. 4, pp. 149–162. (In Russ.)
19. Carrie J., Sanei H., Stern G. Standardisation of Rock-Eval pyrolysis for the analysis of recent sediments and soils. *Organic Geochemistry*, 2013, vol. 46, pp. 38–53.
20. Baudin F., Disnar J.-R., Aboussou A., Savignac F. Guidelines for Rock-Eval analysis of recent marine sediments. *Organic Geochemistry*, 2015, vol. 86, pp. 71–80.
21. Shepard F.P. Nomenclature based on sand-silt-clay ratios. *Journal of Sedimentary Petrology*, 1954, vol. 24, pp. 151–158.

22. Blott S.J., Pye K. Gradstat: a grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments. *Earth Surface Processes and Landforms*, 2001, vol. 26, pp. 1237–1248.
23. Dudarev O.V., Charkin A.N., Semiletov I.P., Shilo I.N., Salyuk A.N., Spivak E.A. About the current state of underwater island relics on the East Siberian shelf. *Reports of the Academy of Sciences*, 2008, vol. 419, no. 2, pp. 255–261. (In Russ.)
24. Dudarev O.V., Charkin A.N., Semiletov I.P., Wong J., Gustafsson O., Anderson P. Siberian shelf: features of modern morpholithogenesis. Geology of the Seas and Oceans. *Materials of the XVIII International Scientific Conference (School) on Marine Geology*. Moscow, Shirshov Institute of Oceanology of the Russian Academy of Sciences Publ., 2009. Vol. I, pp. 35–38.
25. Capelle D.W., Kuzyk Z.Z.A., Papakyriakou T., Guéguen C., Miller L.A., Macdonald R.W. Effect of terrestrial organic matter on ocean acidification and CO₂ flux in an Arctic shelf sea. *Progress in Oceanography*, 2020, vol. 185, pp. 1–14.
26. Stein R., Macdonald R.W. *The organic carbon cycle in the Arctic Ocean*. Berlin, Springer-Verlag, 2004. pp. 213–236.
27. Bröder L., Andersson A., Tesi T., Semiletov I., Gustafsson O. Quantifying degradative loss of terrigenous organic carbon in surface sediments across the Laptev and East Siberian Sea. *Global Biogeochemical Cycles*, 2019, vol. 33, pp. 85–99.
28. Vonk J.E., Sánchez-García L., Van Dongen B.E., Alling V., Kosmach D., Charkin A., Semiletov I.P., Dudarev O.V., Shakhova N., Roos P., Eglinton T.I., Andersson A., Gustafsson Ö. Activation of old carbon by erosion of coastal and subsea permafrost in Arctic Siberia. *Nature*, 2012, vol. 489, pp. 137–140.
29. Bröder L., Tesi T., Salvadó J.A., Semiletov I.P., Dudarev O.V., Gustafsson Ö. Fate of terrigenous organic matter across the Laptev Sea from the mouth of the Lena River to the deep sea of the Arctic interior. *Biogeosciences*, 2016, vol. 13, pp. 5003–5019.
30. Hare A.A., Kuzyk Z.Z.A., Macdonald R.W., Sanei H., Barber D., Stern G.A., Wang F. Characterization of sedimentary organic matter in recent marine sediments from Hudson Bay, Canada, by Rock-Eval pyrolysis. *Organic Geochemistry*, 2014, vol. 68, pp. 52–60.
31. Stein R., Macdonald R.W. *The organic carbon cycle in the Arctic Ocean*. Berlin, Heidelberg, New York, Springer-Verlag, 2004. 363 p.
32. Guo L., Semiletov I., Gustafsson Ö., Ingri J., Andersson P., Dudarev O., White D. Characterization of Siberian Arctic coastal sediments: Implications for terrestrial organic carbon export. *Global Biogeochemical Cycles*, 2004, vol. 18, no. 1, GB1036.
33. Disnar J.R., Guillet B., Keravis D., Di-Giovanni C., Sebag D. Soil organic matter (SOM) characterization by Rock-Eval pyrolysis: scope and limitations. *Organic Geochemistry*, 2003, vol. 34, pp. 327–343.
34. Hayes M.H.B., Mylotte R., Swift R.S. Humin: its composition and importance in soil organic matter. *Advances in Agronomy*, 2017, vol. 143, pp. 47–138.
35. Ausín B., Bruni E., Haghipour N., Welte C., Bernasconi S.M., Eglinton T.I. Controls on the abundance, provenance and age of organic carbon buried in continental margin sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, 2021, vol. 558, p. 116759.
36. Hong H., Chen S., Fang Q., Algeo T.J., Zhao L. Adsorption of organic matter on clay minerals in the Dajiuhe peat soil chronosequence, South China. *Applied Clay Science*, 2019, vol. 178, p. 105125.
37. Blattmann T.M., Liu Z., Zhang Y., Zhao Y., Haghipour N., Montluçon D.B., Plötze M., Eglinton T.I. Mineralogical control on the fate of continentally derived organic matter in the ocean. *Science*, 2019, vol. 366, pp. 742–745.

Information about the authors

Natalina A. Poltavskaya, Assistant, Junior Research Assistant, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. geoikigai@tpu.ru

Elena V. Gershelis, Cand. Sc., Associate Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. elenapanova@tpu.ru; <http://orcid.org/0000-0002-0854-9212>

Aleksandr N. Charkin, Cand. Sc., Head of the Laboratory of Advanced Methods of Marine Research, Pacific Oceanological Institute, Russian Academy of Sciences, 43, Baltiyskaya street, Vladivostok, 690041, Russian Federation. charkin@poi.dvo.ru; <http://orcid.org/0000-0001-9273-9950>

Elena I. Yaroshchuk, Researcher, Pacific Oceanological Institute, Russian Academy of Sciences, 43, Baltiyskaya street, Vladivostok, 690041, Russian Federation. e.yaroshchuk@poi.dvo.ru

Natalya V. Guseva, Dr. Sc., Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. gusevanv@tpu.ru

Igor P. Semiletov, Corresponding Member of the RAS, Dr. Sc., Head of the Laboratory, Pacific Oceanological Institute, Russian Academy of Sciences, 43, Baltiyskaya street, Vladivostok, 690041, Russian Federation; Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. ipsemiletov@alaska.edu; <http://orcid.org/0000-0003-1741-6734>

Received: 02.10.2023

Revised: 17.10.2023

Accepted: 10.01.2024

УДК 661.631.48:669.15-198

DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4184

Шифр специальности ВАК: 05.17.01, 05.16.02

Термодинамическая картина взаимодействия смеси фосфоритов Каратау и Актобе с получением фосфора, карбида кальция и ферросилиция

В.М. Шевко¹, А.Д. Бадикова^{1✉}, Р.А. Утеева¹, Б.А. Лавров², Д.Д. Аманов¹

¹ Южно-Казахстанский университет им. М. Ауэзова, Казахстан, г. Шымкент

² Санкт-Петербургский государственный технологический институт, Россия, г. Санкт-Петербург

✉ sunstroke_91@mail.ru

Аннотация. *Актуальность* исследования связана с необходимостью увеличения комплексного использования фосфоритов при их электротермической переработке, а также с необходимостью уменьшения шлаковых отходов фосфорного производства, загрязняющих окружающую среду. *Цель:* проведение компьютерного термодинамического моделирования влияния температуры и количества железа на технологические показатели взаимодействия смеси фосфоритов бассейна Каратау и Актобе с углеродом и железом с получением фосфора, карбида кальция и ферросилиция. *Объекты:* фосфориты Каратауского и Актобинского фосфоритоносных бассейнов. *Методы:* термодинамическое компьютерное моделирование посредством использования программы HSC Chemistry 6.0; рототабельный метод планирования эксперимента второго порядка; геометрическая оптимизация технологических параметров. *Результаты.* Установлено, что в зависимости от температуры в смеси фосфоритов Каратау и Актобе с углеродом и железом во взаимодействии принимают участие: CaSiO_3 , SiO_2 , Si , SiC , $\text{SiO}_{(\text{g})}$, MgSiO_3 , Al_2SiO_5 , Na_2SiO_3 , $\text{Ca}_{(\text{g})}$, CaO , CaC_2 , CaF_2 , CaS , Fe , FeSi , FeSiO_3 , FeP , Fe_2P , Fe_3P , FeP_2 , FeO , Fe_3Si ; $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{P}_{2(\text{g})}$, $\text{P}_{4(\text{g})}$. Увеличение количества железа приводит к повышению степени извлечения кремния в сплав, а при температуре 2000 °С понижает извлечение кальция в CaC_2 и концентрацию кремния в сплаве. Марочный карбид кальция литражом более 230 дм³/кг и ферросилиций марки FeSi25 образуются из смеси фосфоритов, углерода и железа при 2077...2088 °С в присутствии 20...21,4 % железа и 43 % углерода (при этом фосфор полностью отгоняется в газовую фазу). Предложенным нами методом электроплавки фосфоритов с отгонкой фосфора и попутным получением ферросплава, в сравнении с традиционным методом, показатель комплексного использования сырья увеличивается с 43,9 до 62,7...73,6 %, то есть в 1,43...1,67 раз. Предлагаемая технология переработки способствует увеличению активных запасов фосфоритов и вовлечению в сферу производства низкосортных фосфоритов Актобинского бассейна.

Ключевые слова: смесь фосфоритов, термодинамическое моделирование, рототабельное планирование, температура, углерод, железо, фосфор, карбид кальция, ферросилиций

Благодарности: Исследование финансируется Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (грант № AP14869066).

Для цитирования: Термодинамическая картина взаимодействия смеси фосфоритов Каратау и Актобе с получением фосфора, карбида кальция и ферросилиция / В.М. Шевко, А.Д. Бадикова, Р.А. Утеева, Б.А. Лавров, Д.Д. Аманов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 1. – С. 162–173. DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4184

UDC 661.631.48:669.15-198
DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4184

Thermodynamics of a Karatau and Aktobe phosphorites mixture interaction when producing phosphorus, calcium carbide and ferrosilicon

V.M. Shevko¹, A.D. Badikova^{1✉}, R.A. Uteyeva¹, B.A. Lavrov², D.D. Amanov¹

¹ M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan

² Petersburg State Institute of Technology, Saint Petersburg, Russian Federation

✉ sunstroke_91@mail.ru

Abstract. Relevance. The need to increase the level of comprehensive use of phosphorites during their electrothermal processing and to reduce the amount of slag waste generated during phosphorus production, polluting the environment. **Aim.** To conduct computer thermodynamic modeling of the effect of temperature and amount of iron on technological parameters of interaction of a Karatau and Aktobe phosphorites mixture with carbon and iron to produce phosphorus, calcium carbide and ferrosilicon. **Objects.** Phosphorites of the Karatau and Aktobe phosphorite-bearing basins. **Methods.** Thermodynamic computer modeling using the HSC Chemistry 6.0 software; rotatable second-order experiment planning technique; geometric optimization of technological parameters. **Results.** It has been established that depending on temperature in the mixture of Karatau and Aktobe phosphorites with carbon and iron, they participate in interaction: CaSiO_3 , SiO_2 , Si , SiC , $\text{SiO}_{(\text{g})}$, MgSiO_3 , Al_2SiO_5 , Na_2SiO_3 , $\text{Ca}_{(\text{g})}$, CaO , CaC_2 , CaF_2 , CaS , Fe , FeSi , FeSiO_3 , FeP , Fe_2P , Fe_3P , FeP_2 , FeO , Fe_3Si ; $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{P}_{2(\text{g})}$, $\text{P}_{4(\text{g})}$. An increase in iron amount leads to an increase in the degree of silicon extraction into the alloy, and at 2000°C reduces the extraction degree of calcium in CaC_2 and the silicon concentration in the alloy. Branded calcium carbide with a volume of more than 230 dm³/kg and ferrosilicon FeSi25 are formed from a mixture of phosphorites, carbon and iron at 2077...2088°C in the presence of 20...21.4% iron and 43% carbon (in this case, phosphorus is completely distilled off into the gas phase). Using our proposed method of electric smelting of phosphorites with phosphorus distillation and associated production of ferroalloy, in comparison with the traditional method, the indicator of integrated use of raw materials increases from 43.9 to 62.7...73.6%, that is 1.43...1.67 times. The proposed processing technology helps to increase active reserves of phosphorites and bring low-grade phosphorites of the Aktobe basin into production.

Keywords: mixture of phosphorites, thermodynamic modeling, rotatable planning, temperature, carbon, iron, phosphorus, calcium carbide, ferrosilicon

Acknowledgements: The research is funded by the Science Committee of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan (grant No. AP14869066).

For citation: Shevko V.M., Badikova A.D., Uteyeva R.A., Lavrov B.A., Amanov D.D. Thermodynamics of a Karatau and Aktobe phosphorites mixture interaction when producing phosphorus, calcium carbide and ferrosilicon. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 1, pp. 162–173. DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4184

Введение

Казахстан располагает двумя крупными фосфоритоносными бассейнами: Каратауским (насчитывает около 45 месторождений), с запасами 3 млрд т (740 млн т P_2O_5), и Актобинским (3 основных крупных месторождения, главное – Чилисай), с запасами 5 млрд т (500 млн т P_2O_5) [1–3]. Фосфориты Каратау, содержащие до 22 % P_2O_5 , перерабатываются электротермическим способом с получением фосфора, из которого производят термическую ортофосфорную кислоту, фосфорные минеральные удобрения и кормовые фосфаты [4–8]. А фосфориты Актобинского бассейна, ввиду низкого содержания P_2O_5 (10...12 %), находятся в резерве и для производства фосфора не используются [9–11].

Получают фосфор в электропечах при температуре 1400...1500 °С. При электроплавке фосфор восстанавливается и переходит в газовую фазу. Нерудные составляющие шихты образуют шлак, выход которого составляет 10...12 т на каждую тонну фосфора [12]. Поэтому степень комплексного использования сырья при электроплавке фосфоритов невысокая. Предложенные новые технологии переработки фосфоритов с возгонкой фосфора: индукционный нагрев [13], плазменный нагрев [14], энерго-технологический агрегат [15], РОМЕЛТ-процесс [16], восстановление природным газом [17], алюминотермическое восстановление [18], не получили промышленного применения. Они ориентированы на повышение извлечения фосфора в

возгоны и сопряжены, тем не менее, с образованием шлака или высокой себестоимостью. Проблему повышения степени комплексного использования фосфоритов они не решают.

В Южно-Казахстанском университете им. М. Ауэзова ведется разработка технологии комплексной электротермической переработки фосфоритов [19–21] с одновременным получением в электропечи газообразного фосфора, карбида кальция и кремнийсодержащего сплава – ферросилиция, который в промышленности производится из кварцита, кокса и стальной стружки [22–25]. Разрабатываемая технология позволит значительно увеличить степень комплексного использования сырья, активные запасы фосфоритов и получать наряду с желтым фосфором карбид кальция и ферросплав.

В статье приводятся результаты компьютерного термодинамического моделирования влияния температуры и количества железа на технологические показатели взаимодействия смеси фосфоритов бассейна Каратау (месторождение Чулактау) и бассейна Актобе (месторождение Чилисай) (1:1) с углеродом и железом.

Материалы и методы

Исследования проводились при помощи программного комплекса HSC-6.0 [26]. По информации разработчиков программы очень трудно получить величину абсолютной ошибки расчета [27]. Тем не менее, исходя из того, что база данных ком-

плекса постоянно пересматривается и уточняются, расчетные функции комплекса HSC достаточно надежные, а результаты являются адекватными. В работе использовалась подпрограмма Equilibrium Compositions для расчета равновесия на основе принципа минимума энергии Гиббса. При работе с комплексом HSC-6.0 первоначальная информация представлялась в виде количественного (кг) распределения веществ в исследуемой системе. Затем по разработанному нами алгоритму [28] определялась равновесная степень распределения элемента (α , %) по продуктам взаимодействия. Степень комплексного использования сырья (γ) определялась по четырем элементам (P, Si, Fe, Ca) по уравнению (1):

$$\gamma = [\alpha(P) + \alpha(Fe) + \alpha(Si) + \alpha(Ca)]/4 \quad (1)$$

где $\alpha(P)$, $\alpha(Fe)$, $\alpha(Si)$, $\alpha(Ca)$ – соответственно, степень извлечения фосфора, железа, кремния и кальция в товарную продукцию, %.

Исследования проводились в температурном интервале 500...2200 °C и давлении 1 бар. Состав смеси фосфоритов Каратау и Актобе (1:1), мас. %: 37,7 $Ca_3(PO_4)_2$, 42,5 SiO_2 , 7,8 CaO , 1,9 Al_2O_3 , 1,8 Fe_2O_3 , 2,5 CaF_2 , 1,8 MgO , 2,1 $CaSO_4$, 0,3 N_2O , 0,2 TiO_2 , 0,1 MnO , 1,3 $CaCO_3$. Количество углерода было постоянным и составляло 43 % от массы смеси фосфоритов (СФ). Количество железа в системах изменялось от 20 до 30 % от массы СФ.

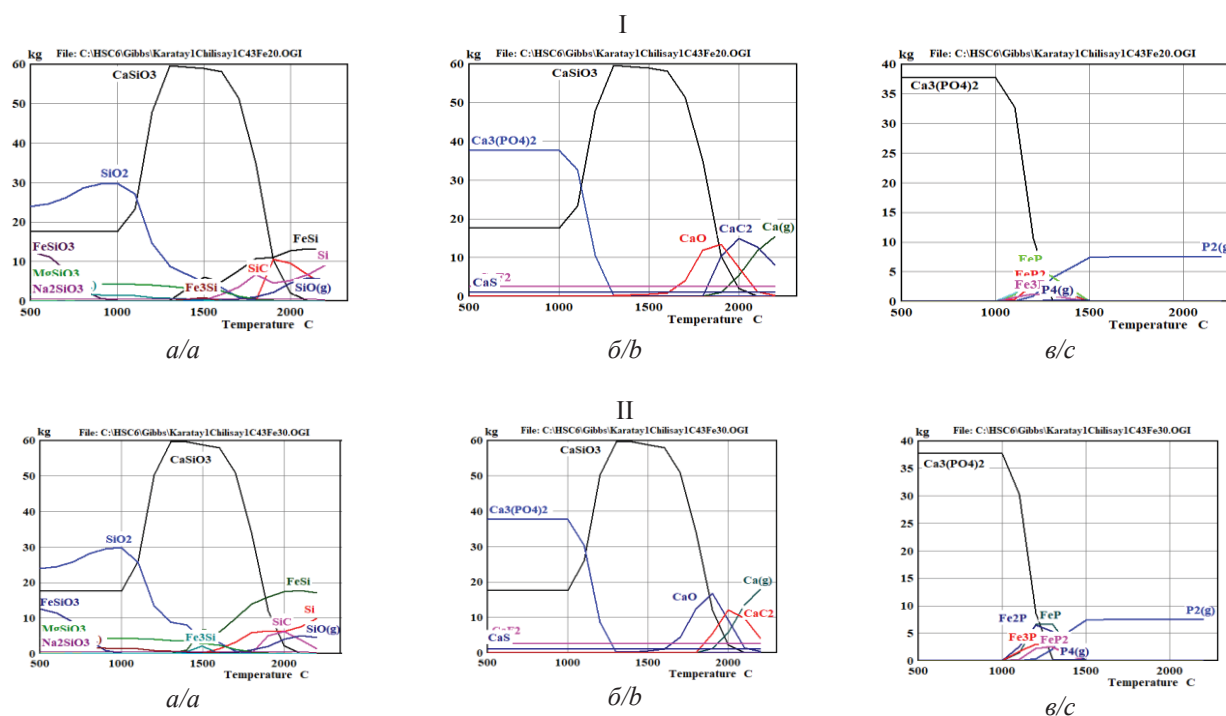


Рис. 1. Влияние температуры и железа на количественное распределение кремний- (а), кальций- (б), фосфорсодержащих (в) веществ в системе «СФ–углерод–железо» (количество железа в системе: I – 20 %, II – 30 %)

Fig. 1. Temperature and iron amount effect on the quantitative distribution of substances containing silicon- (a), calcium- (b), phosphorus-containing (c) in the system "mixture of phosphorites–carbon–iron" (amount of iron in the system: I – 20%, II – 30%)

Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведена первичная графическая информация о влиянии температуры и железа на количественное (кг) распределение кремния, кальция и фосфора в рассматриваемых системах.

Установлено, что в зависимости от температуры и количества железа кремний в системе находится в виде: CaSiO_3 , SiO_2 , FeSi , FeSiO_3 , Si , SiC , SiO(g) , MgSiO_3 , Fe_3Si , Al_2SiO_5 , Na_2SiO_3 ; кальций в виде CaSiO_3 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, Ca(g) , CaO , CaC_2 , CaF_2 , CaS ; железо – Fe , FeSi , FeSiO_3 , FeP , Fe_2P , Fe_3P , FeP_2 , FeO , Fe_3Si ; фосфор – $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{P}_2(\text{g})$, FeP , Fe_2P , Fe_3P , FeP_2 , $\text{P}_4(\text{g})$.

На рис. 2, 3 показано влияние температуры на равновесную степень распределения кремния,

кальция и фосфора в системах с различным количеством железа.

Из рис. 2 видно, что силициды железа образуются при температуре более 1220 °C, степень перехода кремния в $\text{FeSi}-\alpha\text{Si}(\text{FeSi})$ составляет 23,42 % при 1900 °C. Переход $\alpha\text{Si}(\text{Si})$ наблюдается при температуре более 1300 °C, возрастая до 46,04 % при 2200 °C. При температуре более 1700 °C $\alpha\text{Si}(\text{SiC})$ возрастает, достигая максимума (37,5 %) при 1900 °C. Максимум перехода кальция в карбид кальция отмечается при 2000 °C и составляет 41,45 %. Начиная с 1070 °C фосфор переходит в газовую фазу, достигая 100 % при 1600 °C. В температурном интервале от 1070 до 1390 °C фосфор переходит в фосфиды железа.

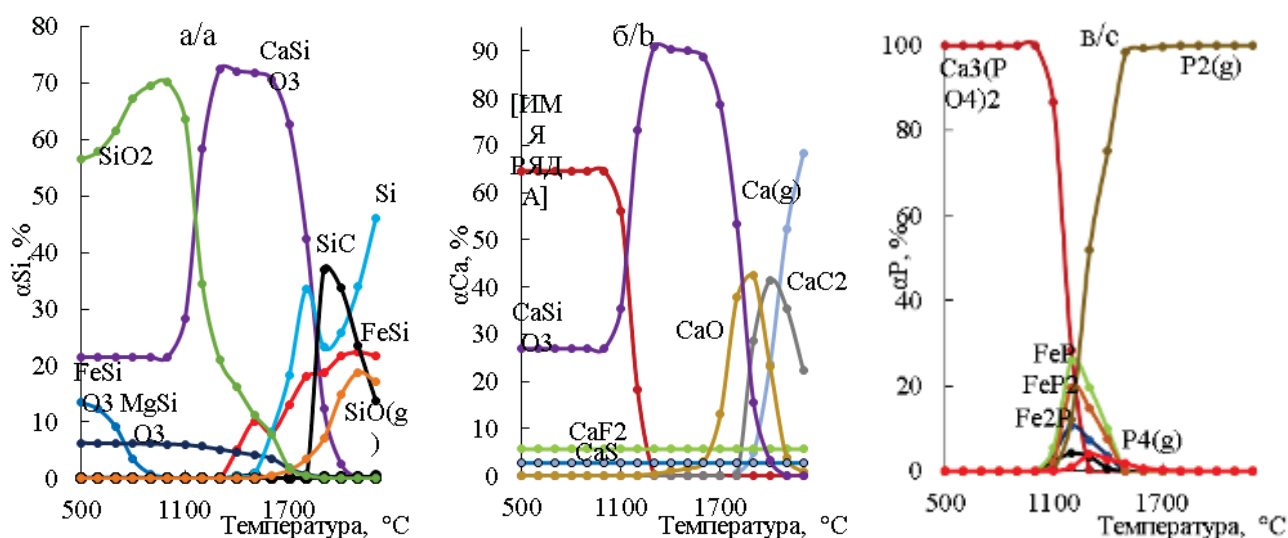


Рис. 2. Влияние температуры на равновесное распределение кремния (а), кальция (б), фосфора (в) в системе смесь «СФ–углерод–20 % железа»

Fig. 2. Temperature effect on the equilibrium distribution of silicon (a), calcium (b), phosphorus (c) in the system "mixture of phosphorites-carbon-20% iron"

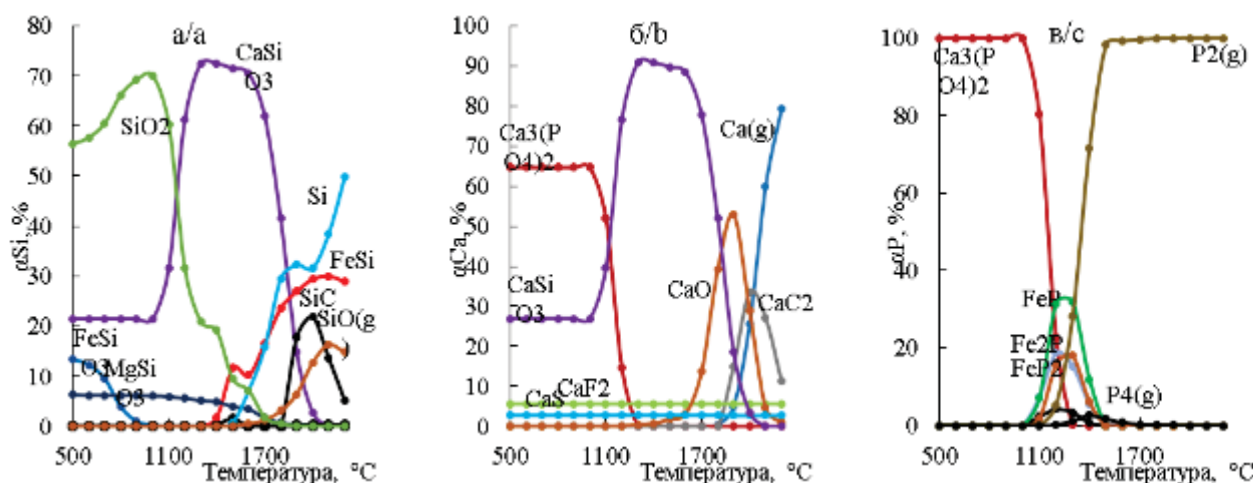


Рис. 3. Влияние температуры на равновесное распределение кремния (а), кальция (б), фосфора (в) в системе «СФ–углерод–30 % железа»

Fig. 3. Temperature effect on the equilibrium distribution of silicon (a), calcium (b), phosphorus (c) in the system "mixture of phosphorites-carbon-30% iron"

Из рис. 3 видно, что в температурном интервале 1300–2200 °С степень перехода кремния в элементное состояние увеличивается до 49,78 %. При температуре 1220 °С кремний переходит в FeSi, максимум этого перехода (30,03 %) отмечается при 2100 °С. Максимальный переход кремния в SiC (21,84 %) наблюдается при 2000 °С. При 1800–2000 °С степень перехода кальция в карбид кальция увеличивается и составляет 27,13 %. Фосфор переходит в

фосфиды железа в температурном интервале 1050...1400 °С. Степень перехода фосфора в газообразный фосфор увеличивается начиная с 1090 °С и достигает 100 % при 1600 °С.

На рис. 4 приведена информация о влиянии температуры и количества железа на степень извлечения кремния в сплав и кальция в карбид кальция. В табл. 1 показана степень извлечения фосфора в газовую фазу.

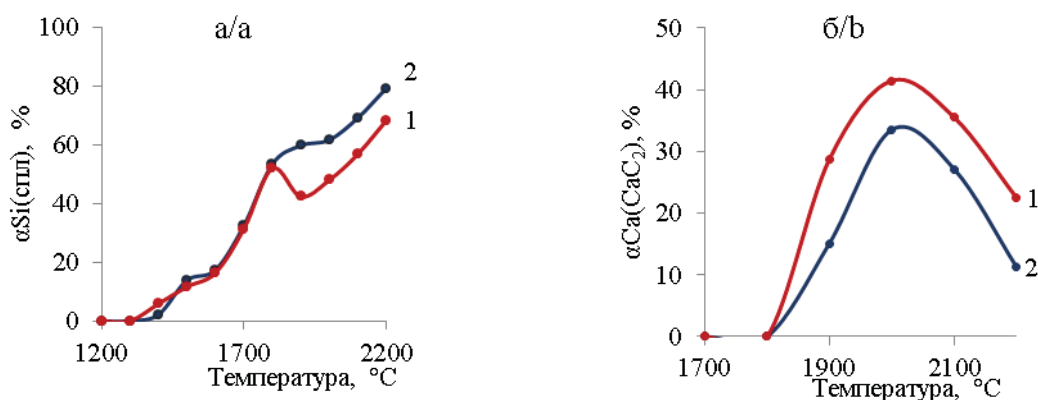


Рис. 4. Влияние температуры и количества железа на $\alpha\text{Si}_{(\text{спл})}$ (а) и $\alpha\text{Ca}(\text{CaC}_2)$ (б) в системе «СФ–углерод–железо» (цифры у линий – количество железа: 1 – 20 %, 2 – 30 %)

Fig. 4. Temperature and iron amount effect on $\alpha\text{Si}_{(\text{alloy})}$ (a) and $\alpha\text{Ca}(\text{CaC}_2)$ (b) in the system "mixture of phosphorites–carbon–iron" (numbers near the lines – iron amount: 1 – 20 %, 2 – 30 %)

Как следует из рис. 4, при температуре ≥ 1800 °С степень перехода кремния в сплав возрастает, а степень перехода кальция в карбид кальция уменьшается. При 1900 °С и 20 % железа степень перехода кремния в сплав составляет 42 %, при 30 % железа – 60 %. Максимум степени извлечения кальция в карбид кальция (41,4 %) наблюдается при 2000 °С и 20 % железа, а при 30 % железа – 37,5 %. Уменьшение $\alpha\text{Ca}(\text{CaC}_2)$ связано с разложением CaC_2 на газообразный кальций и сажастый углерод [12].

Из табл. 1 следует, что в температурном интервале 1100...1400 °С с увеличением количества железа в шихте степень извлечения фосфора в газ повышается. Затем количество железа на этот показатель не влияет.

На рис. 5 показано влияние температуры и железа на концентрацию кремния в сплаве, кальция в техническом карбиде кальция и его литраж.

Анализ рис. 5 показывает, что повышение количества железа приводит к уменьшению содержания кремния в сплаве и кальция в карбиде кальция. При 1800 °С и 20 % железа концентрация кремния в сплаве составляет 31,32 %, а при 30 % железа – 25,19 %. Содержание кальция в карбиде кальция при 2100 °С и 20 % железа составляет 63,13 %. Максимальный литраж технического карбида при 20 % железа составляет 234,85 дм³/кг.

С учетом установленного противоположного характера влияния железа на $\alpha\text{Si}_{(\text{спл})}$, $\text{CSi}_{(\text{спл})}$, $\alpha\text{Ca}(\text{CaC}_2)$ и литраж карбида, исследование по определению оптимальных равновесных параметров было проведено с использованием рототабельного планирования второго порядка [29]. Подобные работы по термодинамическому компьютерному моделированию в области сложных гетерогенных систем проводились неоднократно [30, 31].

Таблица 1. Влияние температуры и количества железа на степень извлечения фосфора в газ, %

Table 1. Effect of temperature and iron amount on degree of phosphorus extraction into gas, %

Количество железа, % Iron amount, %	Температура/Temperature, °C									
	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1800	2000	2200
20	0	0,39	13,00	55,81	77,91	99,99	100	100	100	100
30	0	0,15	5,41	29,42	74,14	99,99	100	100	100	100

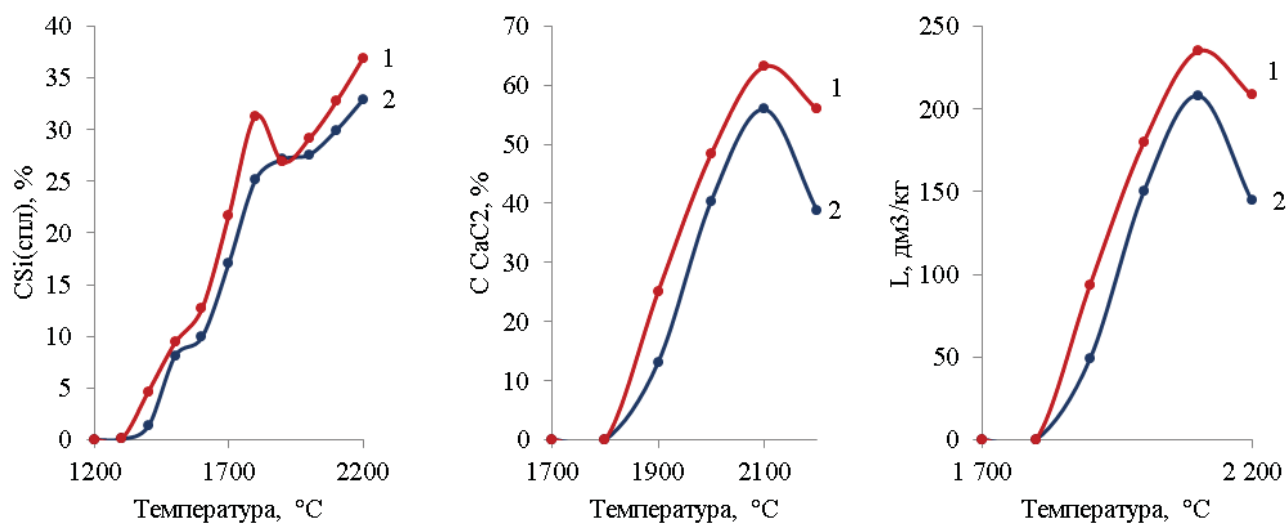


Рис. 5. Влияние температуры и количества железа на $CSi_{(спл)}$, % (а) $C Ca(CaC_2)$, % (б) и литраж карбида (в) в системе «СФ (1:1)–углерод–железо» (цифры у линий – количество железа: 1 – 20 %, 2 – 30 %)

Fig. 5. Effect of temperature and iron amount on $CSi_{(alloy)}$, % (a) $C Ca(CaC_2)$, % (б) and carbide capacity (c) in the system "mixture of phosphorites (1:1)-carbon-iron" (numbers near the lines – iron amount: 1 – 20 %, 2 – 30 %)

Согласно теории математического планирования исследований предварительно обозначается доверительный предел получаемых результатов. В нашем случае этот предел составляет 95 %, т. е. ошибка составляет не более 5 %. Адекватность результатов исследований со значениями, вычисленными по уравнениям (2)–(5), зависит от величин табличного и расчетного значения критерия Фишера. Если табличное значение критерия Фишера больше его расчетного, тогда уравнение адекват-

ное. Табличное значение критерия Фишера зависит от принимаемого исследователем уровня значимости параметра оптимизации. В нашем случае для уровня значимости (достоверности) 95 % критерий Фишера составляет 6,95.

В табл. 2 показана матрица планирования исследований и результаты влияния температуры (T , °C) и количества железа (Fe , %) на технологические параметры взаимодействия смеси фосфоритов с углеродом и железом.

Таблица 2. Матрица планирования исследований и их результаты

Table 2. Planning matrix and results of studies

Переменные/Variables				$\alpha Si_{(спл)}$ $\alpha Si_{(alloy)}$	$\alpha Ca(CaC_2)$ $\alpha Ca(CaC_2)$	$CSi_{(спл)}$ $CSi_{(alloy)}$	L, дм³/кг** L, dm³/kg**
Кодированный вид Coded appearance		Натуральный вид Natural appearance					
X1	X2	T, °C	Fe, %				
-1	-1	1929	21,5	%			117,3/118,97
+1	-1	2071	21,5	45,5/45,71*	32,1/32,34	27,3/27,39	226/223,28
-1	+1	1929	28,5	56,1/56,40	36,8/36,98	31,5/31,55	85,4/86,62
+1	+1	2071	28,5	57,8/57,72	23,5/24,25	27,5/27,51	208,1/204,9
+1,414	0	2100	25	64,3/64,30	32,2/32,89	29,5/29,45	222,6/226,45
-1,414	0	1900	25	63,62/63,44	31,32/30,89	31,77/31,78	71,38/69,03
0	+1,414	2000	30	51,28/51,22	22,01/21,51	27,52/27,46	150,17/151,3
0	-1,414	2000	20	61,68/61,77	33,54/32,72	27,59/27,63	186,67/187,1
0	0	2000	25	48,02/47,69	41,45/41,34	29,13/29,04	165,76/165,5
0	0	2000	25	55,37/55,51	37,58/37,52	28,84/28,83	166,7/165,47
0	0	2000	25	55,9/55,51	37,9/37,52	28,7/28,83	167,1/165,47
0	0	2000	25	55,1/55,51	37,1/37,52	28,9/28,83	163,5/165,47
0	0	2000	25	55,5/55,51	37,8/37,52	28,81/28,83	164,3/165,47
0	0	2000	25	55,7/55,51	37,2/37,52	28,88/28,83	

*числитель – выходные параметры по исследованию, знаменатель – по уравнениям (2)–(5)/numerator – output parameters for the study, denominator – according to equations (2)–(5); **литраж карбида кальция определялся в соответствии с [32] из выражения: $L=372 \cdot C/100$, где 372 – объем ацетилена, дм³/кг, образующийся из 1 кг чистого карбида кальция; C – концентрация CaC_2 в техническом карбиде/calcium carbide capacity was determined in accordance with [32] by the equation: $L=372 \cdot C/100$, where 372 is acetylene capacity, dm³/kg, formed from 1 kg of pure calcium carbide; C is the concentration of CaC_2 in technical carbide.

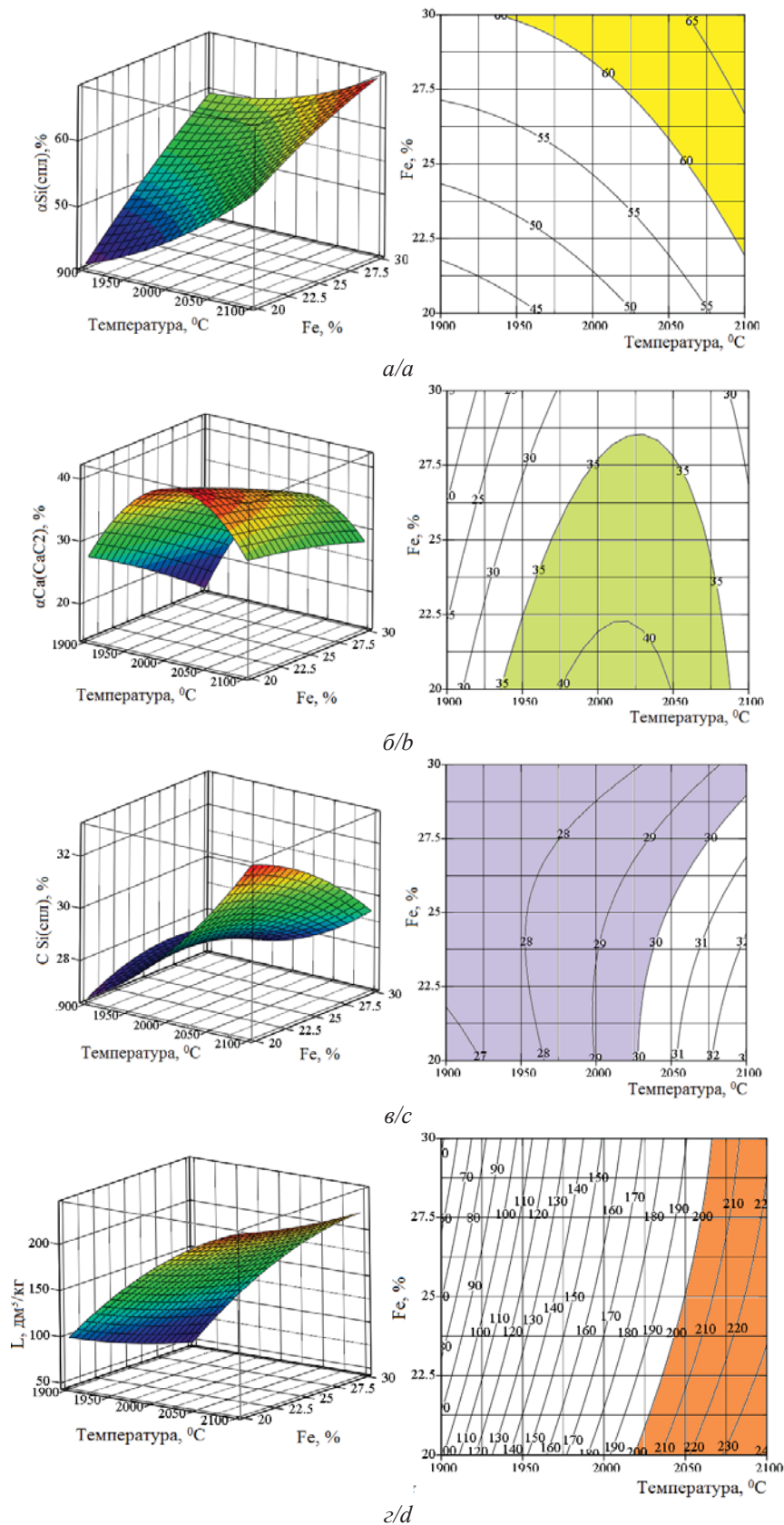


Рис. 6. Объемные и плоскостные изображения влияния температуры и количества железа на $\alpha Si_{(спл)}$ (а), $C Si_{(спл)}$ (б), $\alpha Ca(CaC_2)$ (в) и L , dm^3/kg (г)

Fig. 6. Three-dimensional and linear images of the effect of temperature and iron amount on $\alpha Si_{(alloy)}$ (a), $C Si_{(alloy)}$ (b), $\alpha Ca(CaC_2)$ (c) and L , dm^3/kg (d)

Используя результаты исследований (табл. 2) по [33] получены следующие уравнения регрессии:

$$\alpha\text{Si}_{(\text{спл})} = 395,155 - 0,559 \cdot T + 11,255 \cdot \text{Fe} + 1,807 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 - 0,0317 \cdot \text{Fe}^2 - 4,123 \cdot 10^{-3} \cdot T \cdot \text{Fe}; \quad (2)$$

$$\alpha\text{Ca}(\text{CaC}_2) = -4334,446 + 4,435 \cdot T - 7,927 \cdot \text{Fe} - 1,122 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 0,0198 \cdot \text{Fe}^2 + 4,024 \cdot 10^{-3} \cdot T \cdot \text{Fe}; \quad (3)$$

$$C \text{ Si}_{(\text{спл})} = -180,392 - 0,237 \cdot T + 5,288 \cdot \text{Fe} + 7,856 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 0,0201 \cdot \text{Fe}^2 - 2,213 \cdot 10^{-3} \cdot T \cdot \text{Fe}; \quad (4)$$

$$L = -7543,527 + 7,462 \cdot T - 39,328 \cdot \text{Fe} - 1,758 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 0,151 \cdot \text{Fe}^2 + 1,408 \cdot 10^{-2} \cdot T \cdot \text{Fe}. \quad (5)$$

Из табл. 2 видно, что разница между выходными параметрами результатов исследований и параметрами, рассчитанными по уравнениям (2)–(5), небольшая. Расчетное значение критерия Фишера для уравнения (2) составляет 1,03, для уравнения (3) – 5,92, для уравнения (4) – 1,5, и для (5) – 6,08. Поэтому все уравнения адекватные и погрешность исследований не превышает 5 %.

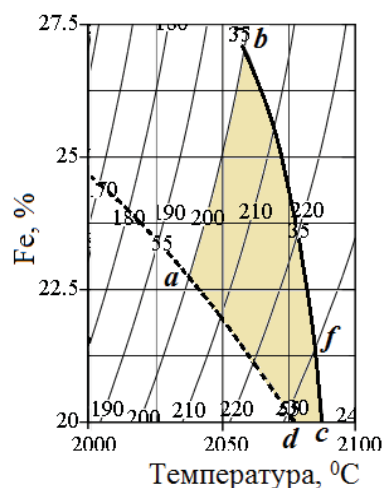
Объемные и плоскостные изображения влияния температуры и количества железа на $\alpha\text{Si}_{(\text{спл})}$, $C\text{Si}_{(\text{спл})}$, $\alpha\text{Ca}(\text{CaC}_2)$ и L , $\text{дм}^3/\text{кг}$, построенные на основе уравнений (2)–(5), показаны на рис. 6.

Из рис. 6 следует, что $\alpha\text{Si}_{(\text{спл})} \geq 60$ % наблюдается при 1934–2100 °С и 21,9...30 % железа, $\alpha\text{Ca}(\text{CaC}_2)$ от 35 до 41,5 % – при 1935...2088 °С и 20...28,5 % железа, $C\text{Si}_{(\text{спл})}$ – в области 1900...2100 °С в присутствии 20...30 % железа и $L \geq 200$ $\text{дм}^3/\text{кг}$ – в области 2019...2100 °С в присутствии 20...30 % железа. Из сравнения влияния температуры и количества железа на технологические параметры видно, что минимальными значениями параметров характеризуется поведение кальция. Поэтому оптимизация должна проводиться с учетом необходимости $\alpha\text{Ca}(\text{CaC}_2)$ и $L \rightarrow \max$. На рис. 7 показано плоскостное совмещение изображений поведения кремния и кальция с учетом $\alpha\text{Si}_{(\text{спл})} \geq 55$ %, $\alpha\text{Ca}(\text{CaC}_2) \geq 35$ %, $L \geq 200$ $\text{дм}^3/\text{кг}$. В табл. 3 показаны значения технологических параметров в граничных точках области **abcd**.

Из табл. 3 видно, что карбид кальция третьей сортности образуется в области **cdf**, в которой при 2077,4...2088 °С и 20...21,25 % Fe литраж соответ-

ствует 230,0...235 $\text{дм}^3/\text{кг}$, $\alpha\text{Si}_{(\text{спл})} = 55,0...57,7$ %, $\alpha\text{Ca}(\text{CaC}_2) = 35...36,7$ %, $C\text{Si}_{(\text{спл})} = 32...32,5$ %. В этой области коэффициент комплексного использования сырья составляет 72,8–73,1 %.

В области **abfd** при 2037,5...2085 °С и 20...27,01 % Fe формируется карбид кальция литражом 200...230 $\text{дм}^3/\text{кг}$. При этом $\alpha\text{Si}_{(\text{спл})} = 55...61,9$ %, $\alpha\text{Ca}(\text{CaC}_2) = 35...39,2$ %. Коэффициент комплексного использования сырья в этой области составляет 62,7...73,6 %. Образующийся сплав, содержащий 29,7...32 % Si, в соответствии с [34], можно отнести к ферросилицию марки FeSi25. Нестандартный карбид кальция с литражом 200...230 $\text{дм}^3/\text{кг}$ можно использовать в сельском хозяйстве [35–39]. Так, в соответствии с [35, 39], применение такого карбида кальция (60...120 кг/гектар) на подзолистых суглинистых почвах повышает урожайность огурцов на 30...50 % (иногда может достигать до 94 %).



L – (—), $\text{дм}^3/\text{кг}$ ($\text{дм}^3/\text{кг}$),
 $\alpha\text{Ca}(\text{CaC}_2)$, % – (---),
 $\alpha\text{Si}_{(\text{спл})}/\alpha\text{Si}_{(\text{alloy})}$, % – (.....)

Рис. 7. Совмещенная информация по влиянию температуры и количества железа на поведение кремния, кальция и литраж карбида

Fig. 7. Combined information about effect of temperature and iron amount on the behavior of silicon, calcium capacity and carbide

Таблица 3. Значения технологических параметров в области **abcd** рис. 7

Table 3. Technological parameters at the boundary of the **abcd** region of Fig. 7

Точки на рис. 7 Point in Fig. 7	T, °C	Fe	$\alpha\text{Si}_{(\text{cнa})}/\alpha\text{Si}_{(\text{a}l\text{o}y)}$	$\alpha\text{Ca}(\text{CaC}_2)$	$\text{CSi}_{(\text{cнa})}/\text{CSi}_{(\text{a}l\text{o}y)}$	γ	L, дм³/кг/dm³/kg
		%					
a	2037,5	22,7	55,0	39,2	30,1	73,6	200,3
b	2058,0	27,01	61,9	35,1	29,7	62,7	200,0
c	2088,0	20,0	56,2	35,0	32,5	72,8	236,5
d	2077,4	20,0	55,0	36,7	32,0	72,9	232,0
f	2085,0	21,4	57,7	35,0	32,0	73,1	230,1

Необходимо отметить, что традиционный промышленный метод электротермической переработки фосфоритов при среднем показателе извлечения 90 % фосфора в газ, 4,5 % – в феррофосфор, 80 % железа – в феррофосфор, ≈1 % кремния – в феррофосфор и полный переход кальция в шлак, показатель комплексного использования сырья по уравнению (6) составляет:

$$\gamma = \frac{(90+4,5)P+80(Fe)+1(Si)+0(Ca)}{4} * 100 = 43,9 \% . (6)$$

Следовательно предлагаемый нами метод переработки фосфоритов, по термодинамическим прогнозам, позволяет увеличить γ от 43,9 до 62,7...73,6 %, то есть в 1,43...1,67 раза.

Необходимо отметить, что представленные результаты получены в равновесных условиях, без учета технологических особенностей процесса электроплавки, в частности внутреннего строения печного пространства (вертикального и горизонтального), градиентов температуры. Используя результаты известных работ в области электротермического получения фосфора, карбида кальция, кремнистых ферросплавов [40–42], можно лишь предположить, что преимущественное образование карбида кальция происходит в подэлектродной области при температуре 1800...2000 °С, ферросплав начинает формироваться на периферии реакционного тигля при 1600...1800 °С и фосфор из трикальцийфосфата восстанавливается и возгоняется в верхних горизонтах ванны при 1400...1600 °С. Однако для подтверждения этой гипотезы необходимо в будущем проведение специальной серии исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эвенчик С.Д., Бродский А.А. Технология фосфорных и комплексных удобрений. – М.: Химия, 1987. – 464 с.
2. Raiymbekov Y., Abdurazova P., Nazarbek U. Enrichment of low-grade phosphorites by the selective leaching method // *Green Processing and Synthesis*. – 2023. – Vol. 12 (1). – P. 20228150. URL: <https://doi.org/10.1515/gps-2022-8150> (дата обращения 10.04.2023).
3. Usmanov Kh., Chernyakova R., Dzhusipbekov U. Influence of modifying additives on the properties of dispersed phosphorites // *Perspectives of Innovations, Economics & Business*. – 2010. – Vol. 6. – № 3. – P. 131–133.
4. Abildayeva A., Turgumbayeva K., Blumberga D. Systematization of material flows of natural and secondary raw materials of phosphorus industry of the Republic of Kazakhstan // *Environmental and Climate Technologies*. – 2021. – Vol. 25 (1). – P. 894–906 URL: <https://doi.org/10.2478/rtuect-2021-0067> (дата обращения 10.04.2023).
5. Finding of new opportunities for target use of phosphate ores' deposits of Kazakhstan / A. Kydyraliyeva, U. Besterekov, K. Nurasheva, K. Urakov, A. Bolysbek, U. Nazarbek // *International Journal of Engineering Research and Technology*. – 2019. – Vol. 12 (12). – P. 2516–2524.
6. Постников Н.Н. Термическая фосфорная кислота. Химия и технология. – М.: Химия, 1970. – 304 с.
7. Mechanical activation of the phosphorites (Karatau Pool) by using organic-mineral co-activators for multicomponent mineral fertilizers / K. Zhantasov, S. Moldabekov, M. Zhantasov, K. Baibolov, M. Nalibayev, D. Zhantasova, K. Bazhirova, Z. Altybayev, T. Kadynceva, O. Dormeshkin, A. Minakovsky, V. Shatilo, G. Pinayev // *Eurasian Chemico-Technological Journal*. – 2015. – № 17 (4). – P. 317–326. DOI: <https://doi.org/10.18321/ectj276>
8. Optimization of decomposition process of Karatau phosphorites / B. Myrzakhmetova, U. Besterekov, I. Petropavlovsky, S. Ahnazarova, V. Kiselev, S. Romanova // *Eurasian Chemico-Technological Journal*. – 2012. – № 14 (2). – P. 183–190. URL: <https://doi.org/10.18321/ectj113> (дата обращения 10.04.2023).
9. Production of compound fertilizers on the basis of phosphorus component obtained by partial acidulation of low-grade phosphate rocks / J. Hoffmann, M. Rolewicz, J. Skut, S. Schab // *Przemysl Chemiczny*. – 2014. – Vol. 93 (6). – P. 924–927
10. Проведение агрохимических испытаний удобрения из фосфоритной муки / Г.Б. Жаумитова, Т.Б. Байдинов, И.Н. Нурлыбаев, А.А. Агишева, З.Б. Султамуратова // *Новый университет. Серия: Технические науки*. – 2016. – № 10–11. – С. 28–31.

Заключение

На основании полученных результатов по взаимодействию смеси фосфоритов месторождений Каратау и Актобе с углеродом и железом можно сделать следующие выводы:

- продуктами взаимодействия в зависимости от температуры являются: CaSiO_3 , SiO_2 , Si , SiC , $\text{SiO}_{(g)}$, MgSiO_3 , Al_2SiO_5 , $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{Ca}_{(g)}$, CaO , CaC_2 , CaF_2 , CaS , Fe , FeSi , FeSiO_3 , FeP , Fe_2P , Fe_3P , FeP_2 , FeO , Fe_3Si , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{P}_{2(g)}$, $\text{P}_{4(g)}$;
- увеличение количества железа повышает степень извлечения кремния в сплав, уменьшает при 2000 °С извлечение кальция в CaC_2 и концентрацию кремния в сплаве;
- для получения из смеси фосфоритов марочного карбида кальция литражом более 230 $\text{дм}^3/\text{кг}$, ферросилиция марки FeSi25 , полной отгонки фосфора в газовую фазу процесс необходимо проводить при 2077...2088 °С в присутствии 20...21,4 % железа и 43 % углерода;
- предлагаемый нами метод термической переработки фосфоритов, исходя из результатов термодинамического компьютерного моделирования, позволит повысить показатель комплексного использования сырья от 43,9 до 62,7...73,6 %, то есть в 1,43...1,67 раз;
- предлагаемая технология способствует увеличению активных запасов фосфоритов и дает возможность использовать в производстве низкосортные фосфориты Актобинских месторождений.

11. Dzhannuldaeva Zh., Dzhannuldaeva A., Ermetova K. Possibility of producing nitrophosphates from low-grade phosphate raw material // *The Strategies of Modern Science Development: Proceedings of the XIX International scientific-practical conference*. Morrisville, USA, October 07–08, 2020. – Morrisville, USA: Lulu Press, 2020. – P. 9–13.
12. Электротермические процессы и реакторы / С.П. Богданов, К.Б. Козлов, Б.А. Лавров, Э.Я. Соловейчик. – СПб: Проспект науки, 2009. – 423 с.
13. Горбенко А.Н. Разработка исследование процесса получения фосфора из производственных отходов фосфатно-кремнистой и коксовой щелочи методом индукционного нагрева без предварительного окомкования: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Ташкент, 1979. – 21 с.
14. Калмыков С.И., Капишев Т.А., Бектуров А.Б. Метод получения фосфора восстановлением фосфоритов смесью углеводородов и угля // *Физико-химические исследования фосфат-, силикат-, ртутьсодержащих систем*. – Алма-Ата.: Наука КазССР, 1985. – С. 189–264.
15. Донцов А.Я. Энерготехнологическое комбинирование в технологических процессах химической электротермии // *Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева*. – 1979. – Т. XXIV. – С. 587–593.
16. Новая экологически безопасная технология производства фосфора из бедного фосфатного сырья / А.Б. Усачев, А.В. Баласанов, В.Е. Лехерзак, Д.В. Ключев // *Экология и безопасность в техносфере: Материалы научно-технической конференции*. – Орел: ФГОУ ВПО «Гос. университет –УНПК», 2011. – С. 167–169.
17. Сравнительная оценка различных методов производства желтого фосфора. Исследования в области химической электротермии / В.А. Смирнов, Ш.И. Риф, Ю.Н. Вильк, К.В. Хардкель // *Труды института ЛенНИИГИПРОХИМ*. – 1972. – № 6. – С. 99–106.
18. Якушевич Н.Ф. Состояние фосфорной промышленности и перспектива ее развития // *Металлургия: технологии, управление, инновации, качество: Сб. трудов Всероссийской научно-практической конференции*. – Новокузнецк: ИЦ СибГИУ, 2011. – С. 52–54.
19. Способ переработки фосфорита: пат. Республика Казахстан № 35033; заявл. 09.09.19; опубл. 30.04.21, Бюл. № 17. – 5 с.
20. Термодинамическое и экспериментальное исследование влияния температуры и давления на получение кремнистого сплава, карбида кальция и газообразного фосфора из фосфоритов Чилисай / В.М. Шевко, А.Д. Бадикова, М.А. Тулеев, Г.Е. Каратаева, Р.А. Утеева // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. – 2022. – № 12. – С. 92–97.
21. Shevko V.M., Badikova A.D., Uteeva R.A. Interaction of tricalcium phosphate with products of carbothermic reduction of silicon oxide // *Metalurgija*. – 2023. – № 62 (3–4). – P. 447–450.
22. Tangstad M. Handbook of Ferroalloys. Ch. 6. Ferrosilicon and Silicon Technology. – London: Butterworth-Heinemann, 2013. – 73 p.
23. Gasik M. Handbook of ferroalloys. Theory and technology. – London: Butterworth-Heinemann, 2013. – 536 p.
24. Machulec B., Gil S., Bialik W. Equilibrium model of the ferrosilicon process in the submerged ARC furnace // *Conference Proceedings: METAL 2018 – 27th International Conference on Metallurgy and Materials*. – Brno, Czech Republic, 2018. – P. 122–127.
25. New approach in research of quartzes and quartzites for ferroalloys and silicon production / J. Legemza, R. Findorak, B. Bulko, J. Briancin // *Metals*. – 2021. – V. 11 (4). – № 670 URL: <https://doi.org/10.3390/met11040670> (дата обращения 10.04.2023).
26. Roine A. HSC Chemistry, Metso: Outotec, Pori, 2021. URL: www.mogroup.com/hsc (дата обращения: 30.01.2023).
27. Akylbekov Y., Shevko V., Karatayeva G. Thermodynamic prediction of the possibility of comprehensive processing chrysotile-asbestos waste // *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*. – 2023. – № 8. – art. no. 100488. URL: <https://doi.org/10.1016/j.csee.2023.100488> (дата обращения 10.04.2023).
28. Расчет равновесного распределения элементов применительно к программному комплексу HSC-5.1. Программа для ЭВМ: свидетельство на объект, охраняемый авторским правом РК № 1501; опубл. 29.01.2019.
29. Гринфельд Г.М., Моисеев А.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. – Комсомольск-на-Амуре: ФГБОУ ВПО КНАГТУ, 2014. – 75 с.
30. Processing of phosphorites with extraction of phosphorus, obtaining calcium carbide and ferroalloy / V. Shevko, R. Uteyeva, A. Badikova, S.T. Tleuova // *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. – 2023. – № 59 (6). – 174463. URL: <https://10.37190/ppmp/174463> (дата обращения 10.04.2023).
31. Shevko V., Aitkulov D., Badikova A. Comprehensive processing of vanadium-containing black shale tailings // *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*. – 2022. – № 66 (4). – P. 617–628. URL: <https://doi.org/10.3311/PPch.20050> (дата обращения 10.04.2023).
32. Козлов К.Б., Лавров Б.А. Получение карбида кальция в дуговой печи и его анализ. – СПб.: СПбГИ(ТУ), 2011. – 24 с.
33. Очлов В.Ф. Mathcad 14 для студентов, инженеров и конструкторов. – СПб.: БХВ-Петербург, 2007. – 368 с.
34. ГОСТ 1415-93. Ферросилиций. Технические требования и условия поставки. – М.: Стандартинформ, 2005. – 11 с.
35. Макаренко Л.Н. Применение под огурцы карбида кальция. URL: <http://www.cnsnb.ru/vniitei/bases/ics/r/95075530.htm?ysclid=lb3hcm714o212572395> (дата обращения: 30.11.2022).
36. Role of encapsulated calcium carbide in nitrogen economy, growth and yield of crops: a review / R. Mahmood, A. Ali, M. Yaseen, M. Ahmad // *Journal of Animal and Plant Sciences*. – 2014. – Vol. 24 (2). – P. 354–361.
37. Siddiq S., Yaseen M., Mahmood R. Impact of calcium carbide induced nitrogen uptake and ethylene related response on fruit quality of three tomato (*Lycopersicon esculentum* Mill.) cultivars // *Philippine Agricultural Scientist*. – 2015. – Vol. 98 (4). – P. 368–373.
38. Rodygin K.S., Vikenteva Y.A., Ananikov V.P. Calcium-based sustainable chemical technologies for total carbon recycling // *ChemSusChem*. – 2019. – Vol. 12 (8). – P. 1483–1516. URL: <https://doi.org/10.1002/cssc.201802412> (дата обращения 10.04.2023).
39. Calcium carbide-induced changes in germination, morpho-phenological and yield traits in cucumber (*cucumis sativus*) / M. Shakar, M. Yaseen, A. Niaz, R. Mahmood, M.M. Iqbal, T. Naz // *International Journal of Agriculture and Biology*. – 2016. – № 18 (4). – P. 703–709. URL: <https://doi.org/10.17957/IJAB/15.0154> (дата обращения 10.04.2023).
40. Микулинский А.С. Процессы рудной электротермии. – М.: Металлургия, 1966. – 280 с.
41. Струнский Б.М. Руднотермические плавильные печи. – М.: Металлургия, 1972. – 357 с.
42. Сисоян Г. А. Электрическая дуга в электрической печи. – М.: Металлургия, 1974. – 304 с.

Информация об авторах

Виктор Михайлович Шевко, доктор технических наук, профессор кафедры технологий силикатов и металлургии, Южно-Казахстанский университет им. М. Ауэзова, Казахстан, 160002, г. Шымкент, пр. Тауке хана, 5. shevkovm@mail.ru; <http://orcid.org/0000-0002-9814-6248>

Александра Дмитриевна Бадикова, младший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории Перспективные металлургические технологии, Южно-Казахстанский университет им. М. Ауэзова, Казахстан, 160002, г. Шымкент, пр. Тауке хана, 5. sunstroke_91@mail.ru; <http://orcid.org/0000-0003-0027-4258>

Раиса Акылбековна Утеева, докторант кафедры технологии неорганических и нефтехимических производств, Южно-Казахстанский университет им. М. Ауэзова, Казахстан, 160002, г. Шымкент, пр. Тауке хана, 5. raisa.uteeva.76@mail.ru; <http://orcid.org/0000-0003-3460-4198>

Борис Александрович Лавров, доктор технических наук, профессор кафедры общей химической технологии и катализа, Санкт-Петербургский государственный технологический институт, Россия, 190013, г. Санкт-Петербург, пр. Московский, 26. ba_lavrov@mail.ru; <http://orcid.org/0000-0002-7235-2107>

Даниэль Даниарович Аманов, младший научный сотрудник кафедры технологий силикатов и металлургии, Южно-Казахстанский университет им. М. Ауэзова, Казахстан, 160002, г. Шымкент, пр. Тауке хана, 5. danielamanov5@gmail.com; <http://orcid.org/0000-0002-7379-1910>

Поступила в редакцию: 14.04.2023

Поступила после рецензирования: 14.11.2023

Принята к публикации: 10.01.2024

REFERENCES

1. Evenchik S.D., Brodskiy A.A. *Technology of phosphate and complex fertilizers*. Moscow, Khimiya Publ., 1987. 464 p. (In Russ.)
2. Raiymbekov Y., Abdurazova P., Nazarbek U. Enrichment of low-grade phosphorites by the selective leaching method. *Green Processing and Synthesis*, 2023, vol. 12, no. 1, 20228150. Available at: <https://doi.org/10.1515/gps-2022-8150> (accessed 10 April 2023).
3. Usmanov Kh., Chernyakova R., Dzhusipbekov U. Influence of modifying additives on the properties of dispersed phosphorites. *Perspectives of Innovations, Economics & Business*, 2010, vol. 6, no. 3, pp. 131–133.
4. Abildayeva A., Turgumbayeva K., Blumberga D. Systematization of material flows of natural and secondary raw materials of phosphorus industry of the Republic of Kazakhstan. *Environmental and Climate Technologies*, 2021, vol. 25 (1), pp. 894–906. Available at: <https://doi.org/10.2478/rtuect-2021-0067> (accessed 10 April 2023).
5. Kydryaliyeva A., Besterekov U., Nurashva K., Urakov K., Bolysbek A., Nazarbek U. Finding of new opportunities for target use of phosphate ores' deposits of Kazakhstan. *International Journal of Engineering Research and Technology*, 2019, vol. 12 (12), pp. 2516–2524.
6. Postnikov N.N. *Thermal phosphoric acid. Chemistry and technology*. Moscow, Khimiya Publ., 1970. 304 p. (In Russ.)
7. Zhantasov K., Moldabekov S., Zhantasov M., Baibolov K., Nalibayev M., Zhantasova D., Bazhirova K., Altybayev Z., Kadynceva T., Dormeshkin O., Minakovskiy A., Shatilo V., Pinayev G. Mechanical activation of the phosphorites (Karatau Pool) by using organic-mineral co-activators for multicomponent mineral fertilizers. *Eurasian Chemico-Technological Journal*, 2015, no. 17 (4), pp. 317–326. DOI: <https://doi.org/10.18321/ectj276>.
8. Myrzakhmetova B., Besterekov U., Petropavlovsky I., Ahnazarova S., Kiselev V., Romanova S. Optimization of decomposition process of Karatau phosphorites. *Eurasian Chemico-Technological Journal*, 2012, no. 14 (2), pp. 183–190. Available at: <https://doi.org/10.18321/ectj113> (accessed 10 April 2023).
9. Hoffmann J., Rolewicz M., Skut J., Schab S. Production of compound fertilizers on the basis of phosphorus component obtained by partial acidulation of low-grade phosphate rocks. *Przemysl Chemiczny*, 2014, vol. 93 (6), pp. 924–927.
10. Zhaumitova G.B., Baydinov T.B., Nurlibayev I.N., Agisheva A.A., Sultamuratova Z.B. Carrying out agrochemical tests of products from phosphate rock. *Novy universitet. Seriya: Tekhnicheskkiye nauki*, 2016, no. 10–11, pp. 28–31. (In Russ.)
11. Dzhanmuldaeva Zh., Dzhanmuldaeva A., Ermetova K. Possibility of producing nitrophosphates from low-grade phosphate raw material. *The Strategies of Modern Science Development: Proc. of the XIX International scientific-practical conference*. Morrisville, USA Publ., 2020. pp. 9–13.
12. Bogdanov S.P., Kozlov K.B., Lavrov B.A., Soloveychik E.Ya. *Electrothermal processes and reactors*. St. Petersburg, Prospekt nauki Publ., 2009. 423 p. (In Russ.)
13. Gorbenko A.N. *Development of a study of the process of obtaining phosphorus from industrial wastes of phosphate-siliceous and coke alkali by the method of induction heating without preliminary pelletizing*. Cand. Diss. Abstract. Tashkent, 1979. 21 p. (In Russ.)
14. Kalmykov S.I., Kapishev T.A., Bekturov A.B. *The method of obtaining phosphorus by the reduction of phosphorites with a mixture of hydrocarbons and coal. Physical and chemical studies of phosphate-, silicate-, mercury-containing systems*. Alma-Ata, Nauka KazSSSR Publ., 1985. pp. 189–264. (In Russ.)
15. Dontsov A.Ya. Energy-technological combination in technological processes of chemical electrothermia. *Zhurnal VKHO im. D.I. Mendeleeva*, 1979, vol. XXIV, pp. 587–593. (In Russ.)
16. Usachev A.B., Balasanov A.V., Lekherzak V.E., Klyuyev D.V. New environmentally safe technology for the production of phosphorus from poor phosphate raw materials. *Ecology and safety in the technosphere. Proc. of the scientific and technical conference*. Orel, UNPK Publ., 2011. pp. 167–169. (In Russ.)
17. Smirnov V.A., Rif Sh.I., Vilk Yu.N., Khardkel K.V. Comparative evaluation of various methods for the production of yellow phosphorus. Research in the field of chemical electrothermy. *Trudy instituta LenNIIGIPROKHIM*, 1972, no. 6, pp. 99–106. (In Russ.)

18. Yakushevich N.F. The state of the phosphorus industry and the prospect of its development. *Metallurgy: technology, management, innovation, quality. Proc. of the All-Russian Scientific and Practical Conference*. Novokuznetsk, SibGIU Publ., 2011. pp. 52–54. (In Russ.)
19. Shevko V.M., Uteeva R.A., Lavrov B.A. *Method for processing phosphorite*. Patent KZ, no. 35033, 2019. (In Russ.)
20. Shevko V.M., Badikova A.D., Tuleev M.A., Karatayeva G.E., Uteeva R.A. Thermodynamic and experimental study of the influence of temperature and pressure on the production of a silicon alloy, calcium carbide and gaseous phosphorus from Chilisa phosphorites. *International Journal of Applied and Fundamental Research*, 2022, no. 12, pp. 92–97. (In Russ.)
21. Shevko V.M., Badikova A.D., Uteeva R.A. Interaction of tricalcium phosphate with products of carbothermic reduction of silicon oxide. *Metallurgiya*, 2023, vol. 62 (3–4), pp. 447–450. (In Russ.)
22. Tangstad M. *Handbook of ferroalloys. Ch. 6. Ferrosilicon and Silicon Technology*. London, Butterworth-Heinemann, 2013. 73 p.
23. Gasik M. *Handbook of ferroalloys. Theory and Technology*. London, Butterworth-Heinemann, 2013. 536 p.
24. Machulec B., Gil S., Bialik W. Equilibrium model of the ferrosilicon process in the submerged ARC furnace. *Conference Proceedings: METAL 2018 – 27th International Conference on Metallurgy and Materials*. Brno, Czech Republic, 2018. pp. 122–127. (In Russ.)
25. Legemza J., Findorak R., Bulko B., Briancin J. New approach in research of quartzes and quartzites for ferroalloys and silicon production. *Metals*, 2021, vol. 11 (4), no. 670. Available at: <https://doi.org/10.3390/met11040670> (accessed: 10 April 2023).
26. Roine A. *HSC Chemistry*, Metso, Outotec, Pori, 2021. Available at: www.mogroup.com/hsc (accessed: 30 January 2023).
27. Akyzbekov Y., Shevko V., Karatayeva G. Thermodynamic prediction of the possibility of comprehensive processing chrysotile-asbestos waste. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 2023, vol. 8, art. no. 100488. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.csee.2023.100488> (accessed: 10 April 2023).
28. Shevko V.M., Serzhanov G.M., Karatayeva G.Ye., Amanov D.D. *Calculation of the equilibrium distribution of elements in relation to the software package HSC-5.1. Computer program*. Certificate for an object protected by copyright KZ, no. 1501, 2019. (In Russ.)
29. Grinfeld G.M., Moiseev A.V. *Methods for optimizing an experiment in chemical technology*. Komsomolsk-na-Amure, KnAGTU Publ., 2014. 75 p. (In Russ.)
30. Shevko V., Uteyeva R., Badikova A., Tleuova S.T. Processing of phosphorites with extraction of phosphorus, obtaining calcium carbide and ferroalloy. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2023, no. 59 (6), 174463. Available at: <https://doi.org/10.37190/ppmp/174463> (accessed: 10 April 2023).
31. Shevko V., Aitkulov D., Badikova A. Comprehensive processing of vanadium-containing black shale tailings. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, 2022, no. 66 (4), pp. 617–628. Available at: <https://doi.org/10.3311/PPch.20050> (accessed: 10 April 2023).
32. Kozlov K.B., Lavrov B.A. *Obtaining calcium carbide in an arc furnace and its analysis*. St. Petersburg, St. Petersburg State Institute of Technology Publ., 2011. 24 p. (In Russ.)
33. Ochkov V.F. *Mathcad 14 for students, engineers and designers*. St. Petersburg, BKHV-Peterburg Publ., 2007. 368p. (In Russ.)
34. *SS 1415-93. Ferrosilicon. Technical requirements and terms of delivery*. Moscow, Standartinform Publ., 2005. 11 p. (In Russ.)
35. Makarenko L.N. *Application under cucumbers of calcium carbide*. (In Russ.) Available at: <http://www.cnsrb.ru/vniitei/bases/ics/r/95075530.htm?ysclid=lb3hcm714o212572395> (accessed: 30 November 2022).
36. Mahmood R., Ali A., Yaseen M., Ahmad M. Role of encapsulated calcium carbide in nitrogen economy, growth and yield of crops: a review. *Journal of Animal and Plant Sciences*, 2014, no. 24 (2), pp. 354–361.
37. Siddiq S., Yaseen M., Mahmood R. Impact of calcium carbide induced nitrogen uptake and ethylene related response on fruit quality of three tomato (*Lycopersicon esculentum* Mill.) cultivars. *Philippine Agricultural Scientist*, 2015, no. 98 (4), pp. 368–373.
38. Rodygin K.S., Vikenteva Y.A., Ananikov V.P. Calcium-based sustainable chemical technologies for total carbon recycling. *ChemSusChem*, 2019, no. 12 (8), pp. 1483–1516. Available at: <https://doi.org/10.1002/cssc.201802412> (accessed: 10 April 2023).
39. Shakar M., Yaseen M., Niaz A., Mahmood R., Iqbal M.M., Naz T. Calcium carbide-induced changes in germination, morpho-phenological and yield traits in cucumber (*cucumis sativus*). *International Journal of Agriculture and Biology*, 2016, no. 18 (4), pp. 703–709. Available at: <https://doi.org/10.17957/IJAB/15.0154> (accessed: 10 April 2023).
40. Mikulinsky A.S. *Processes of ore electrothermy*. Moscow, Metallurgiya Publ., 1966. 280 p. (In Russ.)
41. Strunsky B.M. *Ore-smelting furnaces*. Moscow, Metallurgiya Publ., 1972. 357 p. (In Russ.)
42. Sisoyan G. A. *Electric arc in an electric furnace*. Moscow, Metallurgiya Publ., 1974. 304 p. (In Russ.)

Information about the authors

Viktor M. Shevko, Dr. Sc., Professor, M. Auezov South Kazakhstan University, 5, Tauke Khan avenue, Shymkent, 160012, Kazakhstan. shevkovm@mail.ru; <http://orcid.org/0000-0002-9814-6248>

Alexandra D. Badikova, Senior Resaercher, M. Auezov South Kazakhstan University, 5, Tauke Khan avenue, Shymkent, 160012, Kazakhstan. sunstroke_91@mail.ru; <http://orcid.org/0000-0003-0027-4258>

Raisa A. Uteyeva, Doctoral Cand., Saint M. Auezov South Kazakhstan University, 5, Tauke Khan avenue, Shymkent, 160012, Kazakhstan. raisa.uteeva.76@mail.ru; <http://orcid.org/0000-0003-3460-4198>

Boris A. Lavrov, Dr. Sc., Professor, Petersburg State Institute of Technology, 26, Moskovsky avenue, Saint Petersburg, 190013, Russian Federation. ba_lavrov@mail.ru; <http://orcid.org/0000-0002-7235-2107>

Daniel D. Amanov, Senior Resaercher, M. Auezov South Kazakhstan University, 5, Tauke Khan avenue, Shymkent, 160012, Kazakhstan. danielamanov5@gmail.com; <http://orcid.org/0000-0002-7379-1910>

Received: 14.04.2023

Revised: 14.11.2023

Accepted: 10.01.2024

УДК 544.558
DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4375
Шифр специальности ВАК: 1.3.8, 2.4.4

Влияние энергетики процесса безвакуумного электродугового синтеза на продукт переработки вольфрамового рудного концентрата

А.Я. Пак, А.И. Кокорина✉, Ю.Л. Шаненкова, И.И. Шаненков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г. Томск

✉aik48@tpu.ru

Аннотация. *Актуальность* исследования обусловлена проблемой развития методов получения карбида вольфрама, особенно из вольфрамсодержащих отходов. В качестве решения предлагается безвакуумный электродуговой метод, отличающийся простотой эксплуатации и дешевизной по сравнению с прямым аналогом – электродуговым методом в защитной газовой среде. Полученный продукт может быть применен в качестве носителя катализатора в реакциях получения водорода. *Цель:* определить силу тока и введенную в систему энергию, необходимые для получения продукта с преобладанием гексагональной фазы карбида вольфрама WC из вольфрамового рудного концентрата безвакуумным электродуговым методом, и исследовать образец, в котором преобладает фаза карбида вольфрама. *Объект:* электродуговой синтез порошка на основе карбида вольфрама в открытой воздушной среде из вольфрамового рудного концентрата. *Методы:* измельчение в шаровой мельнице SAMPLE SPEX 8000M, магнитная сепарация, безвакуумный электродуговой метод синтеза, рентгенофазовый анализ на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD 7000 s ($\lambda=1,54060 \text{ \AA}$), сканирующая электронная микроскопия, совмещенная с рентгенофлуоресцентным энергодисперсионным анализом на базе микроскопа TESCAN VEGA 3 SBU с приставкой OXFORD X-Max, просвечивающая электронная микроскопия в сочетании с энергодисперсионной спектроскопией и дифракцией электронов на выбранной области на базе микроскопа JEM-2100F, растровая электронно-ионная микроскопия на базе микроскопа QUANTA 200 3D. *Результаты.* Построена зависимость фазового состава продукта безвакуумного электродугового синтеза при значениях силы тока от 50 до 220 А; методом корундовых чисел определена массовая доля каждой из идентифицируемых фаз в продукте синтеза; определены ток и введенная в систему энергия, обеспечивающие наибольшую долю карбида вольфрама WC в продукте синтеза; проведено исследование продукта, содержащего наибольшую долю карбида вольфрама WC, методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии.

Ключевые слова: Карбид вольфрама, вольфрамовый рудный концентрат, электродуговой синтез, плазма, открытая воздушная среда

Благодарности: Работа выполнена при поддержке программы Государственного задания вузам (проект № FSWW-2022-0018).

Для цитирования: Влияние энергетики процесса безвакуумного электродугового синтеза на продукт переработки вольфрамового рудного концентрата / А.Я. Пак, А.И. Кокорина, Ю.Л. Шаненкова, И.И. Шаненков // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 1. – С. 174–183. DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4375

UDC 544.558
DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4375

Influence of non-vacuum electric arc synthesis energy on the product of tungsten ore concentrate processing

A.Ya. Pak, A.I. Kokorina✉, Yu.L. Shanenkova, I.I. Shanenkov

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation

✉aik48@tpu.ru

Abstract. Relevance. The problem of developing methods for obtaining tungsten carbide, especially from tungsten-containing waste. As a solution, a non-vacuum electric arc method is proposed. It is easy to operate and cheap compared to a direct analogue (arc discharge method in inert gas atmosphere). The resulting product can be used as a catalyst carrier in hydrogen production reactions. **Aim.** To determine the current and the energy entered in the system, it is necessary to obtain a product with a largest proportion of the hexagonal phase of tungsten carbide WC from tungsten ore concentrate by a non-vacuum electric arc method and investigate a sample with the largest proportion of tungsten carbide phase. **Object.** Electric arc synthesis in open air from tungsten ore concentrate. **Methods.** Grinding in a SAMPLE SPEX 8000M ball mill, magnetic separation, non-vacuum electric arc method of synthesis, X-ray phase analysis on a Shimadzu XRD 7000s X-ray diffractometer ($\lambda=1.54060 \text{ \AA}$), scanning electron microscopy combined with X-ray fluorescence energy-dispersive analysis based on a TESCAN VEGA 3 microscope SBU with OXFORD X-Max prefix, transmission electron microscopy combined with energy dispersive spectroscopy and selected area electron diffraction based on the JEM-2100F microscope, scanning electron-ion microscopy based on the QUANTA 200 3D microscope. **Results.** The authors have built the dependence of the phase composition of the product of non-vacuum electric arc synthesis on current from 50 to 220 A. Mass fraction of each of the identified phases in the synthesis product was determined using the reference intensity ratio. The current and the energy entered in the system, which provide the largest proportion of tungsten carbide WC in the synthesis product, are determined. The authors studied the product containing the largest proportion of tungsten carbide WC using scanning and transmission electron microscopy methods.

Keywords: Tungsten carbide, tungsten ore concentrate, electric arc discharge synthesis, plasma, open-air environment

Acknowledgements: The work was supported by the program of the State Assignment for Universities (project no. FSWW-2022-0018).

For citation: Pak A.Ya., Kokorina A.I., Shanenkova Yu.L., Shanenkov I.I. Influence of non-vacuum electric arc synthesis energy on the product of tungsten ore concentrate processing. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 1, pp. 174–183. DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4375

Введение

Карбид вольфрама WC – это широко применяемый материал, который характеризуется относительно высокой температурой плавления (~3050 K), высокой твердостью (18 ГПа при 300 K) и теплопроводностью (~84 Вт/(м·K) при 300 K), а также относительно низким удельным электрическим сопротивлением (4,96–5,3 мкОм·см при 300 K) [1–3]. Наиболее широко WC применяется в качестве защитных покрытий для режущих инструментов [2–6, 8] или в качестве абразива. Также данный материал перспективен в областях ядерной энергетики [1, 8] и электроники [6, 7].

Помимо вышеперечисленного, карбид вольфрама рассматривается как перспективный электрокатализатор, близкий по своим свойствам к металлам платиновой группы (Pt, Pd и т. д.) и потенциально способный заменить их в реакциях получения водорода [9, 10]. Ввиду высокой стабильности в агрессивных щелочных и кислотных средах, коррозионной стойкости, а также высокой плотности состояний электронов [11] карбид вольфрама рассматривается в качестве стабильной основы для формирования композитных электрокаталитических материалов. Так, встречаются самые разные композитные материалы на основе карбида WC: с N-графеном ($W_xC@NG$), с графитом и углеродными нанолитами ($CNS@WC/GF$), с пористыми углеродными додекаэдрами, легированными азотом ($WC-W_2C/PNCDs$), а также композиты типа $WC@C$ в оболочках из графеноподобного углерода [12–14]. Таким образом, применение WC в ка-

честве носителя катализатора выглядит перспективным, так как повышает его активность, снижает энергию активации реакции и стоимость в силу частичной замены платины Pt [13–16].

Существует множество методов получения карбида вольфрама: химическое осаждение из паровой фазы [17] и искровое плазменное спекание [18], карботермическое восстановление оксида вольфрама WO_3 и сопутствующая карбонизация [19], высокоэнергетическое перемалывание в шаровых мельницах [20], плазменно-пучковые методы [21], обработка поверхности высокоинтенсивными ионными пучками [22], электрический взрыв проводников [23]. Все они зачастую реализуются с использованием чистого вольфрама в качестве прекурсора или его оксида, которые уже были получены из вольфрамовой руды. Такая пробоподготовка исходного сырья (вольфрама или оксида вольфрама) имеет ряд недостатков в силу многостадийности процессов выделения чистых компонентов из исходных руд, большого количества затрачиваемых ресурсов и отходов [24]. Основными минералами для производства вольфрама являются шеелит $CaWO_4$ и вольфрамит $(Fe, Mn)WO_4$. Традиционный метод получения WC из руды включает в себя измельчение до нужного гранулометрического состава, флотацию для шеелита и магнитную или гравитационную сепарацию для вольфрамита и получение оксида вольфрама WO_3 [25]. Далее оксид вольфрама восстанавливают до чистого вольфрама, и только затем получают карбид вольфрама из смеси вольфрама и углерода.

В последние годы появляются работы, посвященные получению WC из руды на одной из начальных стадий с последующим выделением данной фазы, например, карботермическим восстановлением в присутствии угля и магния с последующей очисткой продукта синтеза [26]. Также одним из методов переработки руды и синтеза кристаллических фаз карбида вольфрама является электродуговой синтез [27]. Существует перспективная модификация данного метода, характеризующаяся отсутствием вакуума или защитной газовой среды [28, 29]. При инициировании дугового разряда между графитовыми электродами происходит интенсивное выделение угарного и углекислого газов, которые экранируют реакционный объем от кислорода воздуха. Данный метод отличается от традиционного электродугового меньшей энергоемкостью, повышенной производительностью и существенно упрощенной схемой дугового реактора [30, 31].

В данной работе представлены результаты экспериментальных исследований по оценке влияния энергетических параметров процесса безвакуумного электродугового синтеза на состав продуктов переработки вольфрамового рудного концентрата, полученных из отходов горно-обогатительного производства.

Материалы и методы

В качестве исходного материала использовался вольфрамовый рудный концентрат в виде грубодисперсного порошка (средний размер частиц 100 мкм) из Джидинского вольфрам-молибденового комбината. Согласно данным производителя, данный концентрат содержит вольфрама до 42,0 мас. %, железа до 16,2 мас. %, марганца до 8,8 мас. %, кальция до 3 мас. %, а также другие элементы (алюминий, кремний, титан, цирконий, свинец) до 30 мас. %.

С целью уменьшения содержания железа в исходном сырье проводилась магнитная сепарация. Массовая доля выделенной магнитной фракции составила 36,2 мас. %. Затем полученный немагнитный порошок подвергался сушке в атмосферной печи в течение 15 мин, при скорости нагрева 25 °C/мин и температуре 150 °C. В результате массовая доля воды не превышала 3 %. Высушенные порошки впоследствии измельчались в шаровой мельнице SAMPLE SPEX 8000M в течение 30 мин.

Эффективность магнитной сепарации была подтверждена данными рентгенофлуоресцентного анализа (табл. 1, 2). Измерения проводили с использованием портативного рентгенофлуоресцентного анализатора BRUKER S1 TITAN.

Таблица 1. Элементный состав руды после магнитной сепарации

Table 1. Ore elemental composition after magnetic separation

Элемент Element	Измерение/Measurement			Среднее Average
	Первое First	Второе Second	Третье Third	
	%			
W	81,01	80,43	81	80,81
Fe	6,18	6,29	5,92	6,13
Pb	1,94	1,84	1,85	1,88
Mn	6,54	6,51	6,53	6,53
Ca	1,23	1,33	1,4	1,32

Таблица 2. Элементный состав части руды, удаленной в результате магнитной сепарации

Table 2. Elemental composition of part of the ore removed during magnetic separation

Элемент Element	Измерение/Measurement			Среднее Average
	Первое First	Второе Second	Третье Third	
	%			
W	37,81	37,68	37,58	37,69
Fe	51,57	51,82	51,55	51,65
Pb	2,24	2,06	2,18	2,16
Mn	3,7	3,75	3,78	3,74
Ti	2,26	2,35	2,5	2,37

В качестве источника углерода был взят сибирский углеродный носитель (сибунит). Сибунит перемешивали с обработанным вольфрамовым рудным концентратом в шаровой мельнице SAMPLE SPEX 8000M в течение 30 мин при отношении масс сибунита и обработанного вольфрамового рудного концентрата, равном 1/4,1

Экспериментальные исследования по электродуговому синтезу карбида вольфрама из вольфрамового рудного концентрата проводились на электродуговом реакторе совмещенного типа. Графитовые электроды подключались к однофазному источнику постоянного тока с максимальной мощностью 10 кВт. Исходные материалы (вольфрамовый рудный концентрат и углерод) помещали в полый графитовый катод в форме тигля, в полости которого поджигался разряд. В данной работе рассматривали изменение общей энергетики процесса за счёт варьирования амплитуды тока дугового разряда при неизменных параметрах длительности протекания процесса и стехиометрическом соотношении закладываемых компонентов руда/углерод. В ходе горения дугового разряда регистрировались вольтамперные характеристики дуги цифровым осциллографом Rigol DS1052E, и фиксировалась температура внешней стенки катода с использованием высокотемпературного пирометра Benetech GM1850.

Рентгенофазовый анализ исходного рудного концентрата и полученных материалов проводился на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD 7000s ($\lambda=1,54060 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) с использованием базы данных PDF4+. Рентгеновские дифрактограммы обрабатывались в программной среде SearchMatch по данным карточек базы данных PDF4+. Морфология частиц в составе порошков и их элементный состав анализировались методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа марки TESCAN VEGA 3 SBU с приставкой энергодисперсионного анализа (ЭДС) химического состава OXFORD X-Max (производитель TESCAN, Чехия). Ускоряющее напряжение для СЭМ съемки и анализа составляло 20 кВ с током зонда в пределах 4–11,5 нА. Локальный рентгеноспектральный анализ выполнялся с предварительной калибровкой интенсивности зонда (11,4–11,5 нА), которая производилась по кобальтовому стандарту при рабочем (фокусном) расстоянии 15 мм. СЭМ-изображения были получены на двух детекторах: вторичных электронов (SE – secondary electrons) и обратно-рассеянных электронов (BSE – backscattered electrons). Снимки, полученные при детекторе SE, отражают контраст рельефа поверхности (или топо-контраст), снимки при детекторе BSE – контраст состава поверхности (или фазовый контраст). Далее в подписи к рисункам с СЭМ-изображениями указывается соответствующий тип детектора. Кроме того, с использованием системы с электронным и сфокусированными пучками QUANTA 200 3D (ускоряющее напряжение: 200–30000 В непрерывно, разрешение: 3,5 нм при 30 кВ в режиме ESEM, <15 нм при 3 кВ в режиме низкого вакуума) были получены микроснимки синтезированного материала. Просвечивающую электронную микроскопию в сочетании с энергодисперсионной спектроскопией и дифракцией электронов на выбранной области проводили с использованием микроскопа JEM-2100F (JEOL Ltd., Токио, Япония). Интерпретация дифракции электронов была произведена в программе Gatan Microscopy Suite.

Исследование влияния силы тока разрядного контура на фазовый состав продукта синтеза

Исходные данные серии экспериментов по оценке влияния энергетических параметров процесса безвакуумного электродугового синтеза на продукты переработки вольфрамового рудного концентрата представлены в табл. 3. Общая подведенная энергия варьировалась путем изменения величины силы тока разрядного контура при неизменном времени протекания реакции. Варьирование величины разрядного тока от 50 до 220 А осуществлялось путем управления схемой питания и

изменением соответствующего положения рукоятки трансформатора (более детальная схема питания стенда приведена в [31]). Предельные выбранные значения по силе тока обусловлены рядом объективных факторов. При величине тока менее 50 А не происходит самоэкранирования воздушного объема зоны реакции за счёт выделения угарного и углекислого газов, что не позволяет синтезировать карбиды. Верхний предел по току обусловлен конструктивными особенностями источника питания, не позволяющими превышать указанного значения, а также общими литературными данными, свидетельствующими о нецелесообразности работы в таких условиях [31]. Увеличение силы тока сверх указанного значения возможно, но потребует изменения всей системы, включая повышение массогабаритных показателей стенда и проектирование отдельной линии электропитания.

Таблица 3. Данные серии экспериментов с изменением силы тока разрядного контура

Table 3. Data from a series of experiments with variations in the current of the discharge circuit

Время, с Time, s	Сила тока, А Current, A	Соотношение масс углерода и руды Carbon and ore mass ratio	Масса исходного порошка, г Initial powder mass, g	Масса продукта синтеза, г Synthesis product mass, g	Энергия, кДж Energy, kJ
45	50	1/4,1	1	0,76	96,4
45	100			0,81	166,8
45	150			0,55	291,5
45	220			0,42	367,5

Таким образом, варьирование величины силы тока разрядного контура позволило управлять величиной подведенной энергии в широком диапазоне: от 96,4 до 367,5 кДж. Регистрация температурных параметров на внешней стенке катода позволила установить, что в максимальном рассматриваемом режиме уровень температуры вне зоны реакции достигает 1800 °С, соответственно, в непосредственной зоне формирования дуги может составлять до 3000–5000 °С [31]. Этого хватает для эффективной переработки исходных прекурсоров, испарения излишков углерода и отдельных неорганических веществ [32] и протекания реакции карбидообразования между вольфрамом, составляющим большую массу исходной смеси, и свободным углеродом. Справедливость подобных суждений находит отражение в практически двукратном изменении массы синтезированных образцов, которая ожидаемо уменьшается при увеличении общей энергетики и соответствующем росте температуры.

Синтезированные в ходе проведения серии экспериментов образцы без какой-либо дополнительной пробоподготовки анализировались методом рентгеновской дифракции. На рис. 1 представлены соответствующие дифрактограммы образцов, полученных при различной силе тока разрядного контура, с идентифицированными кристаллическими фазами. Установлено, что увеличение общей энергетики процесса за счет варьирования силы тока разрядного контура положительным образом сказывается на уменьшении доли оксидных фаз в составе синтезированных продуктов. Также наблюдается рост массового выхода гексагональных фаз карбида вольфрама WC и W_2C , причем при величинах тока 100 и 150 А доминирующей фазой является W_2C , а при 220 А на соответствующей рентгенограмме преимущественно наблюдаются только максимумы, характерные для монокарбида вольфрама. Отсутствие отражений от кристаллических плоскостей оксидных фаз, присутствующих в исходном сырье, свидетельствует о практически полной переработке исходного вольфрамового рудного концентрата при указанных параметрах системы (силе тока 220 А и общей энергетике 367,5 кДж).

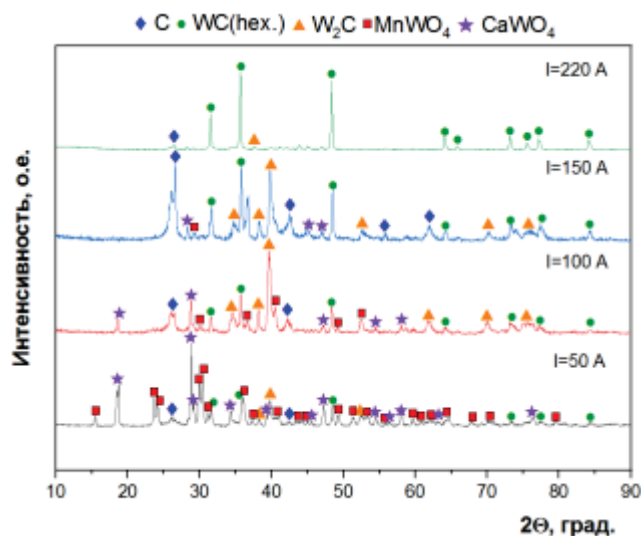


Рис. 1. Зависимость фазового состава продукта электродугового синтеза от силы тока разрядного контура

Fig. 1. Dependence of the phase composition of the product of electric arc synthesis on the current of the discharge circuit

Корректность интерпретации полученных данных подтверждается результатами рентгенофазового анализа, осуществленного методом корундовых чисел (рис. 2). Наглядно видно снижение массового содержания оксидных фаз с ростом энергетики процесса и, в частности, силы тока, а также увели-

чение выхода карбидных фаз, начиная со значения 150 А. При оптимальных параметрах выход гексагональной фазы карбида вольфрама WC составляет практически 50 мас. %, а оставшуюся долю занимает углерод, который образуется в результате электроэрозии графитовых электродов.

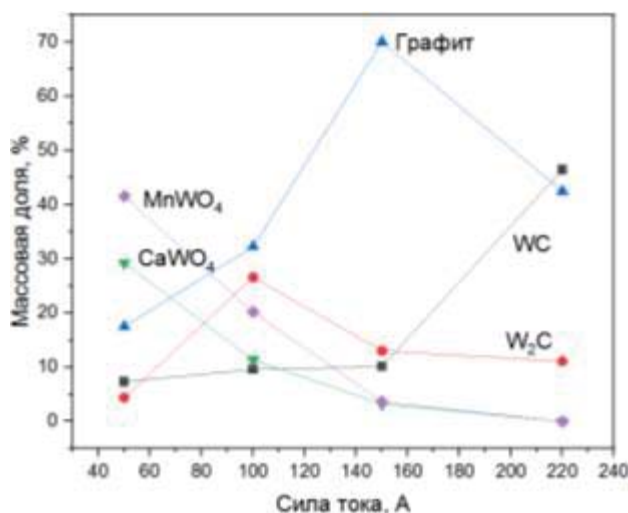


Рис. 2. Зависимость массовой доли фаз, содержащихся в продукте синтеза, от силы тока разрядного контура

Fig. 2. Dependence of the mass fraction of the phases contained in the synthesis product on the current of the discharge circuit

Таким образом, по данным рентгенофазового анализа установлено, что реализация безвакуумного электродугового синтеза в рассматриваемой системе позволяет при определенной энергетике процесса, задаваемой силой тока разрядного контура, получить продукт с преобладанием гексагональной фазы карбида вольфрама WC. При этом оставшаяся доля практически полностью составляет углерод, что потенциально свидетельствует о формировании композита WC/C. Стоит отметить, что для переработки 1 г исходной смеси сибунита и вольфрамового рудного концентрата, согласно расчётам, требуется всего ~0,27 кВт·ч/г.

Исследование морфологических особенностей продуктов синтеза

Основную массу продукта, согласно результатам сканирующей электронной микроскопии (рис. 3, а), составляют агломераты размерами от единиц мкм до ~150 мкм. При ближайшем рассмотрении (рис. 3, б, в) удастся идентифицировать в составе как крупных, так и мелких агломератов наличие плотноспеченных более мелких частиц, что, по всей видимости, обусловлено относительно длительным протеканием греющего тока, вызыва-

ющего рост температуры до $\sim 4000\text{--}5000$ °С. При этом наблюдается присутствие и аморфных образований, для которых характерно отсутствие кристаллов в структуре.

СЭМ-изображения синтезированного продукта в режиме обратно рассеянных электронов (Backscattered electrons – BSE) и в режиме вторичных электронов (Secondary electrons – SE) позволяют однозначно идентифицировать наличие углеродных структур и подтвердить результаты рентгенофазового анализа, свидетельствующего о доминировании карбида вольфрама WC и углерода

(рис. 4, а, б). Сравнение этих двух изображений дает основание предположить, что частицы карбида вольфрама, имеющие правильное строение с ровными гранями и характеризующиеся изометричной формой (преимущественно октаэдрической и кубической), которые четко выделяются на рис. 4, а из-за большого атомного номера, встроены в углеродную матрицу, что становится заметным в режиме SE (рис. 4, б). Соответствие этих четко оформленных частиц фазе карбида вольфрама было сделано из-за ее преобладания в кристаллической составляющей синтезированного композита (рис. 2).

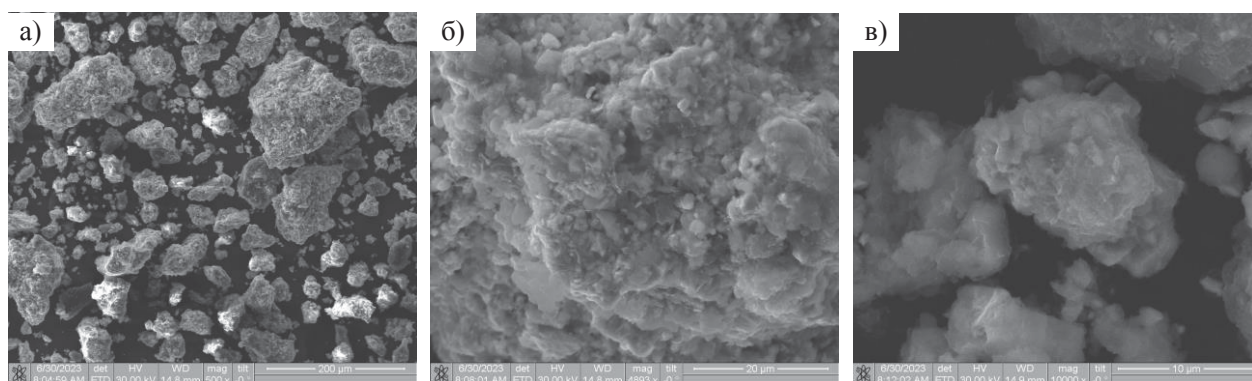


Рис. 3. Снимки сканирующей электронной микроскопии продукта синтеза, полученные методом дифракции отраженных электронов при различном увеличении: а) $\times 500$; б) $\times 5000$; в) $\times 10000$

Fig. 3. Scanning electron microscopy images of the synthesis product obtained by reflected electron diffraction at different magnifications: а) $\times 500$; б) $\times 5000$; в) $\times 10000$

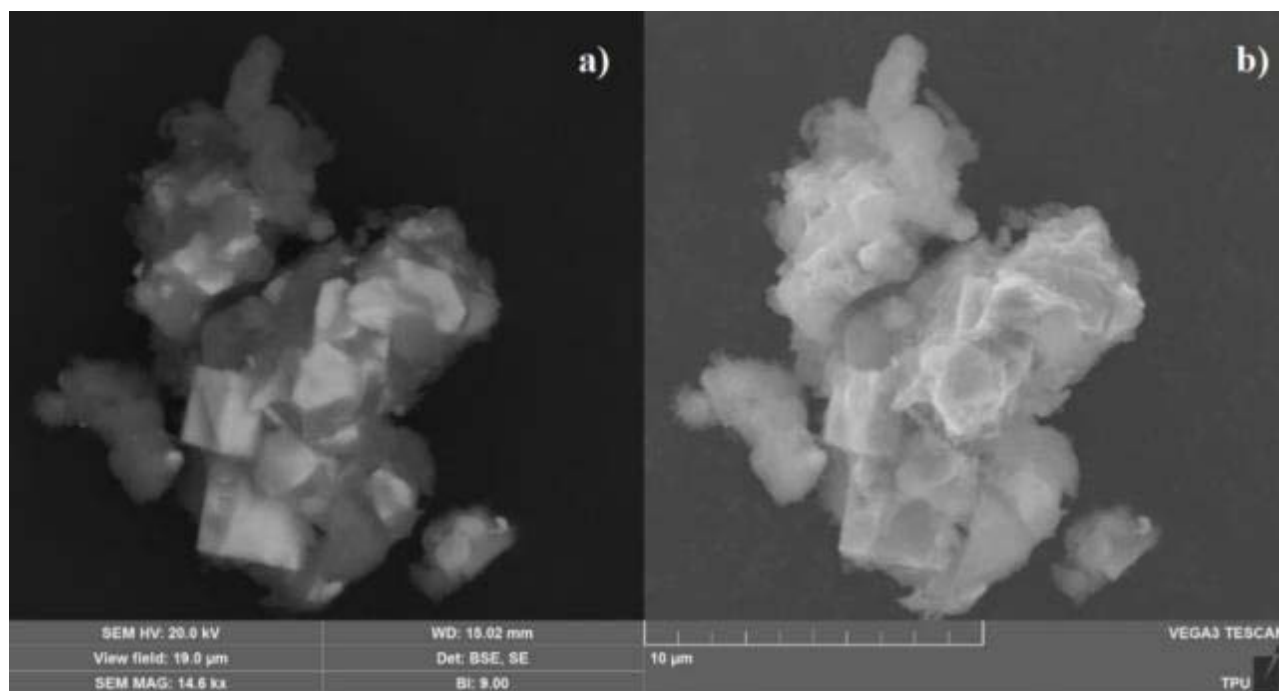


Рис. 4. Снимки сканирующей электронной микроскопии продукта синтеза в режиме: а) BSE; б) SE

Fig. 4. Images of scanning electron microscopy of the synthesis product in: а) BSE mode; б) SE mode

Согласно данным энергодисперсионного анализа и картирования по элементам, проведенного для характерного скопления агломератов (рис. 5), в составе продукта синтеза ожидаемо доминируют вольфрам и углерод, весовые доли которых составляют 66,6 и 16,1 мас. %, соответственно. Следует отметить, что при проведении интегрального энергодисперсионного анализа обнаруживается присутствие и других элементов, характерных для исходной шихты (табл. 1): Fe – 6,2 мас. %; Mn – 3,1 мас. %; Ca – 2,2 мас. %. Остальную долю составляет кислород, наличие которого в составе продукта может быть обусловлено как адсорбцией атмосферной влаги на поверхности частиц, так и частичным присутствием оксидных фаз вольфрамата кальция и марганца, образование которых возможно даже в оптимальных условиях синтеза (при токе 220 А). По сравнению с составом исходной шихты в процессе обработки и синтеза содержание железа, марганца снизилось ввиду повышения доли углерода в системе в результате электроэрозии. Таким образом, результаты проведенных исследований морфологических особенностей продукта также подтверждают преимущественное формирование карбида вольфрама.

На рис. 6 представлены результаты просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения продукта, синтезированного при максимальном протекающем токе. Для углубленного анализа выбраны два участка на снимке и построены SAED-изображения с данных областей в программе GATAN. Отмеченные рефлексы 1' и 1'' отвечают одной фазе карбида вольфрама WC с разным индексом кристаллографической плоскости hkl (1' – WC(001) с $d=2,837 \text{ \AA}$, 1'' – WC(110) с $d=1,453 \text{ \AA}$). Кроме того, представлены изображения направления плоскостей с выделенных рефлексов с обозначением расчетного и эталонного размера межплоскостного расстояния. Для второго кристалла на построенной SAED-картине идентифицируются два направления плоскостей фазы карбида вольфрама: (2' – WC(001) с $d=2,837 \text{ \AA}$, 2'' – WC(002) с $d=1,418 \text{ \AA}$). Таким образом, проведенные исследования на микроскопе высокого разрешения также позволяют утверждать, что синтезированный нанодисперсный продукт содержит кристаллический карбид вольфрама гексагональной модификации.

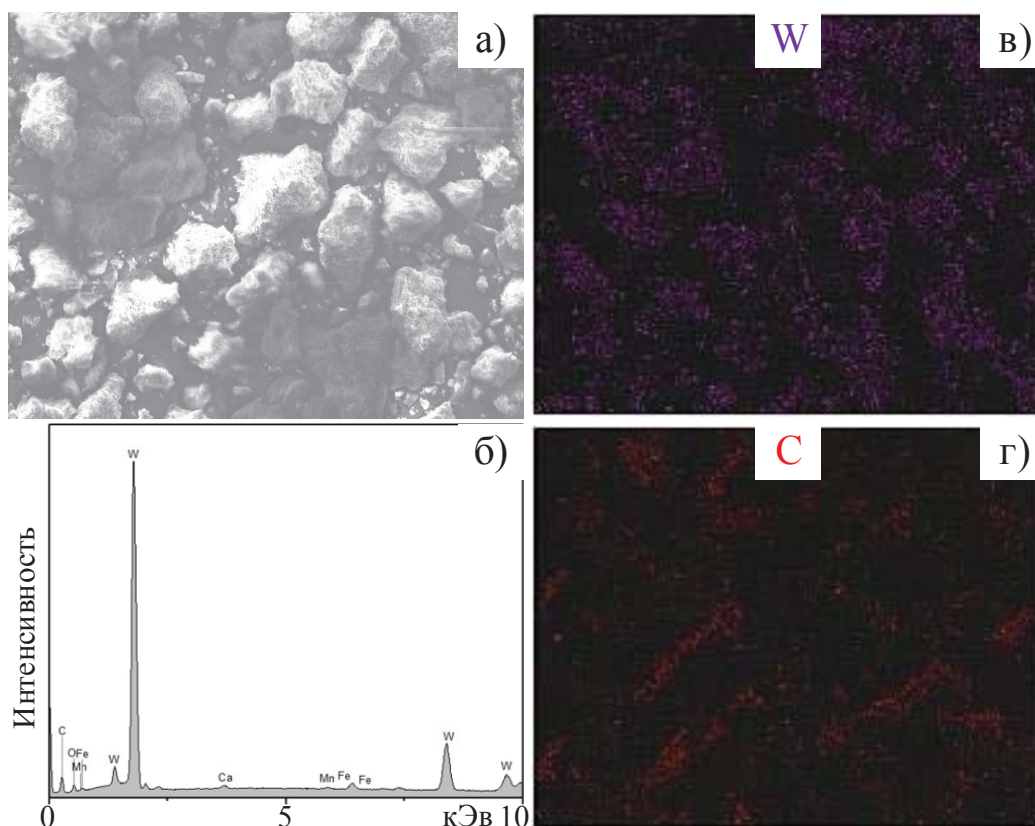


Рис. 5. Результаты энергодисперсионного анализа продукта синтеза, полученного в оптимальных условиях при силе тока 220 А: а) обзорный микроснимок области исследования; б) энергодисперсионный спектр; в, г) картирование по элементам W и C

Fig. 5. Results of the energy dispersive analysis of the synthesis product obtained under optimal conditions at a current of 220 А: а) overview micrograph of the study area; б) energy dispersive spectrum; в, г) mapping by W and C elements

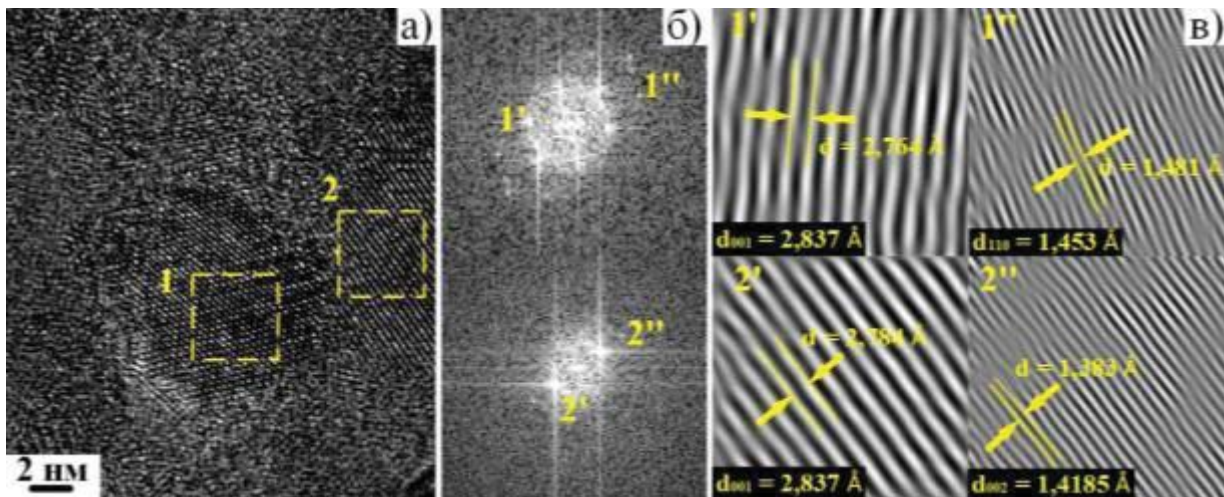


Рис. 6. Результаты просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения продукта синтеза, полученного в оптимальных условиях при силе тока 220 А: а) снимок высокого разрешения; б) SAED-изображения; в) изображения направления плоскостей с выделенных рефлексов

Fig. 6. Results of high-resolution transmission electron microscopy of the synthesis product obtained under optimal conditions at a current of 220 А: а) high-resolution image; б) SAED images; в) images of the direction of the planes from the selected reflections

Закключение

На основе представленных данных можно сделать вывод о возможности синтеза частиц кристаллических фаз карбида вольфрама в плазме дугового разряда постоянного тока в открытой воздушной среде из вольфрамового рудного концентрата руды. При этом в продукте синтеза идентифицируются фазы графита и другие кристаллические фазы, вероятно, образовавшиеся карбидами кальция, марганца и другими веществами. На текущей стадии эксперимен-

тальных исследований не удалось выделить фазу карбида вольфрама в качестве отдельного продукта. В сравнении с традиционными методами [25] разрабатываемый метод не требует добавления дополнительных веществ к исходным материалам и длительной выдержки материала при высоких температурах. В отличие от прямого аналога – электродугового метода в защитной газовой среде – рассматриваемый метод не требует расхода инертного газа [28].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ/REFERENCES

1. Tripathy H., Sudha C., Paul V.T., Thirumurugesan R., Prasanthi T.N., Sundar R., Vijayashanthi N., Parameswaran P., Raju S. High temperature thermophysical properties of spark plasma sintered tungsten carbide. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2022, vol. 104, pp. 105804.
2. Haus L., Wildfeuer M., Grochowski J.-E., Wöckel J., Müller M., Köhn F., Schulz W., Wüstefeld C., Rafaja D., Albrecht J. Wear properties of carbon-rich tungsten carbide films. *Wear*, 2022, vol. 488–489, pp. 204146.
3. Agudelo-Morimitsu L.C., Roche J. D. L., Escobar D., Ospina R., Restrepo-Parra E. Substrate heating and post-annealing effect on tungsten/tungsten carbide bilayers grown by non-reactive DC magnetron sputtering. *Ceramics International*, 2013, vol. 39, no. 7, pp. 7355–7365.
4. Zmbrano G., Prieto P., Perez F., Rincon C., Galindo H., Cota-Araiza L., Esteve J., Martinez E. Hardness and morphological characterization of tungsten carbide thin films. *Surface and Coatings Technology*, 1998, vol. 108–109, pp. 323–327.
5. Chitra V., Ramachandran S., Anandaraj V. Determination of specific wear rate of steel coated with tungsten carbide using Taguchi technique for textile applications. *Materials Today: Proceedings*, 2021, vol. 47, pp. 4558–4561.
6. Khechba M., Hanini F., Halimi R. Study of structural and mechanical properties of tungsten carbides coatings. *Nature & Technology*, 2011, no. 5, pp. 9–11.
7. Uhlmann E., Bergmann A., Bolz R., Gridin W. Application of additive manufactured tungsten carbide tool electrodes in EDM. *Procedia CIRP*, 2018, vol. 68, pp. 86–90.
8. Zhang H., Li D.Y. Effects of sputtering condition on tribological properties of tungsten coatings. *Wear*, 2003, vol. 255, no. 7–12, pp. 924–932.
9. Levy R.B., Boudart M. Platinum-like behavior of tungsten carbide in surface catalysis. *Science*, 1973, vol. 181, no. 4099, pp. 547–549.
10. Vijayakumar P., Pandian M.S., Lim S.P., Pandikumar A., Huang N.M., Mukhopadhyay S., Ramasamy P. Facile synthesis of tungsten carbide nanorods and its application as counter electrode in dye sensitized solar cells. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2015, vol. 39, pp. 292–299.
11. Fang H., Roldan A., Tian Ch., Zheng Ya., Duan X., Chen K., Ye L., Leoni S., Yuan Yo. Structural tuning and catalysis of tungsten carbides for the regioselective cleavage of C–O bonds. *Journal of Catalysis*, 2019, vol. 369, pp. 283–295.

12. Sohail U., Pervaiz E., Ali M., Khosa R., Shakoor A., Abdullah U. Role of tungsten carbide (WC) and its hybrids in electrochemical water splitting application – a comprehensive review. *FlatChem*, 2022, vol. 35, pp. 100404.
13. Hu Z., Wu M., Wei Z. Pt-WC/C as a cathode electrocatalyst for hydrogen production by methanol electrolysis. *Journal of Power Sources*, 2007, vol. 166, no. 2, pp. 458–461.
14. Wu M., Shen P.K., Wei Z., Song Sh., Nie M. High activity PtPd-WC/C electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. *Journal of Power Sources*, 2007, vol. 166, no. 2, pp. 310–316.
15. Shen P.K., Yin Sh., Li Z., Chen Ch. Preparation and performance of nanosized tungsten carbides for electrocatalysis. *Electrochimica Acta*, 2010, vol. 55, no. 27, pp. 7969–7974.
16. Hu F.P., Shen P.K. Ethanol oxidation on hexagonal tungsten carbide single nanocrystal-supported Pd electrocatalyst. *Journal of Power Sources*, 2007, vol. 173, no. 2, pp. 877–881.
17. Ikenoue T., Yoshida T., Miyake M., Kasada R., Hirato T. Fabrication and mechanical properties of tungsten carbide thin films via mist chemical vapor deposition. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, vol. 829, pp. 154567.
18. Jiang Y., Yang J.F., Zhuang Z., Liu R., Zhou Y., Wang X. P., Fang Q.F. Characterization and properties of tungsten carbide coatings fabricated by SPS technique. *Journal of Nuclear Materials*, 2013, vol. 433, no. 1–3, pp. 449–454.
19. Wang K.F., Sun G.D., Wu Y.D., Zhang G.-H. Fabrication of ultrafine and high-purity tungsten carbide powders via a carbothermic reduction–carburization process. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, vol. 784, pp. 362–369.
20. Zhang F.L., Wang C.Y., Zhu M. Nanostructured WC/Co composite powder prepared by high energy ball milling. *Scripta Materialia*, 2003, vol. 49, no. 11, pp. 1123–1128.
21. Enneti R.K. Synthesis of nanocrystalline tungsten and tungsten carbide powders in a single step via thermal plasma technique. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2015, vol. 53, pp. 111–116.
22. Remnev G.E., Uglov V.V., Shymanski V.I., Pavlov S.K., Kuleshov A.K. Formation of nanoscale carbon structures in the surface layer of metals under the impact of high intensity ion beam. *Applied Surface Science*, 2014, vol. 310, pp. 204–209.
23. Pervikov A.V., Krinitcyn M.G., Glazkova E.A., Rodkevich N.G., Lerner M.I. Synthesis of tungsten carbide from bimodal tungsten powder produced by electrical explosion of wire. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2022, vol. 103, pp. 105733.
24. Shen L., Li X., Lindberg D., Taskinen P. Tungsten extractive metallurgy: a review of processes and their challenges for sustainability. *Minerals Engineering*, 2019, vol. 142, pp. 105934.
25. Yang X. Beneficiation studies of tungsten ores – a review. *Minerals Engineering*, 2018, vol. 125, pp. 111–119.
26. Singh H. Single step synthesis of tungsten carbide (WC) nanoparticles from scheelite ore. *Ceramics International*, 2013, vol. 39, no. 6, pp. 6703–6706.
27. Kuz'michev E.N., Nikolenko S.V., Balakhonov D.I. Preparation of tungsten carbide from scheelite concentrate using concentrated energy fluxes. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2018, vol. 52, no. 4, pp. 619–623.
28. Berkman A.J., Jagannatham M., Reddy R.D., Haridoss P. Synthesis of thin bundled single walled carbon nanotubes and nanohorn hybrids by arc discharge technique in open air atmosphere. *Diamond & Related Materials*, 2015, vol. 55, pp. 12–15.
29. Pak Ya.A., Bolatova Zh., 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.
30. Su. Y., Wei H., Li T., Geng H., Zhang Ya. Low-cost synthesis of single-walled carbon nanotubes by low-pressure air arc discharge. *Materials Research Bulletin*, 2014, vol. 50, pp. 23–25.
31. 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.

Информация об авторах

Александр Яковлевич Пак, доктор технических наук, заведующий лабораторией перспективных материалов энергетической отрасли Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. ayarak@tpu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8447-1309>

Александра Ивановна Кокорина, старший лаборант организационного отдела Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. aik48@tpu.ru, <https://orcid.org/0009-0000-4204-2151>

Юлия Леонидовна Шаненкова, кандидат технических наук, научный сотрудник лаборатории перспективных материалов энергетической отрасли Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. kolganovajulia@tpu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0439-8557>

Иван Игоревич Шаненков, кандидат технических наук, младший научный сотрудник лаборатории перспективных материалов энергетической отрасли Инженерной школы энергетики Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. shanenkovii@tpu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7499-5846>

Поступила в редакцию: 05.09.2023

Поступила после рецензирования: 25.09.2023

Принята к публикации: 20.12.2023

Information about the authors

Alexander Ya. Pak, Dr. Sc., Head of the Laboratory, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. ayapak@tpu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8447-1309>

Aleksandra I. Kokorina, Senior Laboratory Assistant, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. aik48@tpu.ru, <https://orcid.org/0009-0000-4204-2151>

Yuliya L. Shanenkova, Cand. Sc., National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. kolganovajulia@tpu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0439-8557>

Ivan I. Shanenkov, Cand. Sc., Research Assistant, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. shanenkovi@tpu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7499-5846>

Received: 05.09.2023

Revised: 25.09.2023

Accepted: 20.12.2023

УДК 624.131.1
DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4541
Шифр специальности ВАК: 010600, 1.6.7

Математическое моделирование трещиноватости пород в пределах локальных структур

Ш.Х. Гайнанов, В.Н. Аптуков, В.В. Середин✉

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Россия, г. Пермь

✉seredin@nedra.perm.ru

Аннотация. Трещиноватость грунтового массива оказывает существенное влияние на изменение инженерно-геологических условий и, как следствие, на устойчивость сооружений. Развитие тектонической трещиноватости локальных структур, учитывая историю процесса, его механизм, возникшие при этом напряжения в массиве и последующие деформации пород, привело к изменению состава и прочностных характеристик, активизации процессов гипергенеза и экзогенных процессов. Перечисленные обстоятельства требуют внимательного отношения к выявлению зон повышенной трещиноватости как наиболее опасных с точки зрения рисков при строительстве инженерных сооружений. Полевые методы оценки трещиноватости массивов пород трудоемкие, и не всегда существует возможность для проведения инструментальной съемки, позволяющей решать конечную задачу – установление закономерностей и размеров поврежденных площадей в пределах локальных структур. Существующие математические модели оценки трещиноватости, как правило, применяются для решения локальных задач: оценка устойчивости разрабатываемых карьеров, оценка водообильности массивов пород, степень раздробленности отдельных блоков и т. д. Этой информации недостаточно при оценке площадного распространения ослабленных зон и уточнения их границ, поскольку она не содержит данных по истории развития структуры, ее параметры (размеры, амплитуда поднятия блока фундамента, деформационные свойства пород). **Целью** исследования является разработка математической модели формирования зон тектонической трещиноватости красноцветной толщи на основе деформационного критерия разрушения и механизма развития локальных структур. **Результаты.** Разработана новая математическая модель прогноза поврежденности (трещиноватости) терригенных пород красноцветной толщи, слагающих локальные структуры, основанная на учете механизма формирования локальных тектонических структур 3-го порядка и деформационном критерии разрушения. Представлены математические зависимости, позволяющие прогнозировать размеры (площади) таксонов по данным амплитуды поднятия локальных структур. Результаты исследований могут применяться при оценке трещиноватости массивов, сложенных терригенными породами, и позволяют судить о закономерностях распределения ослабленных зон в пределах всего оцениваемого массива.

Ключевые слова: локальные тектонические структуры, деформации пород, трещиноватость, горные породы, свойства пород, математические модели, прогноз трещиноватости

Для цитирования: Гайнанов Ш.Х., Аптуков В.Н., Середин В.В. Математическое моделирование трещиноватости пород в пределах локальных структур // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 1. – С. 184–193. DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4541

UDC 624.131.1
DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4541

Mathematical modeling of rocks fracture within local structures

Sh.Kh. Gaynanov, V.N. Aptukov, V.V. Seredin✉

Perm State National Research University, Perm, Russian Federation

✉seredin@nedra.perm.ru

Abstract. Soil massif fracturing has a significant impact on change in engineering and geological conditions and, as a result, on stability of structures. Development of tectonic fracturing of local structures, taking into account the history of the process,

its mechanism, resulting stresses in the massif and subsequent deformations of the rocks, led to a change in their structure, composition and strength characteristics, activation of hypergenesis and exogenous processes. The above circumstances require careful attention to identification of areas of increased fracturing, as the most dangerous in terms of risks during the construction of engineering structures. Field methods for assessing the fracturing of rock masses are laborious. It is not always possible to conduct instrumental surveys that allow solving the final problem – establishing patterns and sizes of damaged areas within local structures. The existing mathematical models for assessing fracturing, as a rule, are used to solve local problems: assessing the stability of developed pits, water content of rock masses, degree of fragmentation of individual blocks, etc. This information is not sufficient when assessing the areal distribution of weakened zones and clarifying their boundaries, since it does not take into account the history of the development of the structure, its parameters (dimensions, amplitude of the foundation block uplift, deformation properties of rocks). **Aim.** To develop a mathematical model of formation of the red-colored strata tectonic fracturing zones based on deformation criterion of destruction and mechanism of development of local structures. **Results.** The authors have developed a new mathematical model for predicting damage (fracturing) of terrigenous rocks of the red-colored strata that make up local structures, based on the mechanism of formation of local tectonic structures of the 3rd order and the deformation criterion of destruction. The paper introduces the mathematical dependencies that make it possible to predict the size (area) of taxa based on the data on the uplift amplitude of local structures. The results of the research can be used in assessing the fracturing of massifs composed of terrigenous rocks, and make it possible to judge the regularities in distribution of weakened zones within the entire massif being assessed.

Keywords: local tectonic structures, rock deformations, fracturing, rocks, rock properties, mathematical models, fracturing prediction

For citation: Gaynanov Sh.Kh., Aptukov V.N., Seredin V.V. Mathematical modeling of rocks fracture within local structures. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 1, pp. 184–193. DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4541

Введение

На формирование инженерно-геологических условий красноцветной терригенной формации существенное влияние оказывает трещиноватость пород, слагающих локальные тектонические структуры. В пределах зон повышенной трещиноватости уменьшается прочность и увеличивается деформируемость массива пород [1, 2], на форму и вид трещин существенное влияние оказывает вид напряженного состояния пород [3, 4]. На этих территориях активизируются экзогенные процессы: овражная эрозия, суффозия, абразия и др. [5], а также возрастает интенсивность процессов гипергенеза и, как следствие, существенно изменяется состав и свойства материнской породы [6–9]. Поэтому оценка трещиноватости массива пород является актуальной задачей.

В настоящее время активно развиваются методы математического моделирования геомеханического поведения трещиноватых пород. Среди работ, посвященных выделению ослабленных зон массивов горных пород, следует отметить исследования некоторых авторов [10, 11]. Эти работы направлены на выделение трещиноватых зон по разрезу для оценки устойчивости бортов карьеров рудных месторождений. Компьютерная обработка данных проводилась главным образом на основании изучения керна, полученного в процессе бурения разведочных скважин. В работе [12] изложена методика, позволяющая автоматизировать процесс построения диаграмм трещиноватости, а также коэффициентов фильтрации скальных массивов. В последнее время математическое моделирование широко ис-

пользуется для оценки характера деформаций с учетом их деформационных особенностей, как для пород, обладающих хрупкой деформацией [13], так и для слоистых пород с пластической деформацией [14]. Появляются модели для оценки прочности пород через расчет напряженного состояния горного массива [15].

Развиваются смешанные подходы, основанные на методе комплексирования данных сейсморазведки и тектонофизического моделирования, при изучении зон тектонической трещиноватости для нефтяных пластов. Широко применяется геологическое 3D-моделирование [16] для визуализации трещиноватых зон на основе данных геологии и сейсморазведки, а также другие косвенные методы [17, 18].

Математическое моделирование трещиноватости массива горных пород, проведенное Г.М. Редькиным [19], показало, что этот способ описания степени раздробленности отдельных блоков массивов не дает общего представления о распределении зон разной степени трещиноватости в определенных горно-геологических условиях. В работах С.В. Влада [20] представлены результаты лабораторных экспериментов и выполнено математическое моделирование процесса нагружения кубического трещиноватого образца. Предложенная модель удовлетворительно работает при углах наклона трещин 5–60 градусов.

Методы математического моделирования для оценки напряженно-деформированного состояния и геодинамически опасных зон породного массива при различных условиях природного и техногенно-

го воздействия изучались в работах [21–25]. Однако направленность этих работ не позволяет выявить влияние тектонической трещиноватости в пределах локальных структур на изменение инженерно-геологических условий и, как следствие, на устойчивость сооружений.

Поэтому целью исследования является разработка математической модели формирования зон тектонической трещиноватости терригенных пород в массивах красноцветной толщи на основе деформационного критерия разрушения.

Методика

Построение математической модели формирования зон тектонической трещиноватости включает в себя следующие этапы:

- формирование геометрической и физической модели локальной структуры (размеры, тип горных пород, их физико-механические свойства и мощности);
- расчет напряженно-деформированного состояния локальной структуры при воздействии фундаментного блока;
- расчет степени поврежденности пород красноцветной толщи по деформационному критерию разрушения и типизация поврежденных пород;
- определение площади нарушений красноцветной толщи по таксонам в зависимости от давления фундамента;
- построение регрессионных (прогнозных) моделей.

При моделировании локальной структуры учитываются упругие и пластические деформации породного массива. Математическая постановка задачи [26] включает в себя:

- уравнения равновесия

$$\sigma_{ij,j} + F_i = 0, \quad x_i \in \Omega, \quad (1)$$

- граничные условия в напряжениях

$$\sigma_{ij}n_j = p_i^*, \quad x_i \in S_p, \quad (2)$$

- граничные условия в перемещениях

$$u_i = u_i^*, \quad x_i \in S_u, \quad (3)$$

- уравнения Коши

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}(u_{i,j} + u_{j,i}), \quad x_i \in \Omega, \quad (4)$$

- уравнения линейной упругости

$$\varepsilon_{ij}^e = e_{ij}^e + \varepsilon^e \delta_{ij} = \frac{1}{2G} S_{ij} + \frac{1}{3K} p \delta_{ij}, \quad x_i \in \Omega, \quad (5)$$

- уравнения пластичности

$$\varepsilon_{ij}^p = e_{ij}^p = \psi(e_u^p) S_{ij}, \quad x_i \in \Omega, \quad (6)$$

где F_i – компоненты вектора объемных сил; $(\dots)_{,j}$ – частная производная по x_j ; n_i – компоненты векто-

ра нормали к поверхности тела; p_i^* , u_i^* – заданные компоненты вектора поверхностных нагрузок и вектора перемещений на поверхностях S_p и S_u ; K , G – объемный и сдвиговой модуль; $\psi(e_u^p)$ – функция деформационного упрочнения от второго инварианта тензора пластических деформаций; Ω – область моделирования.

В соотношениях (1)–(6) по повторяющимся индексам осуществляется операция суммирования. Предполагается, что тензор полных деформаций ε_{ij} аддитивно представлен упругими ε_{ij}^e , пластическими ε_{ij}^p деформациями. Тензоры напряжений и деформаций разложены на сумму шаровых $p\delta_{ij}$, $\varepsilon\delta_{ij}$ и девиаторных S_{ij} , e_{ij} частей.

В настоящей расчетной схеме не учитываются объемные силы F_i . Граничные условия представлены наличием заданных перемещений u_i^* и поверхностных нагрузок p_i^* .

Результаты решений, которые представлены ниже, получены методом конечных элементов в пакете ANSYS [27] в пространственной постановке. Использованы опции Rate Independent, Isotropic Hardening Plasticity, Mises Plasticity, Multilinear для расчетов пластичности.

В результате расчетов получен полный набор компонентов тензора напряжений и деформаций, компоненты вектора перемещений. Поскольку основной целью моделирования является расчет появления и развития трещиноватых зон, остановимся на применении критерия роста поврежденности.

При развитии неупругих процессов в различных горных породах накапливается трещиноватость (поврежденность), выражаемая в разуплотнении пород, уменьшении их сопротивляемости механическим нагрузкам, повышении фильтрационных свойств. Для таких процессов применение критерия, основанного на предельных напряжениях, не дает адекватного описания явления [24]. В этом случае необходимо использовать критерии накопления поврежденности, которые являются достаточно сложными, или использовать в качестве параметра поврежденности уровень накапливаемой неупругой деформации. Такой подход является актуальным при развитии временных процессов деформации [24]. В нашем случае в явном виде временной фактор не присутствовал, но нагружение осуществлялось поэтапно, что приводило к накоплению пластической деформации.

Ранее [23] был предложен деформационный критерий разрушения соляных пород, который успешно применялся при моделировании процессов разрушения кровли и стенок выработок соляных рудников.

Упрощенный вариант деформационного критерия разрушения имеет вид:

$$\varepsilon_u < \varepsilon_u^{\text{np}}(k), \quad (7)$$

где $\varepsilon_u = \left\{ \left(\frac{3}{2} \right) e_{ij} e_{ij} \right\}^{1/2}$ – интенсивность деформаций; $\varepsilon_u^{\text{np}}$ – предельная интенсивность деформаций, зависящая от коэффициента жесткости напряженного состояния $k = p/\sigma_u$; $p = (1/3)\sigma_{ij}\delta_{ij}$ – гидростатическое давление; $\sigma_u = \{3\sigma_{ij}\sigma_{ij}\}^{1/2}$ – интенсивность напряжений.

По аналогии с классическими критериями разрушения вводится коэффициент запаса прочности по деформационному критерию:

$$n = \varepsilon_u^{\text{np}}(k)/\varepsilon_u. \quad (8)$$

Таким образом, разработанный критерий (7), (8) можно применять как классификационный показатель (КП) типизации красноцветной толщи по степени поврежденности (трещиноватости) пород.

Результаты и обсуждения

Математическая модель трещиноватости структуры. В расчетах используем 3D-модель процесса поднятия блоком фундамента (БФ) в результате его вертикального перемещения слоя коренных пород (КП) при длине БФ 10 км, ширине 5 км.

Предполагается наличие симметрии блока фундамента и коренных пород относительно направлений их длины и ширины. Поэтому расчетная схема включает только одну четверть всей области породного массива (рис. 1 – на примере поля вертикальных перемещений).

В расчетах породный массив разделяли на три слоя (рис. 1):

- фундамент (область 1) представлен породами;
- слой коренных пород (область 2) мощностью 50 м;
- слой коренных пород (область 3) мощностью 50 м.

Физические уравнения пород кроме фундаментного блока учитывают упругопластические свойства, последний – только упругие. Все породы предполагаются изотропными.

Сам фундаментный блок, который осуществляет поднятие коренных пород, не рассматривается, его действие заменяется давлением на внутренней поверхности нижнего слоя коренных пород (рис. 1, область 2), которое повышалось поэтапно. Принятое допущение приводит к «сводовой» форме вышележащих отложений (поднятие под действием давления пластичных пород), что и наблюдается в исследуемой структуре.

Также в модели было предусмотрено наличие расслоения между фундаментным блоком и коренными породами, заключающееся в отсутствии на определенной длине вдоль горизонтали связи между неподвижным фундаментным блоком и поднимающейся частью коренных пород.

На боковых вертикальных границах и нижней горизонтальной границе расчетной области формулировалось условие отсутствия нормальных к границе перемещений $u_n = 0$. В табл. 1 показаны принятые свойства слоев расчетной области.

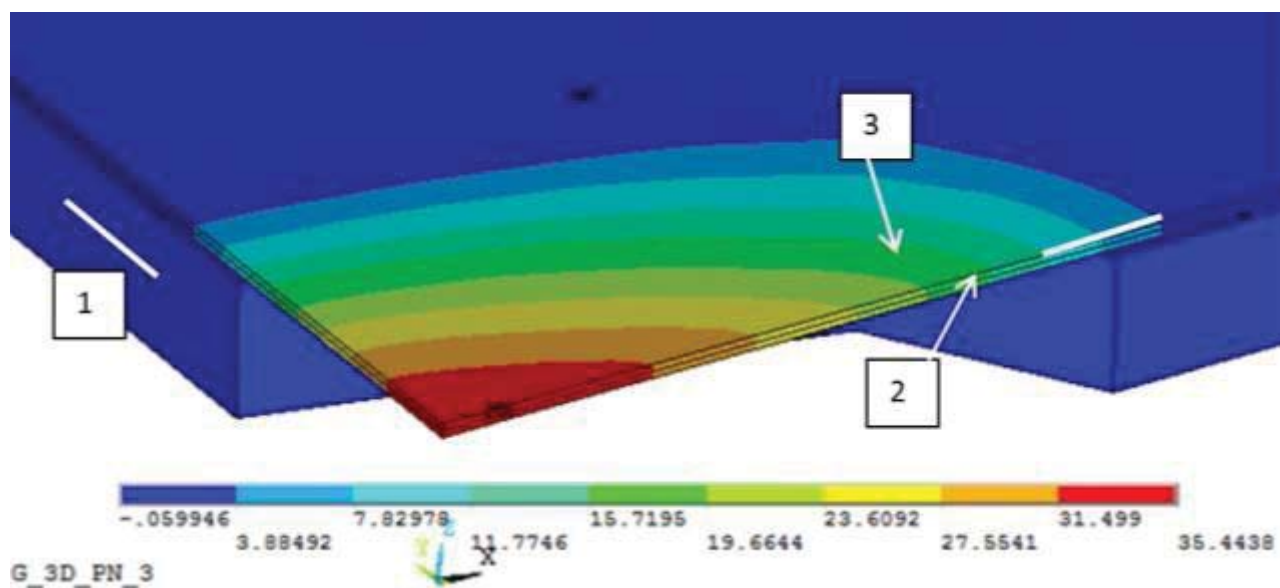


Рис. 1. Поле вертикальных перемещений (м) пород красноцветной толщи (расчетная 3D-модель), соответствующее давлению блока фундамента $P=0,05$ МПа

Fig. 1. Field of vertical displacements (m) of the red-colored strata rocks (computational 3D model) corresponding to pressure by a block of the foundation $P=0,05$ МПа

Таблица 1. Физико-механические свойства пород

Table 1. Physical and mechanical properties of rocks

Наименование области Area name	Породы Rocks	Мощность, м Thickness, m	Свойства пород Properties of rocks	Модуль упругости, МПа Elastic module, MPa	Коэффициент Пуассона Poisson's ratio	Прочность на сжатие, МПа Compressive strength, MPa
Фундамент Foundation	Магматические породы Magmatics	–	Упругие Elastic	20000	0,20	–
Коренные нижние породы Lower bed rock	Алевриты, Аргиллиты, Siltstones, Mudstones	50	Упругопластические Elastic plastic	5000	0,20	10
Коренные верхние породы Upper bed rock	Песчаники Sandstone	50		10000	0,20	20

Поднятие блока фундамента моделировалось поэтапным приложением равномерной сжимающей нагрузки к нижней части коренных пород, где фундамент (в расчетной схеме) отсутствует:

- $P_1=0,02$ МПа, амплитуда поднятия $A_1=13$ м;
- $P_2=0,035$ МПа, амплитуда поднятия $A_2=25$ м;
- $P_3=0,05$ МПа, амплитуда поднятия $A_3=35$ м;
- $P_4=0,06$ МПа, амплитуда поднятия $A_4=50$ м;
- $P_5=0,065$ МПа, амплитуда поднятия $A_5=55$ м;
- $P_6=0,075$ МПа, амплитуда поднятия $A_6=70$ м.

Отметим, что амплитуда поднятия, указанная выше, определялась (а не задавалась) при расчете модели для заданных условий и давлений.

По результатам расчетов определены все поля напряжений, деформаций и перемещений в геометрической модели, на основании которых, с применением деформационного критерия разрушения (7), (8), получены поля поврежденности различного уровня.

Типизация степени нарушенности локальной структуры. Принята следующая модель типизации поврежденных зон, полученных расчетным путем.

Область с показателем $0 < K_{\Pi} < 1$ считается разрушенной (фрагментированной), область с показателем $1 < K_{\Pi} < 2$ – сильно поврежденной, $2 < K_{\Pi} < 3$ – поврежденной, $3 < K_{\Pi} < 4$ – слабо поврежденной, область с $K_{\Pi} > 4$ слабо отличается от исходной породы (табл. 2). В табл. 2 показатель L_t характеризует общую протяженность тектонических трещин в пределах массива на определенную площадь (10000 м^2).

Типизация пород красноцветной толщи по степени трещиноватости пород K_{Π} при амплитуде поднятия 13, 35 и 70 м приведена на рис. 2. Следует отметить, что на рис. 2 приведен фрагмент, который составляет четверть всей структуры. Это обусловлено тем, что нарушенность пород симметрична.

Из рисунков видно, что на исследуемой территории выделяется пять таксонов локальной структуры, характеризующихся определенным набором свойств пород. Область серого цвета – это область с отсутствием каких-либо повреждений, вызванных поднятием блока фундамента.

Таблица 2. Модель типизации пород красноцветной толщи

Table 2. Model of typification of the red-colored strata rocks

Наименование таксона Taxon name	Состояние породного массива Rock mass state	Степень поврежденности (трещиноватости) Degree of damage (fractures)	Модельный критерий районирования, K_{Π} Model criterion for zoning, K_{Π}	Полевой критерий районирования, L_t , $\text{м}/10000 \text{ м}^2$ Field criterion for zoning, L_t , $\text{м}/10000 \text{ м}^2$
I	Очень неустойчивое Very unstable	Разрушенная (фрагментированная) Destroyed (fragmented)	$0 < K_{\Pi} < 1$	$L_t > 25000$
II	Неустойчивое Unstable	Сильно трещиноватая Heavily fractured	$1 < K_{\Pi} < 2$	$15000 < L_t < 25000$
III	Малоустойчивое Weakly stable	Трещиноватая Fractured	$2 < K_{\Pi} < 3$	$5000 < L_t < 15000$
IV	Устойчивое Stable	Слабо трещиноватая Weakly fractured	$3 < K_{\Pi} < 4$	$L_t < 5000$
V	Очень устойчивое Very stable	Не трещиноватая Not fractured	$K_{\Pi} > 4$	

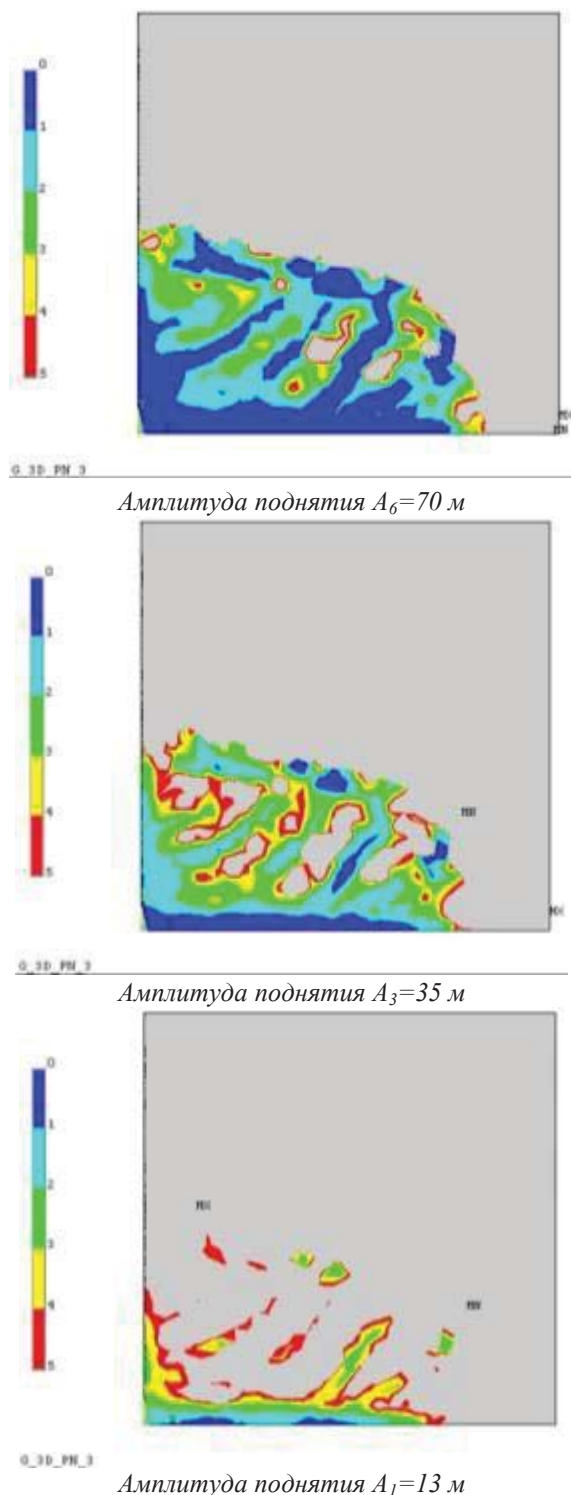


Рис. 2. Типизация пород красноцветной толщи (по Опалихинской структуре) по критерию K_p при амплитудах поднятия: $A_6=70$ м, $A_3=35$ м и $A_1=13$ м. Таксоны: 1 – темно-синий цвет, 2 – голубой, 3 – зеленый, 4 – желтый, 5 – красный. Размеры моделируемого объекта по осям X, Y – 15 км

Fig. 2. Typification of the red-colored strata rocks (Opalikhinsky structure) according to the K_p criterion at uplift amplitudes: $A_3=70$ m, $A_2=35$ m and $A_1=13$ m. Taxon: 1 – dark blue, 2 – light blue, 3 – green, 4 – yellow, 5 – red. Dimensions of the modeled object along the X, Y axes – 15 km

Таксон 1 представлен разрушенными (фрагментированными) песчаниками, алевролитовыми и аргилитовыми породами с прочностью на сжатие $R_c=0,1-2,0$ МПа, пористостью $n=35$ % и выше, степенью выветрелости $K_v=0,30$. Фильтрация вод на этой территории очень высокая, коэффициенты фильтрации $K_f=20$ м/сут и более. Таксон 2 – пестроцветная толща сильно разрушена, прочность на сжатие несколько выше, чем в таксоне 1, и изменяется в диапазоне $R_c=2,0-4,0$ МПа, уменьшается пустотность $n=25$ %, выветрелость $K_v=0,20$ и коэффициент фильтрации $K_f=2-7$ м/сут. Таксон 3 – горные породы трещиноватые, достаточно прочные $R_c=4,0-8,0$ МПа, пористость изменяется $n=15-25$ %, выветрелость $K_v=0,1-0,2$, $K_f=0,8-2$ м/сут. Таксон 4 – породы пестроцветной толщи слабо трещиноватые, прочные $R_c=8,0-15,0$ МПа, пористость изменяется $n=5-10$ %, выветрелость $K_v=0,1$, $K_f=0,2-1,0$ м/сут. Таксон 5 – песчаники, алевролиты и аргилиты не трещиноватые, прочные $R_c=15,0-20,0$ МПа, пористость $n<5$ %, не выветрелые, коэффициенты фильтрации $K_f<0,2$ м/сут.

Оценка достоверности трещиноватости пород, полученная методом математического моделирования и по данным полевых исследований. В ранее проведенных исследованиях Опалихинской структуры [28], имеющей размеры: длина – 6 км, ширина – 2,6 км, амплитуда поднятия – 70 м, приведены полевые данные съемки трещиноватости пород. В качестве критерия степени нарушенности пород выбран критерий L_t , длина трещин на 10000 м². По критерию L_t составлена карта нарушенности (районирования) пород красноцветной толщи. Выделяются четыре таксона. Сопоставление таксонов, полученных разными методами, показало, что при полевом методе четвертый таксон объединяет 4 и 5 таксоны, полученные методом математического моделирования. При оценке достоверности допускаем, что наиболее надежным является полевой метод определения нарушенности массива пород. Сопоставление карт районирования поврежденности Опалихинской структуры, полученных различными методами, показало, что площадь таксона 1, определенная математическим моделированием, на 12 % больше, чем площадь, полученная полевым методом, а таксона 2 – на 14 %. Площади таксонов 3–5 разнонаправленно изменяются на 18–26 %. Пространственное расположение зон повышенной трещиноватости, полученных разными методами, согласуются между собой.

Влияние амплитуды поднятия структуры на изменение площади таксонов. Используя данные рис. 2, подсчитаны площади, занимаемые таксонами в пределах исследуемого поднятия. Результаты расчетов приведены в табл. 3.

Используя данные табл. 3, построены графики зависимости площади таксонов от амплитуды поднятия локальной структуры (рис. 3).

Таблица 3. Площади таксонов

Table 3. Taxon areas

Амплитуда поднятия, А, м Uplift amplitude, A, m	Давление, Р, МПа Pressure, P, MPa	Площадь таксонов, S, км ² Taxon areas, S, km ²					
		I	II	III	IV	V	Всего/Total
13	0,02	0,98	2,94	4,12	5,29	6,27	19,6
25	0,035	2,01	4	4,8	4	4	19,6
35	0,05	2,94	5,88	5,49	2,94	2,35	19,6
50	0,06	4	6	5	2	2	19,6
55	0,065	5,8	6,2	4	1,5	1	19,6
70	0,075	8,04	6,27	3,33	1,18	0,78	19,6

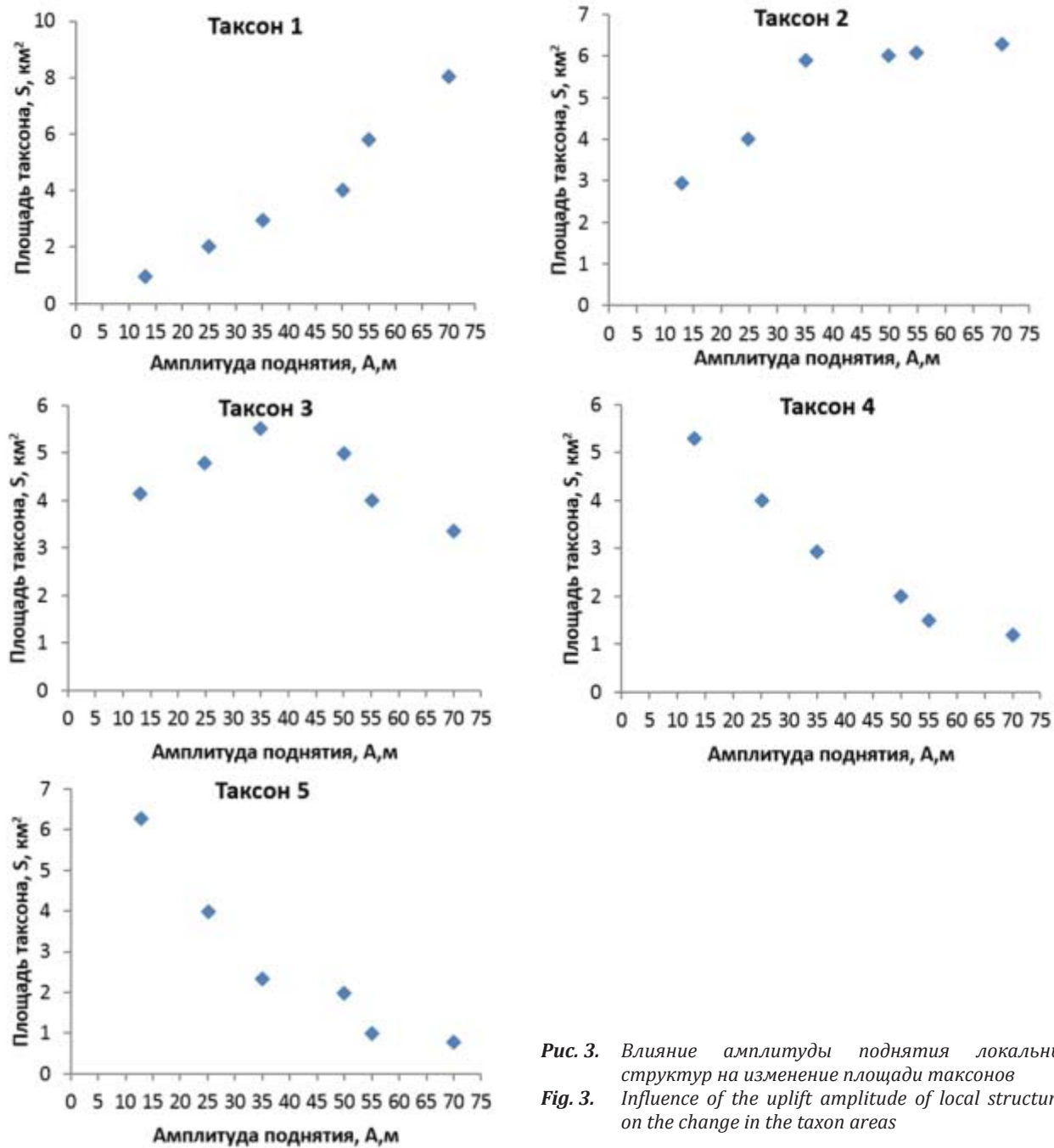


Рис. 3. Влияние амплитуды поднятия локальных структур на изменение площади таксонов
Fig. 3. Influence of the uplift amplitude of local structures on the change in the taxon areas

Из рис. 3 видно, что площади первого и второго таксонов увеличиваются с возрастанием амплитуды поднятия структуры. Так, при повышении амплитуды с $A_1=13$ м до $A_6=70$ м площадь первого таксона увеличивается на $S_1=7,06$ км², или 36 %, а второго на $S_2=3,33$ км², или 17 %. Для площадей четвертого и пятого таксонов выявлена противоположенная закономерность – с увеличением амплитуды поднятия площадь таксонов закономерно уменьшается. Так, для четвертого таксона она снижается на $S_4=4,11$ км², или 21 %, а для пятого таксона на $S_5=5,49$ км², или 28 %. Площадь третьего таксона увеличивается при возрастании амплитуды поднятия до $A=35$ м и уменьшается при увеличении $A=70$ м.

На основании выявленных закономерностей, используя регрессионный анализ, для каждого таксона получены следующие математические зависимости:

$$\begin{aligned}\text{Таксон 1} \quad S_1 &= 0,1209 A_1 - 1,036 \\ \text{Таксон 2} \quad S_2 &= 0,0589 A_2 + 2,7629\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Таксон 4} \quad S_4 &= -0,0739 A_4 + 5,8746 \\ \text{Таксон 5} \quad S_5 &= -0,0932 A_5 + 6,5873\end{aligned}$$

Заключение

Проведен анализ натурных измерений и описание локальной структуры коренных пород красноцветной толщи при поднятии фундаментного блока.

Разработана математическая модель прогноза поврежденности (трещиноватости) терригенных пород красноцветной толщи, слагающих локальные структуры, основанная на деформационном критерии разрушения.

Представлены математические зависимости, позволяющие прогнозировать размеры (площади) таксонов по данным амплитуды поднятия локальных структур. Результаты исследований могут применяться при оценке трещиноватости массивов пород, сложенных терригенными породами, а также служить основой для крупномасштабного инженерно-геологического районирования в пределах локальных тектонических структур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рац М.В. Структурные модели в инженерной геологии. – М.: Недра, 1973. – 216 с.
2. Dittrich E. Beobachtungen über den Kluftkörper // *Bergakademie*. – 1970. – Vol. 3. – S. 151–160.
3. Kakimi T. Depth of fracturing in Earth's crust // *Journal of the Geological Society of Japan*. – 1971. – Vol. 77. – № 5. – P. 237–242.
4. Методика оценки напряженного состояния горных пород / В.В. Середин, А.С. Хрулев, А.В. Растегаев, В.И. Галкин // *Горный журнал*. – 2020. – № 2. – С. 30–34. DOI: 10.17580/gzh.2020.02.03
5. Гайнанов Ш.Х. Активизация экзогенных процессов в пределах локальных структур красноцветных терригенных формаций // *Известия высших учебных заведений. Горный журнал*. – 2022. – № 2. – С. 85–95. DOI: 10.21440/0536-1028-2022-2-85-95
6. Середин В.В., Ядзинская М.Р., Маковецкий О.А. Влияние высокого давления на изменение структуры пакета, минерала, коллоида и агрегата бентонитовой глины // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2022. – Т. 333. – № 12. – С. 37–45. DOI: 10.18799/24131830/2022/12/3576
7. Siegesmund S., Snethlage R. Stone in architecture: properties, durability. – Berlin: Springer, 2011. – 558 p.
8. Defects in structure as the sources of the surface charges of kaolinite / X. Zhu, Z. Zhu, X. Lei, C. Yan // *Applied Clay Science*. – 2016. – Vol. 124–125. – P. 127–136. DOI: 10.1016/j.clay.2016.01.033.
9. Sruthi P.L., Reddy P.H. Swelling and mineralogical characteristics of alkali-transformed kaolinitic clays // *Applied Clay Science*. – 2019. – Vol. 183. – Article number 105353. DOI: 10.1016/j.clay.2019.105353
10. Корчак С.А. Получение исходных данных для построения прогнозной инженерно-геологической модели // *Известия высших учебных заведений. Горный журнал*. – 2022. – № 5. – С. 66–76. DOI: 10.21440/0536-1028-2022-5-66-76
11. Nicholson G.A., Bieniawski Z.T. A nonlinear deformation modulus based on rock mass classification // *International Journal of Mining and Geological Engineering*. – 1990. – Vol. 8. – P. 181–202. DOI: 10.1007/BF01554041
12. Кузьмин В.С., Копытин А.С. Применение компьютерных технологий для решения задач, связанных с изучением трещиноватости скальных массивов // *Вестник Российского университета дружбы народов. Серия: Экология и безопасность жизнедеятельности*. – 2013. – № 3. – С. 83–92.
13. A three-dimensional numerical meso-approach to modeling time-independent deformation and fracturing of brittle rocks / G.-L. Zhou, T. Xu, M.J. Heap, P.G. Meredith, T.M. Mitchell, A.S.-Y. Sesnic, Y. Yuan // *Computers and Geotechnics*. – 2020. – Vol. 117. – Article number 103274. DOI: 10.1016/j.compgeo.2019.103274
14. Chemenda A.I., Hassani R., Fan J. Numerical modeling of the opening mode fracturing emanating from deformation localization in layered rocks // *Computers and Geotechnics*. – 2022. – Vol. 147. – Article number 104774. DOI: 10.1016/j.compgeo.2022.104774
15. Elasto-plastic analysis of the surrounding rock mass in circular tunnel using a new numerical model based on generalized nonlinear unified strength theory / C. Wang, X. Liu, D. Song, E. Wang, J. Zhang // *Computers and Geotechnics*. – 2023. – Vol. 154. – Article number 105163. DOI: 10.1016/j.compgeo.2022.105163
16. Закревский К.Е., Кундин А.С. Особенности геологического 3D моделирования карбонатных и трещиноватых резервуаров. – М.: Белый ветер, 2016. – 404 с.
17. Application of ultrasonic-rebound method in fast prediction of rock strength / R. Wang, X. Deng, Y. Meng, D. Xia // *Geotechnical and Geological Engineering*. – 2020. – Vol. 38. – P. 5915–5924. DOI: 10.1007/s10706-020-01402-6
18. Vakili A. An improved unified constitutive model for rock material and guidelines for its application in numerical modeling // *Computers and Geotechnics*. – 2016. – Vol. 80. – P. 261–282. DOI: 10.1016/j.compgeo.2016.08.020

19. Редькин Г.М. Математическое моделирование трещиноватости массива горных пород // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки. – 2005. – № 4. – С. 79–82.
20. Влад С.В. О численном моделировании трещиноватых скальных массивов при геотектонических нагрузках // Промышленное и гражданское строительство. – 2014. – № 11. – С. 32–35.
21. Оловянный А.Г. Математическое моделирование процессов деформирования и разрушения в трещиноватых массивах горных пород // Записки горного института. – 2010. – Т. 185. – С. 95–98.
22. Журавков М.А. Математическое моделирование деформационных процессов в твердых деформируемых средах (на примере задач механики горных пород и массивов). – Мн.: БГУ, 2002. – 456 с.
23. Аптуков В.Н. Деформационный критерий разрушения образцов соляных пород // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2016. – № 3. – С. 39–45.
24. Константинова С.А., Аптуков В.Н. Некоторые задачи механики деформирования и разрушения соляных пород. – Новосибирск: Наука, 2013. – 191 с.
25. Ливинский И.С., Митрофанов А.Ф., Макаров А.Б. Комплексное геомеханическое моделирование: структура, геология, разумная достаточность // Горный журнал. – 2017. – № 8. – С. 51–55. DOI: 10.17580/gzh.2017.08.09
26. Качанов Л.М. Основы теории пластичности. – М.: Наука, 1969. – 420 с.
27. Басов К.А. ANSYS для конструкторов. – М.: ДМК Пресс, 2009. – 248 с.
28. Гайнанов Ш.Х. Влияние тектонических напряжений в массивах пород на изменение их строения и свойств // Известия высших учебных заведений. Горный журнал. – 2021. – № 3. – С. 71–78. DOI: 10.21440/0536-1028-2021-3-71-78

Информация об авторах

Шарибзан Хатинович Гайнанов, кандидат геолого-минералогических наук, доцент кафедры инженерной геологии и охраны недр, Пермский государственный национальный исследовательский университет, Россия, 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15. gaynanov@inbox.ru; <http://orcid.org/0000-0002-2722-2725>

Валерий Нагимович Аптуков, доктор технических наук, профессор, Пермский государственный национальный исследовательский университет, Россия, 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15. aptukov@psu.ru; <http://orcid.org/0000-0001-8048-3804>

Валерий Викторович Середин, доктор геолого-минералогических наук, профессор, заведующий кафедрой инженерной геологии и охраны недр, Пермский государственный национальный исследовательский университет, Россия, 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 5. seredin@nedra.perm.ru; <http://orcid.org/0000-0002-9234-7831>

Поступила в редакцию: 12.05.2023

Поступила после рецензирования: 08.06.2023

Принята к публикации: 10.01.2024

REFERENCES

1. Rats M.V. *Structural models in engineering geology*. Moscow, Nedra Publ., 1973. 216 p. (In Russ.)
2. Dittrich E. Observation of unit rock block. *Bergakademie*, 1970, 3, pp.151–160. (In Germ.)
3. Kakimi T. Depth of fracturing in Earths crust. *Journal of the Geological Society of Japan*, 1971, vol. 77, no. 5, pp. 237–242.
4. Seredin V.V., Khrulev A.S., Rastegaev A.V., Galkin V.I. Procedure of stress state assessment in rocks. *Gornyi Zhurnal*, 2020, no. 2, pp. 30–34. (In Russ.) DOI: 10.17580/gzh.2020.02.03
5. Gaynanov Sh.Kh. Activation of exogenous processes within the Kama region local structures of the red-colored terrigenous formation. *Minerals and Mining Engineering*, 2022, no. 2, pp.85–95. (In Russ.) DOI: 10.21440/0536-1028-2022-2-85-95
6. Seredin V.V., Yadzinskaya M.R., Makovetskiy O.A. High pressure influence on the change in the structure of the packet, mineral, colloid and aggregate of bentonite clay. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2022, vol. 333, no. 12, pp. 37–45. (In Russ.) DOI: 10.18799/24131830/2022/12/3576
7. Siegesmund S., Snethlage R. *Stone in architecture: properties, durability*. Berlin, Springer Publ., 2011. 558 p.
8. Zhu X., Zhu Z., Lei X., Yan C. Defects in structure as the sources of the surface charges of kaolinite. *Applied Clay Science*, 2016, vol. 124–125, pp. 127–136. DOI: 10.1016/j.clay.2016.01.033.
9. Sruthi P.L., Reddy P.H. Swelling and mineralogical characteristics of alkali-transformed kaolinitic clays. *Applied Clay Science*, 2019, vol. 183, Article number 105353. DOI: 10.1016/j.clay.2019. 105353
10. Korchak S.A. Obtaining initial data for forecast engineering geological model construction. *Minerals and Mining Engineering*, 2022, no. 5, pp. 66–76. (In Russ.) DOI: 10.21440/0536-1028-2022-5-66-76
11. Nicholson G.A., Bieniawski Z.T. A nonlinear deformation modulus based on rock mass classification. *International Journal of Mining and Geological Engineering*, 1990, vol. 8, pp. 181–202. DOI: 10.1007/ BF01554041
12. Kuzmin V.S., Kopytin A.S. Computer technologies application for the solution of the tasks of rocks fracturing investigation. *RUDN Journal of Ecology and Life Safety*, 2013, no. 3, pp. 83–92. (In Russ.)
13. Zhou G-L., Xu T., Heap M.J., Meredith P.G., Mitchell T.M., Sesnic A.S.-Y., Yuan Y. A three-dimensional numerical meso-approach to modeling time-independent deformation and fracturing of brittle rocks. *Computers and Geotechnics*, 2020, vol. 117, Article number 103274. DOI: 10.1016/j.comgeo.2019.103274
14. Chemenda A.I., Hassani R., Fan J. Numerical modeling of the opening mode fracturing emanating from deformation localization in layered rocks. *Computers and Geotechnics*, 2022, vol. 147, Article number 104774. DOI: 10.1016/j.compgeo.2022.104774

15. Wang C., Liu X., Song D., Wang E., Zhang J. Elasto-plastic analysis of the surrounding rock mass in circular tunnel using a new numerical model based on generalized nonlinear unified strength theory. *Computers and Geotechnics*, 2023, vol. 154, Article number 105163. DOI: 10.1016/j.compgeo.2022.105163
16. Zakrevskiy K.E., Kundin A.S. *Features of geological 3D modeling of carbonate and fractured reservoirs*. Moscow, Belyy veter Publ., 2016. 404 p. (In Russ.)
17. Wang R., Deng X., Meng Y., Xia D. Application of ultrasonic-rebound method in fast prediction of rock strength. *Geotechnical and Geological Engineering*, 2020, vol. 38, pp. 5915–5924. DOI: 10.1007/s 10706-020-01402-6
18. Vakili A. An improved unified constitutive model for rock material and guidelines for its application in numerical modeling. *Computers and Geotechnics*, 2016, vol. 80, pp. 261–282. DOI: 10.1016/j.compgeo.2016.08.020
19. Redkin G.M. Mathematical modeling of fractures in a rock mass. *Izvestiya VUZOV. Severo-Kavkazskiy region. Tekhnicheskie nauki*, 2005, no. 4, pp. 79–82. (In Russ.)
20. Vlad S.V. On the numerical modeling of fractured rock masses under geotectonic loads. *Industrial and Civil Engineering*, 2014, no. 11, pp. 32–35. (In Russ.)
21. Olovyanny A.G. Mathematical modeling of deformation processes and failure in fractured rock mass. *Journal of Mining Institute*, 2010, vol. 185, pp. 95–98. (In Russ.)
22. Zhuravkov M.A. *Mathematical modeling of deformation processes in solid deformable media (on the example of problems of mechanics of rocks and massifs)*. Minsk, BGU Publ., 2002. 456 p. (In Russ.)
23. Aptukov V.N. Deformation criterion of destruction of salt rocks samples. *Fiziko-tekhicheskie problemy razrabotki poleznykh iskopaemykh*, 2016, no. 3, pp. 39–45. (In Russ.)
24. Konstantinova S.A., Aptukov V.N. *Some problems in the mechanics of deformation and fracture of salt rocks*. Novosibirsk, Nauka Publ., 2013. 191 p. (In Russ.)
25. Livinskiy I.S., Mitrofanov A.F., Makarov A.B. Complex geomechanical modeling: structure, geology, reasonable sufficiency. *Mining Journal*, 2017, no.8, pp. 51–55. (In Russ.) DOI: 10.17580/gzh.2017.08.09
26. Kachanov L.M. *Fundamentals of the theory of plasticity*. Moscow, Nauka Publ., 1969. 420 p. (In Russ.)
27. Basov K.A. *ANSYS for constructors*. Moscow, DMK Press Publ., 2009. 248 p. (In Russ.)
28. Gaynanov Sh.Kh. Tectonic stresses impact on rock mass structure and properties. *News of the Higher Institutions. Mining Journal*, 2021, no. 3, pp. 71–78. (In Russ.) DOI: 10.21440/0536-1028-2021-3-71-78

Information about the authors

Sharibzan Kh. Gaynanov, Cand. Sc., Associate Professor, Perm State National Research University, 15, Bukirev street, Perm, 614990, Russian Federation. gaynanov@inbox.ru; <http://orcid.org/0000-0002-2722-2725>

Valeriy N. Aptukov, Dr. Sc., Professor, Perm State National Research University, 15, Bukirev street, Perm, 614990, Russian Federation. aptukov@psu.ru; <http://orcid.org/0000-0001-8048-3804>

Valeriy V. Seredin, Dr. Sc., Professor, Perm State National Research University, 15, Bukirev street, Perm, 614990, Russian Federation. seredin@nedra.perm.ru; <http://orcid.org/0000-0002-9234-7831>

Received: 12.05.2023

Revised: 08.06.2023

Accepted: 10.01.2024

УДК 622.276
DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4141
Шифр специальности ВАК: 2.8.4

Моделирование и расчет характеристик притока к горизонтальной газовой скважине с насосно-компрессорной трубой в интервале фильтра

С.К. Сохошко✉

Тюменский индустриальный университет, Россия, г. Тюмень,

✉sohoshkosk@tyuiu.ru

Аннотация. *Актуальность* исследования обусловлена необходимостью изучения характеристик притока (режима фильтрации, профиля притока, скорости потока по стволу) к горизонтальным газовым и газоконденсатным скважинам при нахождении насосно-компрессорных труб на забое. Это позволяет назначать режимы работы скважинам, управлять процессом выноса воды и механических примесей с забоя, проводить освоение скважин и т. д. *Цель:* обосновать математическую модель работы перфорированной горизонтальной газовой скважины при нахождении башмака насосно-компрессорных труб в интервале перфорации, рассчитать характеристики притока газа к стволу, скорости потока в стволе и режимы фильтрации флюида в призабойной зоне скважины. *Объекты:* горизонтальные газовые и газоконденсатные скважины в анизотропных пластах, методика расчета притока газа к перфорированным стволам горизонтальных скважин, режимы притока газа и его потока по стволу при нахождении башмака насосно-компрессорных труб в интервале перфорации. *Методы:* моделирование притока газа к горизонтальным стволам с использованием функции точечного стока и функции Лейбензона; использование теории местных и гидравлических сопротивлений при моделировании развивающегося потока газа по стволу; определение режима притока газа к горизонтальному стволу с использованием значения числа Рейнольдса. *Результаты.* С использованием модели притока газа к перфорированному стволу горизонтальной (пологой) скважины произведен расчет для Бованенковского нефтегазоконденсатного месторождения и исследованы характеристики притока (скорость и режим фильтрации в призабойной зоне, скорость развивающегося потока по стволу) при различном положении башмака насосно-компрессорных труб в интервале перфорации скважины. Отмечено, что при перемещении насосно-компрессорных труб по интервалу перфорации режим притока газа к стволу скважины может меняться с линейного на нелинейный. Сделан вывод о том, что при длительном расположении насосно-компрессорных труб в интервале перфорации необходимо выбирать депрессию, обеспечивающую линейный режим притока газа к стволу горизонтальной газовой скважины.

Ключевые слова: горизонтальная газовая скважина, моделирование, насосно-компрессорная труба, режим фильтрации, скорость потока по стволу

Благодарности: Статья подготовлена при поддержке гранта Тюменского индустриального университета.

Для цитирования: Сохошко С.К. Моделирование и расчет характеристик притока к горизонтальной газовой скважине с насосно-компрессорной трубой в интервале фильтра // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 1. – С. 194–201. DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4141

UDC 622.276
DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4141

Modeling and designing the features of inflow to a horizontal gas borehole fitted with coiled tubing within the filtering interval

S.K. Sokhoshko✉

Tyumen Industrial University, Tyumen, Russian Federation

✉sohoshkosk@tyuiu.ru

Abstract. Relevance. The need to study the parameters of inflow (permeability rates, production inflow profile, flow rate along the horizontal wellbore) into horizontal gas and gas condensate wellbores, when tubing is at a downhole zone. This allows scheduling well production rates, managing removal of water and mechanical impurities from the bottom-hole, carrying out well stimulation and completion activities, etc. **Aim.** To substantiate a mathematical model of the perforated horizontal gas borehole when the tubing shoe is within the perforation interval, as well as to calculate gas inflow parameters, flow rate along the wellbore and fluid permeability rates at the bottomhole zone of the wellbore. **Object.** Horizontal gas and gas condensate boreholes in anisotropic formations, methods for calculating gas inflow into perforated strings of horizontal boreholes, gas inflow rates and flow rates along the wellbore when a tubing shoe is within the perforation interval. **Methods.** Modeling gas inflows into horizontal wellbores using a point source function, as well as the Leibenzon function; the use of the local and hydraulic resistances theory in simulation of developing gas flow along the wellbore; determining gas inflow rates into the horizontal wellbore using the Reynolds number value. **Results.** The authors have carried out design calculation for the Bovanenkovskoe oil and gas condensate field using the model of gas inflow into a perforated horizontal (sloping) wellbore and analyzed the inflow parameters (flow velocity and permeability rates at the bottomhole zone, developing flow velocity along the wellbore) at various tubing shoe positions within the wellbore perforation interval. It was observed that when the tubing moves along the perforation interval the gas inflow to the wellbore can change from linear to non-linear. The authors made a conclusion that whenever extended periods of tubing positioning within the perforation interval is required, it is essential to select a low-pressure area which ensures a linear rate of gas inflow into the wellbore of a horizontal gas well.

Keywords: horizontal gas borehole, modeling, tubing, filtration mode, flow rate along the wellbore

Acknowledgements: The paper was supported by the grant of Tyumen University.

For citation: Sokhoshko S.K. Modeling and designing the features of inflow to a horizontal gas borehole fitted with coiled tubing within the filtering interval. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 1, pp. 194–201. DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4141

Введение

В настоящее время на газовых месторождениях эксплуатируют все больше горизонтальных скважин. Эксплуатация таких скважин, при нахождении башмака насосно-компрессорных труб в интервале перфорации, представляет значительный интерес. Расположение насосно-компрессорных труб (НКТ), либо гибких насосно-компрессорных труб (ГНКТ) в интервале перфорации (фильтра) применяется, в частности, при обводнении скважин пластовыми водами на поздней стадии эксплуатации месторождений [1, 2]. Поэтому моделирование и расчет основных параметров работы горизонтальных скважин является актуальной задачей [2–14].

Моделированием работы горизонтальных скважин занимались многие исследователи [2, 8–10, 15–20]. Однако моделированию работы и расчету характеристик притока к горизонтальной и пологой газовой скважине с ГНКТ или НКТ в интервале фильтра посвящено крайне малое число работ [2, 11]. К характеристикам притока будем относить режим фильтрации флюида в призабойной зоне, профиль притока флюида вдоль ствола, скорость потока по стволу, распределение давления или депрессии вдоль ствола. Эти параметры необходимы для установления режимов эксплуатации горизонтальной скважины. Если скважина многозабойная или многоствольная с гидроразрывом или без него, то необходимо знание этих параметров вдоль каждого ствола. Здесь будет рассмотрена работа пологой газовой скважины в бесконечном анизотропном пласте с непроницаемыми кровлей и

подожвой на нестационарном режиме. ГНКТ (НКТ) спущена в интервал перфорации (рис. 1). Будут рассмотрены режимы фильтрации газа в призабойной зоне пологой скважины при перемещении ГНКТ в интервале перфорации и изменение скорости потока газа по стволу.

Спуск ГНКТ в интервал перфорации может быть осуществлен для выноса жидкости с забоя скважины либо для регулирования профиля притока. При этом могут изменяться профиль притока газа к пологому стволу, эпюра скоростей потока газа, распределение давления (депрессии) по стволу, закон притока газа к стволу в призабойной зоне скважины.

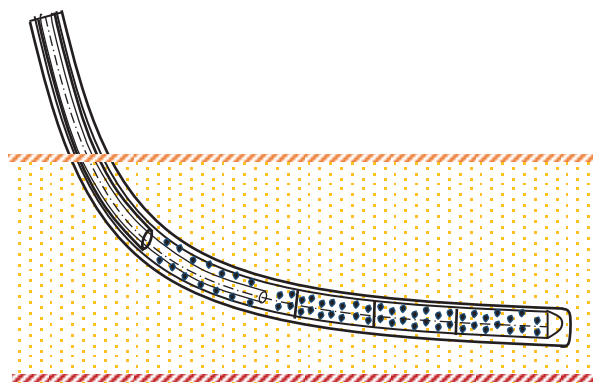


Рис. 1. ГНКТ в интервале перфорации пологой газовой скважины

Fig. 1. Coiled tubing in the perforation interval of a low-angle gas well

Известно [2], что для горизонтальных газовых скважин, в отличие от вертикальных, характерен линейный закон фильтрации газа. В то же время существуют факторы, которые приводят к наличию участков ствола с нелинейным законом фильтрации газа: участки пласта с увеличенной проницаемостью, участки с неравномерной кольматацией призабойной зоны, наличие ГНКТ в интервале ствола и др.

Закон фильтрации газа в призабойной зоне определяется значением числа Рейнольдса, б/р [3]:

$$Re = \frac{Vap}{\mu},$$

где V – скорость фильтрации, м/с; a – параметр, характеризующий пористую среду, м; ρ – плотность флюида, кг/м³; μ – вязкость флюида, Па·с.

Для линейного закона значение числа Рейнольдса должно быть меньше критического значения Re_k , которое можно определить, например, из работы [3].

Методика моделирования

Для расчета характеристик притока к горизонтальной (пологой) газовой скважине с ГНКТ в интервале перфорации будем считать, что закон фильтрации в призабойной зоне скважины линейный.

Пологая скважина расположена в бесконечном пласте толщиной h с непроницаемыми подошвой и кровлей (рис. 1). Начальное давление постоянно и равно начальному пластовому давлению.

Каждое отверстие в перфорированном пологом стволе скважины представим в виде точечного стока. У каждого отверстия ствола будет свое давление и, соответственно, депрессия на пласт. Выражение для депрессии (давления) для точечного стока в стволе нефтяной скважины получено в работе [4]:

$$\Delta P = \frac{Q\mu}{8\pi^{3/2}k\sqrt{\chi_z}t^{3/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4\chi t} - \frac{y^2}{4\chi t} - \frac{z^2}{4\chi_z t}\right),$$

где ΔP – депрессия, Па; Q – количество мгновенно отобранной жидкости из пласта в момент времени $t=t$, м³; μ – вязкость жидкости Па·с; k – проницаемость по горизонтали, м²; χ – коэффициент пьезопроводности по направлениям X и Y , м²/с; χ_z – коэффициент пьезопроводности по направлению Z , м²/с; t – время, с.

Выражение для депрессии в бесконечном газовом пласте с непроницаемыми верхней и нижней границами можно получить методом бесконечного отображения относительно кровли и подошвы пласта [5]. Далее, интегрируя полученное выражение по времени, получим для депрессии [6]:

$$\Delta P_i = \frac{q_i \mu}{8\pi^{3/2}k\sqrt{\chi_z}} \int_0^t \frac{1}{t^{3/2}} \cdot \sum_{n=-\infty}^{\infty} \left\{ \exp\left[-\frac{(x-x_i)^2}{4\chi t} - \frac{(z-z_i+2nh)^2}{4\chi_z t}\right] + \exp\left[-\frac{(x-x_i)^2}{4\chi t} - \frac{(z+z_i+2nh)^2}{4\chi_z t}\right] \right\} dt, \quad (1)$$

где ΔP_i – понижение давления в момент времени t в точке с координатами (x, z) в результате действия точечного стока с дебитом q_i в точке с координатами (x_i, z_i) , Па; n – число отображений.

Для расчета фильтрации газа следует от давления перейти к функции Лейбензона [4], которая учитывает зависимость плотности газа от давления.

Функцию Лейбензона F здесь принимаем в виде, кг·Па/м³:

$$F = \int_0^p \rho dp,$$

где ρ – плотность газа при давлении p , кг/м³.

В результате выражение (1) преобразуется для функции Лейбензона с учетом незначительного изменения давления в призабойной зоне:

$$\Delta F_i = \frac{m_i \mu}{8\pi^{3/2}k\sqrt{\chi_z}} \int_0^t \frac{1}{t^{3/2}} \cdot \sum_{n=-\infty}^{\infty} \left\{ \exp\left(-\frac{(x-x_i)^2}{4\chi t} - \frac{(z-z_i+2nh)^2}{4\chi_z t}\right) + \exp\left(-\frac{(x-x_i)^2}{4\chi t} - \frac{(z+z_i+2nh)^2}{4\chi_z t}\right) \right\} dt, \quad (2)$$

где $\Delta F_i = (F_{пл} - F_3)_i$, кг·Па/м³; $F_{пл}$, F_3 – функция Лейбензона для пластового и забойного давлений в i -ом отверстии, соответственно, кг·Па/м³; m_i – массовый дебит для i -го отверстия, кг/с.

По уравнению (2) можно определить функцию Лейбензона для i -го перфорационного отверстия, а затем от функции Лейбензона перейти к давлению в бесконечном пласте с непроницаемыми верхней и нижней границами. Для определения поля давления при работе всех отверстий необходимо воспользоваться принципом суперпозиции полей давлений (функций Лейбензона), создаваемых каждым отверстием [5]. В результате для отверстия с номером « j » получим [6]:

$$\Delta F_j = \sum_{i=1}^N \frac{m_i \mu}{8\pi^{3/2}k\sqrt{\chi_z}} \int_0^t \frac{1}{t^{3/2}} \cdot \sum_{n=-\infty}^{\infty} \left\{ \exp\left(-\frac{(x_j-x_i)^2}{4\chi t} - \frac{(z_j-z_i+2nh)^2}{4\chi_z t}\right) + \exp\left(-\frac{(x_j-x_i)^2}{4\chi t} - \frac{(z_j+z_i+2nh)^2}{4\chi_z t}\right) \right\} dt, \quad j=1 \div N, \quad (3)$$

где $\Delta F_j = (F_{пл} - F_3)_j$, кг·Па/м³; N – число перфорационных отверстий.

При поступлении газа из пласта в пологий ствол скважины скорость потока газа будет увеличиваться от конца ствола к началу. Если же на забое находится ГНКТ, то в стволе будет наблюдаться встречное течение газа, как это показано на рис. 2. Массовый расход каждого j -го отверстия обозначим m_j . Массовый расход газа на уровне j -го отверстия определится как сумма расходов предшествующих отверстий:

$$M_j = \sum_{i=1}^j m_i.$$

Между отверстиями в стволе потери давления определяются из выражения [7]:

$$P_n^2 e^{-bc} - P_k^2 = \frac{\lambda M^2 Z R T L}{F^2 D} \cdot \frac{1 - e^{-bc}}{b}, \quad (4)$$

где P_n – давление в начале пологого участка, Па; P_k – давление в конце пологого участка, Па; M – массовый расход газа, кг/с; λ – коэффициент гидравлического сопротивления, б/р; D – внутренний диаметр трубы, м; F – площадь поперечного сечения трубы, м²; Z – коэффициент сверхсжимаемости газа, б/р; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(кг·К); T – температура потока, К; b, c – коэффициенты, б/р [7].

При течении газа по трубе скорость потока газа постоянно увеличивается. Соответственно, может меняться и режим течения. Поэтому при расчете гидравлических сопротивлений λ между перфорационными отверстиями и на участках между интервалами перфорации их следует вычислять с учетом режима течения:

$$\lambda = \frac{A}{Re^m},$$

где Re – число Рейнольдса; $A=64, m=1$ для ламинарного режима; $A=0,025, m=-1/3$ для критического режима; $A=0,3164, m=0,25$ для турбулентного режима.

Ствол скважины перфорирован. Пластовый флюид, попадая через перфорационные отверстия в ствол, образует развивающийся поток.

В общем виде, исходя из уравнения (4), перепад давления на отдельных участках ствола скважины буде определяться следующим образом [6].

Для участка над отверстием с номером j :

$$P_{2j-2}^2 e^{-bc} - P_{2j-1}^2 = \frac{\lambda_{1j} (\sum_{i=1}^{j-1} m_i)^2 Z R T L_2}{F^2 D} \cdot \frac{1 - e^{-bc}}{b}, \quad (5)$$

где λ_{1j} – местное сопротивление над отверстием с номером j .

После отверстия с номером j :

$$P_{2j-1}^2 e^{-bc} - P_{2j}^2 = \frac{\lambda_{2j} (\sum_{i=1}^j m_i)^2 Z R T L_1}{F^2 D} \cdot \frac{1 - e^{-bc}}{b}, \quad (6)$$

где λ_{2j} – гидравлическое сопротивление после отверстия с номером j .

Для участка ствола с ГНКТ (НКТ) получаем такие же уравнения. Однако следует учесть направление движения газа по стволу и тот факт, что газ движется по «малому затрубью», или пространству между обсадной колонной и ГНКТ.

Уравнения (3), (5), (6) и аналогичные для участка с ГНКТ объединяются в систему уравнений и решаются совместно после задания начального распределения массовых дебитов отверстий. В результате решения системы уравнений методом итераций находятся массовые дебиты перфорационных отверстий m_j . Далее, зная m_j , рассчитываем неизвестные характеристики притока газа к горизонтальному стволу: объемные дебиты отверстий, изменение скорости потока по стволу, а зная гидравлические и местные сопротивления вдоль ствола, рассчитываем давление вдоль пологого ствола скважины P_j .

Для оценки скорости фильтрации газа в прискважинной зоне в районе каждого перфорационного отверстия примем, что интервал притока к каждому отверстию из пласта равен расстоянию между отверстиями L_j . Тогда скорость фильтрации в пласте в районе каждого j -го отверстия запишется в виде:

$$v_j = \frac{q_j}{2\pi m r_c L_j}.$$

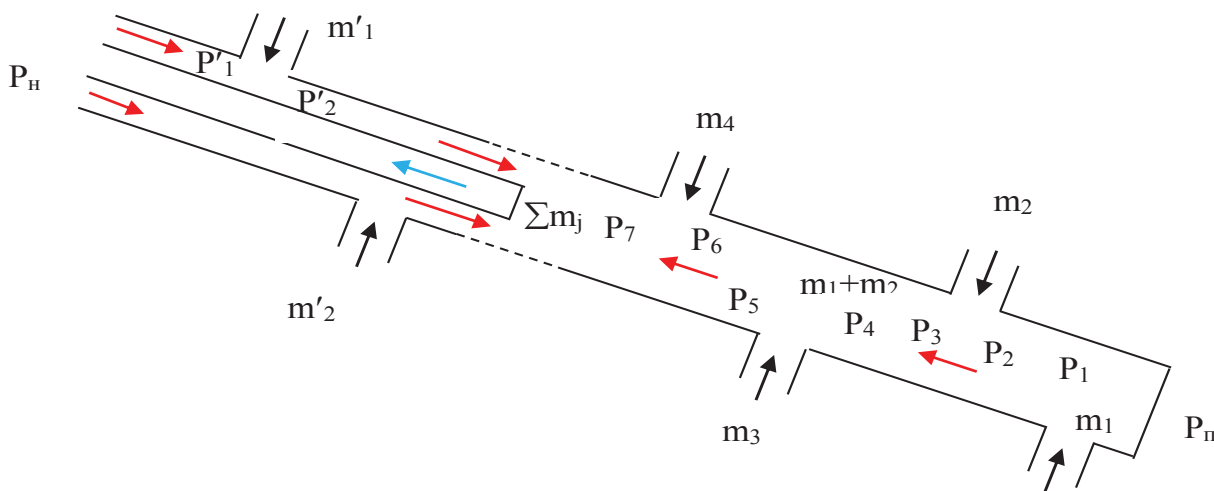


Рис. 2. Схема потока по стволу пологой газовой скважины с ГНКТ
 Fig. 2. Diagram of low-angle gas wellbore flow with coiled tubing

Зная скорость v_j , определяем характер закона фильтрации в районе j -го перфорационного отверстия.

Перемещая ГНКТ вдоль пологого участка ствола и решая систему уравнений, можно определять все интересующие величины: профиль притока, эпюру скоростей потока, изменение депрессии вдоль ствола, скорость фильтрации и режим фильтрации в призабойной зоне.

Для выноса воды с забоя скважины у башмака ГНКТ должна быть обеспечена скорость потока газа не меньше 4 м/с [1]. При расчете следует учитывать, что к части ствола скважины, заполненной жидкостью, приток газа из пласта происходит с меньшей интенсивностью, чем к части ствола, свободной от воды.

Результаты

Проведем расчеты на примере гипотетической пологой скважины Бованенковского НГКМ, пласты ТП₇₋₁₁. Все рассчитанные величины – в пластовых условиях.

Исходные усредненные данные:

- $h=40$ м, толщина пласта;
- $k_h=60 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2$, проницаемость по горизонтали;
- $k_v=2 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2$, проницаемость по вертикали;
- $\Delta P=0,2$ МПа, депрессия в начале ствола;
- $\alpha=81,5^\circ$, зенитный угол ствола;
- $L=182$ м, длина ствола по пласту;
- $N=10$, количество участков перфорации;
- $n=8$ отв/м, плотность перфорации;
- $P=15$ МПа, пластовое давление.

Предполагается, что три последних интервала перфорации заполнены пластовой водой. В данной задаче это моделируется уменьшением работающих перфорационных отверстий до двух на каждый погонный метр. На рис. 3 показано распределение скоростей фильтрации в призабойной зоне горизонтального ствола при расположении башмака НКТ выше первого интервала перфорации и наличии воды в трех последних интервалах перфорации. Красной линией показана критическая скорость фильтрации.

Как видно из рис. 3, скорость фильтрации практически вдоль всего ствола ниже критической и фильтрация газа происходит по линейному закону.

На рис. 4 показана эпюра скоростей потока по стволу скважины в пластовых условиях.

Как видно из рис. 4, скорость газа на уровне нахождения воды в стволе недостаточна для ее выноса. Вода может продолжать накапливаться в стволе, пока не произойдет самозадавливание скважины.

При перемещении НКТ диаметром 0,038 м на уровень воды в скважине картина изменится. Для обеспечения выноса воды с забоя необходимо добиться скорости потока газа у башмака НКТ не менее 4 м/с [1]. Для этого придется увеличить депрессию до 0,8 МПа. Профиль притока изображен на рис. 5.

Скорость фильтрации в призабойной зоне станет выше критической (красная линия), что говорит о нелинейном законе фильтрации в призабойной зоне.

Эпюра скорости потока по стволу изменится (рис. 6).

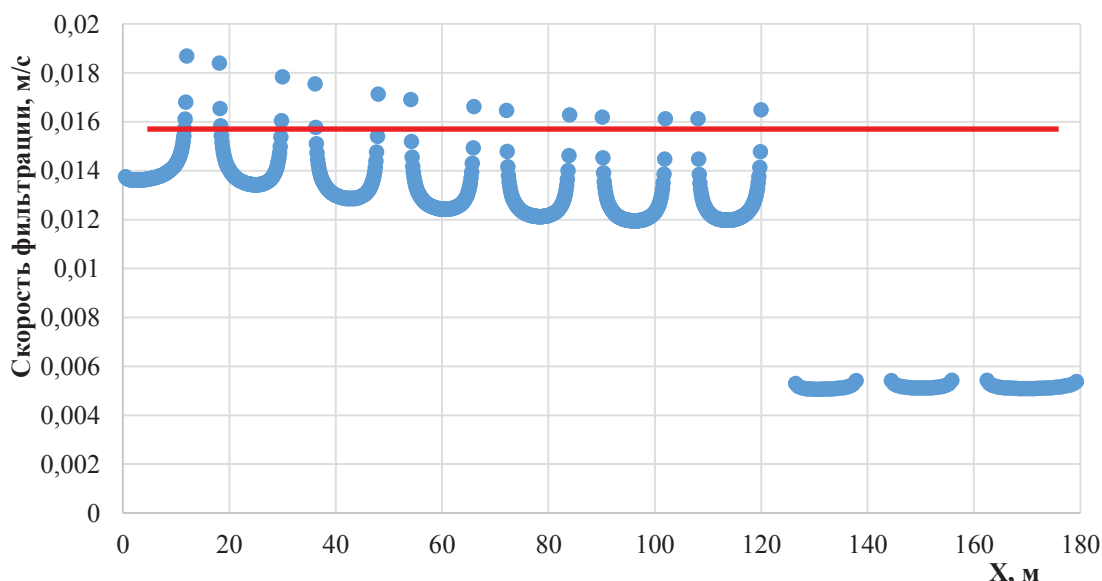


Рис. 3. Распределение скорости фильтрации вдоль горизонтального ствола скважины при расположении башмака НКТ выше первого интервала перфорации и наличии воды в трех последних интервалах перфорации

Fig. 3. Filtration rate distribution along a horizontal wellbore with the tubing shoe located above the first perforated interval and the presence of water in the last three perforated intervals

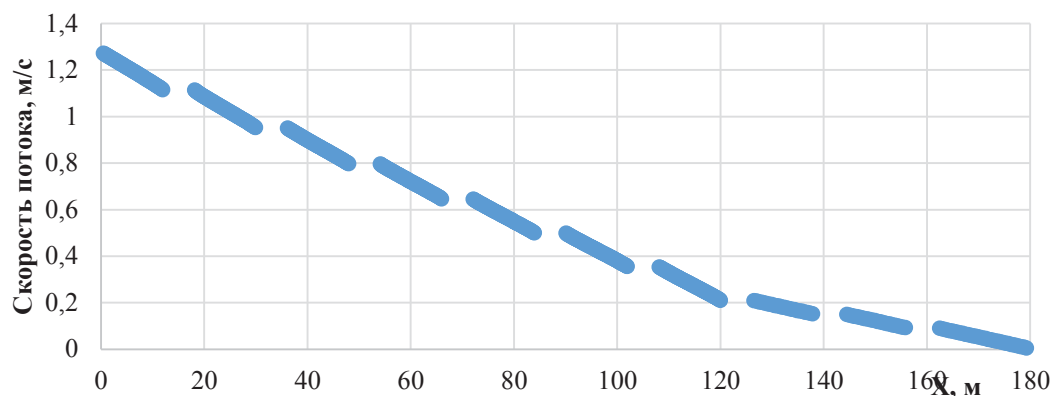


Рис. 4. Эюра скорости потока газа вдоль ствола при расположении башмака НКТ выше первого интервала перфорации и наличии воды в трех последних интервалах перфорации (пластовые условия)

Fig. 4. Curve of the gas flow rate along a wellbore with the tubing shoe located above the first perforated interval and the presence of water in the last three perforated intervals (reservoir conditions)

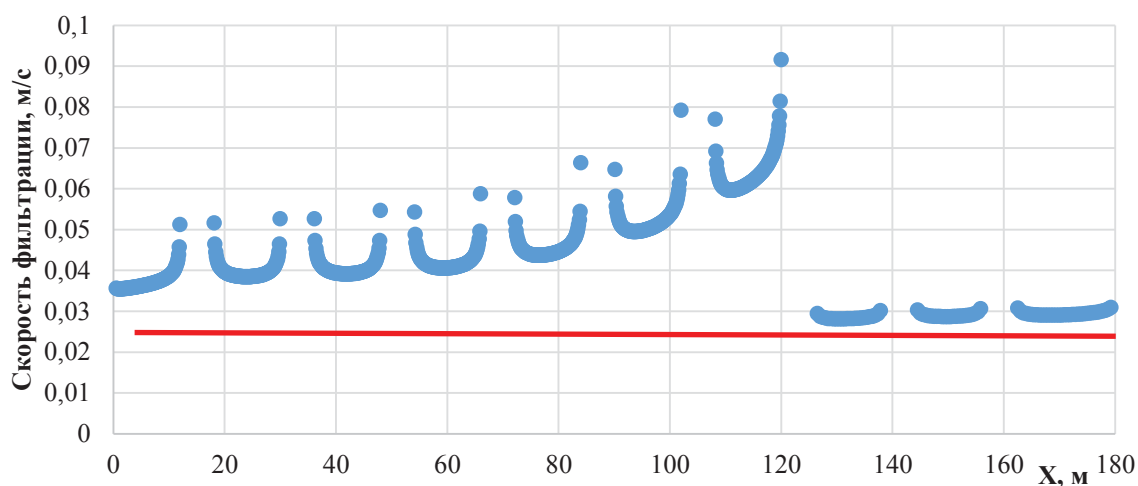


Рис. 5. Распределение скорости фильтрации вдоль горизонтального ствола скважины при расположении башмака НКТ диаметром 0,038 м на уровне воды в скважине

Fig. 5. Filtration rate distribution along a horizontal wellbore with a tubing shoe with a diameter of 0.038 m at the water level in a well

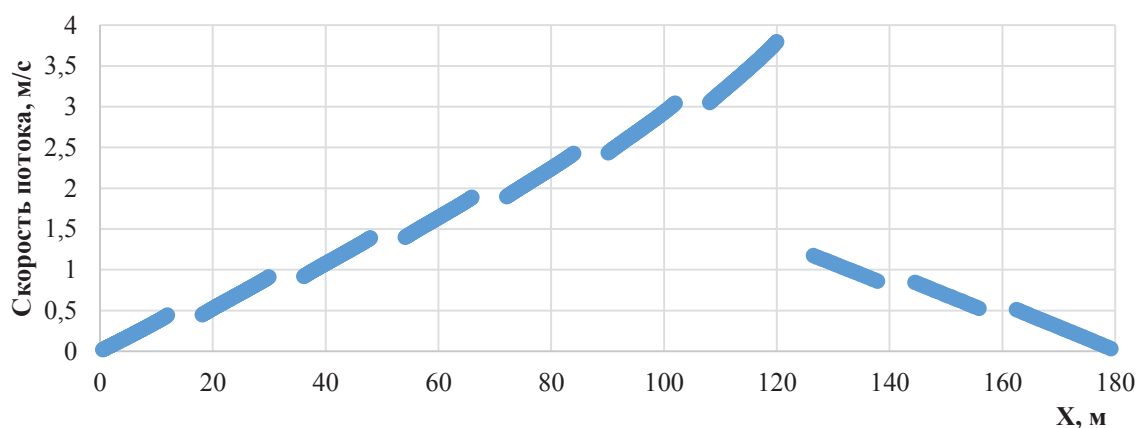


Рис. 6. Эюра скорости потока газа вдоль ствола при нахождении башмака НКТ диаметром 0,038 м на уровне воды в скважине (пластовые условия)

Fig. 6. Curve of the gas flow rate along a wellbore with a tubing shoe with a diameter of 0.038 m at the water level in a well (reservoir conditions)

Как видим, для обеспечения выноса воды с забоя горизонтальной газовой скважины одного перемещения НКТ диаметром 0,038 м на уровень воды в скважине недостаточно. Необходимо также увеличить депрессию до 0,8 МПа, т. к. нахождение НКТ в стволе создает дополнительные гидравлические сопротивления потоку газа. При расчетах применения НКТ диаметром 0,073 м депрессия увеличилась до 1,2 МПа, т. к. гидравлические сопротивления еще более возрастают.

Заключение

Разработанная методика расчета горизонтальной (пологой) газовой скважины с НКТ (ГНКТ) на забое позволяет определять все характеристики притока к горизонтальному стволу скважины с учетом развивающегося характера потока по стволу.

Модель притока газа к пологому стволу газовой скважины основана на использовании точечных стоков, с помощью которых моделируются перфорационные отверстия. Развивающийся поток газа по стволу рассчитывается с учетом местных и гидрав-

лических сопротивлений в стволе. Уравнения притока газа к стволу и течения газа в стволе решаются совместно. В результате решения системы уравнений определяются дебиты отверстий, а затем давление вдоль ствола и скорости потока газа вдоль ствола.

Вынос воды с забоя горизонтальных скважин возможен с периодическим спуском НКТ до уровня воды и установления необходимой депрессии. В обычном режиме работы фильтрация газа в призабойной зоне горизонтальной газовой скважины происходит преимущественно по линейному закону, а при нахождении НКТ в интервале фильтра с выносом воды с забоя – по нелинейному закону.

Постоянная эксплуатация горизонтальной скважины с нахождением НКТ в интервале фильтра нецелесообразна, т. к. режим фильтрации газа в призабойной зоне становится нелинейным, что вызывает дополнительные фильтрационные сопротивления течению газа в призабойной зоне скважины.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ли Дж., Никенс Г., Уэллс М. Эксплуатация обводняющихся газовых скважин: технологические решения по удалению жидкости из скважин / науч. ред. С.Г. Вольпин, И.В. Шулятиков. – М.: Премиум Инжиниринг, 2008. – 365 с.
2. Алиев З.С., Котлярова Е.М. Технология применения горизонтальных газовых скважин. – М.: Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина, 2015. – 156 с.
3. Щелкачев В.Н. Избранные труды. – М.: Недра, 1990. – Т. I–II. – 399 с.
4. Лейбензон Л.С. Собрание трудов: В 4 т. – М.: Изд-во АН СССР. – Т. 2. Подземная гидрогазодинамика. 1953. – 544 с.
5. Чарный И.А. Подземная гидрогазодинамика. – М.: ГГТИ, 1963. – 335 с.
6. Сохошко С.К. Развитие теории фильтрации к пологим и горизонтальным газовым и нефтяным скважинам и ее применение для решения прикладных задач: дис. ... д-ра техн. наук. – Тюмень, 2008. – 190 с.
7. Бобровский С.А., Щербаков С.Г., Гусейн-заде М.А. Движение газа в газопроводах с путевым отбором. – М.: Наука, 1972. – 385 с.
8. Babu K., Odeh A. Productivity of a horizontal well // SPE Reservoir Engineering. – 1989. – November. – P. 417–421.
9. Ozkan E., Raghavan R., Joshi S. Horizontal-well pressure analysis // SPE Formation Evaluation. – 1989. – P. 567–575.
10. Ouyang L.B., Arbabi S., Aziz K. General wellbore flow model for horizontal, vertical and slanted well completions // Proceedings of ATC&E of SPE. – 1998. – P. 124–133.
11. Joshi S.D. Horizontal well technology. – Oklahoma: PennWell Publ. Company, 1991. – 535 p.
12. Jelmert T., Vik S. Bilinear flow may occur in horizontal wells // Oil & gas journal: international petroleum news and technology. – 1995. – Vol. 93. – P. 57–61.
13. Kamkom R., Zhu D., Bond A. Predicting undulating-well performance // SPE Production & Operations. – 2009. – Vol. 24 (01). – P. 194–207.
14. De Jonge R.M., Tousis U.A.M. Liquid unloading of depleted gas wells in the North Sea and Continental Europe, using coiled tubing, jointed pipe velocity/insert strings, and microstrings // SPE/ICoTA Coiled Tubing and Well Intervention Conference and Exhibition. – OnePetro, 2007.
15. Luo W., Tang C., Feng Y. A semianalytical model for horizontal-well productivity with pressure drop along the wellbore. Society of Petroleum Engineers, 2018, October. DOI: 10.2118/189973-PA.
16. Jing Lu, Tiab D., Escobar F.H. Productivity equation for a horizontal well inside a closed-anisotropic box-shaped reservoir under pseudosteady-state conditions // ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences. – 2013. – Vol. 8. – № 6. – June. – P. 425–434.
17. Aliev Z.S., Marakov D.A., Adzynova F.A. Justification and selection of initial flow rates and depressions on the formation of horizontal wells design taking into account reservoir and filtration properties of the reservoir and the design of the horizontal section of the trunk // SOCAR Proceedings. – 2022. – № 2. – P. 23–27.
18. Aliev Z.S., Marakov D.A., Adzynova F.A. Features of control over the development of gas and gas condensate fields using horizontal wells // SOCAR Proceedings Special Issue. – 2022. – P. 138–143.
19. Simulation for a horizontal well with slotted screen and ICD completions based on the wellbore–annulus–transient seepage reservoir model / Wei Luo, Ruiquan Liao, Jing Wang Flow et al. // Journal of Engg. Research. – 2022. – Vol. 10. – December. – P. 303–330.
20. Drainage research of different tubing depth in the horizontal gas well based on laboratory experimental investigation and a new liquid-carrying model / X. Wang, W. Ma, W. Luo, R. Liao // Energies. – 2023. – № 16. – P. 1–20.

Информация об авторах

Сергей Константинович Сохошко, доктор технических наук, профессор кафедры разработки и эксплуатации нефтяных и газовых месторождений Тюменского индустриального университета, Россия, 625000, г. Тюмень, ул. Володарского, 38. sohoshkosk@tyuiu.ru

Поступила в редакцию: 28.03.2023

Поступила после рецензирования: 06.06.2023

Принята к публикации: 13.12.2023

REFERENCES

1. Lee D., Nickens G., Wells M. *Gas well deliquification. Solutions to Gas well liquid loading problems*. Moscow, Premium Inzhiniring Publ., 2008. 365 p. (In Russ.)
2. Aliev Z.S., Kotlyarova E.M. *Horizontal gas well application technology*. Moscow, Gubkin Russian State University of Oil and Gas Publ., 2015. 156 p. (In Russ.)
3. Shchelkachev V.N. *Selected works*. Moscow, Nedra Publ., 1990. Vol. I–II, 399 p. (In Russ.)
4. Leibenzon L.S. *Collection of works*. In 4 vol. Moscow, Academy of Sciences of the USSR Publ. house, Vol. 2. Underground fluid dynamics. 1953. 544 p. (In Russ.)
5. Charny I.A. *Underground fluid dynamics*. Moscow, GTTI Publ., 1963. 335 p. (In Russ.)
6. Sokhoshko S.K. *Further development of the theory of filtration for sloping and horizontal gas and oil wells and its use for solving applied problems*. Dr. Diss. Tyumen, 2008. 190 p. (In Russ.)
7. Bobrovsky S.A., Shcherbakov S.G., Gusein-zade M.A. *Gas movement in gas pipelines with line sampling*. Moscow, Nauka Publ., 1972. 335 p. (In Russ.)
8. Babu K., Odeh A. Productivity of a horizontal well. *SPE Reservoir Engineering*, 1989, November, pp. 417–421.
9. Ozkan E., Raghavan R., Joshi S. Horizontal-well pressure analysis. *SPE Formation Evaluation*, 1989, pp. 567–575.
10. Ouyang L.B., Arbabi S., Aziz K. General wellbore flow model for horizontal, vertical and slanted well completions. *Proceedings of ATC&E of SPE*, 1998, pp. 124–133.
11. Joshi S.D. *Horizontal wells technology*. Oklahoma: PennWell Publ. Company, 1991. 535 p.
12. Jelmert T., Vik S. Bilinear flow may occur in horizontal wells. *Oil & gas journal: international petroleum news and technology*, 1995, vol. 93, pp. 57–61.
13. Kamkom R., Zhu D., Bond A. Predicting undulating-well performance. *SPE Production & Operations*, 2009, vol. 24 (01), pp. 194–207.
14. De Jonge R.M., Tousis U.A.M. Liquid unloading of depleted gas wells in the North Sea and Continental Europe, using coiled tubing, jointed pipe velocity/insert strings, and microstrings. *SPE/ICoTA Coiled Tubing and Well Intervention Conference and Exhibition. OnePetro*, 2007.
15. Luo W., Tang C., Feng Y. A semianalytical model for horizontal-well productivity with pressure drop along the wellbore. *Society of Petroleum Engineers*, 2018, October. DOI: 10.2118/189973-PA.
16. Jing Lu, Tiab D., Escobar F.H. Productivity equation for a horizontal well inside a closed-anisotropic box-shaped reservoir under pseudosteady-state conditions. *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*, 2013, vol. 8, no. 6, June, pp. 425–434.
17. Aliev Z.S., Marakov D.A., Adzynova F.A. Justification and selection of initial flow rates and depressions on the formation of horizontal wells design taking into account reservoir and filtration properties of the reservoir and the design of the horizontal section of the trunk. *SOCAR Proceedings*, 2022, no. 2, pp. 23–27.
18. Aliev Z.S., Marakov D.A., Adzynova F.A. Features of control over the development of gas and gas condensate fields using horizontal wells. *SOCAR Proceedings Special Issue*, 2022, pp. 138–143.
19. Wei Luo, Ruiquan Liao, Jing Wang Flow. Simulation for a horizontal well with slotted screen and ICD completions based on the wellbore–annulus–transient seepage reservoir model. *Journal of Engg. Research*, 2022, vol. 10, December, pp. 303–330.
20. Wang X., Ma W., Luo W., Liao R. Drainage research of different tubing depth in the horizontal gas well based on laboratory experimental investigation and a new liquid-carrying model. *Energies*, 2023, no. 16, pp. 1–20.

Information about the authors

Sergey K. Sokhoshko, Dr. Sc., Professor, Tyumen Industrial University, 38, Volodarsky avenue, Tyumen, 625000, Russian Federation. sohoshkosk@tyuiu.ru; <http://orcid.org/0000-0001-6720-4743>

Received: 28.03.2023

Revised: 06.06.2023

Accepted: 13.12.2023

УДК 66.092-977

DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4364

Шифр специальности ВАК 2.6.13

Выбор численных методов решения систем обыкновенных дифференциальных уравнений для быстродействующей модели пиролиза углеводородного сырья

В.В. Козлов^{1,2✉}, И.М. Долганов¹, С.С. Слободин³

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г. Томск

² ООО «ННЕСТ», Россия, г. Томск

³ ООО «СИБУР-Кстово», Россия, г. Кстово

✉kozlovvv@tpu.ru

Аннотация. *Актуальность* исследования обусловлена необходимостью увеличения производства легких олефинов. Применение систем усовершенствованного управления технологическим процессом и оптимизации в реальном времени позволяет повысить эффективность пиролизных производств, но требует быстродействующей математической модели процесса. *Цель:* выбор метода численного решения систем обыкновенных дифференциальных уравнений, обеспечивающего наибольшее быстродействие при расчете реакционного змеевика печи пиролиза. Сокращение времени, затрачиваемого на расчет каждого сценария, позволит использовать предлагаемую модель для задач оптимизации технологического процесса в реальном времени. *Объект:* математическая модель пиролиза этана, методы численного решения систем обыкновенных дифференциальных уравнений. *Методы:* системный анализ, математическое моделирование. Для решения систем обыкновенных дифференциальных уравнений применялись различные численные методы в явном виде, отличающиеся способом выбора шага интегрирования. *Результаты.* Разработана и опробована стационарная модель пиролиза этановой фракции. На разработанной модели выполнено сравнение скорости расчета при использовании численных методов решения систем обыкновенных дифференциальных уравнений с фиксированным и с адаптивным шагом и показано, что использование адаптивного шага при интегрировании позволяет сократить время расчета более чем в 20 раз (с более чем 11 ч до 34 мин) при сохранении точности расчетов. Такие результаты связаны с различными скоростями реакций по профилю реакционного змеевика – в зонах высоких температур и высоких концентраций исходных веществ требуется сокращение шага интегрирования для получения требуемой точности, в то время как на участках, характеризующихся низкими скоростями реакций, допустимо увеличение шага и сокращение общего количества расчетных итераций.

Ключевые слова: пиролиз, углеводородное сырье, численные методы, решение систем обыкновенных дифференциальных уравнений, адаптивный шаг интегрирования

Благодарности: Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 21-79-00233.

Для цитирования: Козлов В.В., Долганов И.М., Слободин С.С. Выбор численных методов решения систем обыкновенных дифференциальных уравнений для быстродействующей модели пиролиза углеводородного сырья // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 1. – С. 202–211. DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4364

UDC 66.092-977

DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4364

Selection of numerical method for solving ordinary differential equation systems for a high-speed model of hydrocarbons steam cracking

V.V. Kozlov^{1,2✉}, I.M. Dolganov¹, S.S. Slobodin³

¹ National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation

² LLC «NIOST», Tomsk, Russian Federation

³ LLC «SIBUR-Kstovo», Kstovo, Russian Federation

✉kozlovvv@tpu.ru

Abstract. Relevance. The need to increase production of light olefins. The use of advanced process control systems and Real-Time Optimization makes it possible to increase the efficiency of steam cracking plants, but requires a high-speed mathematical model of the process. **Aim.** To select a method for numerical solution of systems of ordinary differential equations, which provides the highest speed when calculating the reaction coil of a steam cracking furnace. Reducing the time spent on calculating each scenario will allow the proposed model to be used for real-time process optimization tasks. **Object.** Mathematical model of ethane steam cracking, numerical methods for ordinary differential equations systems solution. **Methods.** System analysis, mathematical modeling. To solve the ordinary differential equations systems, various explicit numerical methods were used, differing in approach to integration step determination. **Results.** The authors have developed and tested a steady-state model of ethane steam cracking. The developed model was used to compare the calculation time required for solving ordinary differential equations systems using different numerical methods. It was demonstrated, that the use of an adaptive integration step reduces calculation time by more than 20 times (from more than 11 hours to 34 minutes) while maintaining the accuracy of calculations. This is due to different reaction rates through the length of the reaction coil – in areas of high temperatures and high concentrations of reagents, a reduction in the integration step is required to obtain the desired accuracy. And in low reaction rates areas an increase in the step and reduction in the total calculated iterations are acceptable.

Keywords: pyrolysis, hydrocarbon feedstock, numerical methods, ordinary differential equations solution, adaptive integration step

Acknowledgements: Study is supported by the Russian Scientific Foundation grant no. 21-79-00233.

For citation: Kozlov V.V., Dolganov I.M., Slobodin S.S. Selection of numerical method for solving ordinary differential equation systems for a high-speed model of hydrocarbons steam cracking. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 1, pp. 202–211. DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4364

Введение

Легкие олефины являются основным сырьем для глубоких переделов нефтехимической и химической промышленности. Продукты пиролиза углеводородов являются сырьем для производства пластиков, синтетических волокон, каучуков и др. [1] и товаров народного потребления и промышленного назначения. В связи с постоянно растущим спросом на легкие олефины для дальнейших переделов присутствует необходимость повышения эффективности пиролизных производств. Одним из способов оптимизации работы печей пиролиза является применение систем усовершенствованного управления технологическим процессом (СУУТП) и оптимизации в реальном времени (RTO – Real-Time Optimization). Для работы таких систем требуется модель процесса пиролиза, не только адекватно предсказывающая основные параметры технологического режима, но и способная также выполнять расчеты

оптимизационных сценариев за короткое время, что необходимо для компенсации возникающих возмущений процесса в реальном времени.

Проблематика моделирования и методы исследования

Одной из особенностей процесса пиролиза является одновременное протекание большого количества реакций (до 3288 реакций со 128 компонентами и 20 радикалами [2]). Такое количество реакций и вовлеченных в них компонентов накладывают ограничения на применяемые численные методы решения систем ОДУ, т. к. увеличивается общее количество решаемых уравнений. Для снижения количества расчетных компонентов прибегают к использованию псевдокомпонентов, объединяющих близкие по свойствам вещества [3, 4]. Отдельно стоит вопрос о выборе реакций, которые необходимо включать в решаемую систему для получе-

ния требуемой точности расчета, и об определении кинетических параметров используемых реакций.

Решение данной системы осложняется жесткостью системы ОДУ материального баланса, которая связана с большими различиями в кинетических параметрах различных реакций (молекулярных и радикальных), а также тем, что малые концентрации радикалов в потоке (порядка до 10^{-30} мольн. долей) вносят существенный вклад в скорости образования/исчезновения молекулярных веществ за счет высоких значений констант скоростей реакций, в которых участвуют радикалы [5].

Такие особенности решаемой системы приводят к необходимости интегрирования с минимальными шагами по длине (времени), что при использовании традиционных численных методов значительно увеличивает затраты машинного времени на расчет.

При этом чем выше концентрации исходных веществ и температура в реакционной области, тем выше скорости реакций и, соответственно, производные концентраций компонентов на каждом шаге. На участках высоких скоростей реакций требуется еще большее измельчение расчетной сетки.

Разработка модели пиролиза

Предметом исследования является математическая модель реакционного змеевика печи пиролиза, реализованная в виде программного кода на языке Python.

Разрабатываемая модель состоит из семи пользовательских модулей. Структура модели показана на рис. 1.

В модуле основных классов описаны методы расчета термодинамических свойств индивидуальных компонентов (теплоемкость по уравнению DIPPR 107 [6] и энтальпия интегрированием от энтальпии образования в стандартных условиях) и их смесей. На каждом шаге расчета изменяется состав реакционной смеси и, соответственно, плотность, и

объемный расход смеси. Для расчета термодинамических свойств потока на данном этапе используется уравнение состояния идеального газа. Результатом работы модуля основных классов являются рассчитанные термодинамические свойства чистых компонентов и затем многокомпонентного потока на каждом шаге интегрирования.

В модуле кинетики выполняется расчет скорости химических реакций и непосредственно решение реактора идеального вытеснения в стационарной постановке задачи ($\partial C_i / \partial t = 0$), проверяется материальный баланс реактора. Изменение концентраций реагирующих компонентов описывается следующим уравнением:

$$u \frac{\partial C_i}{\partial l} = \sum W_{ij},$$

где C_i – концентрация соответствующего i -го вещества, моль/м³; u – линейная скорость потока, м/с; ∂l – элементарная длина ячейки интегрирования, м; t – длина змеевика, м; W_i – скорость j -й реакции по i -му веществу, моль/(м³·с).

Скорость реакции определяется по закону действующих масс, константа скорости реакции – по уравнению Аррениуса. Обратные реакции учитываются как самостоятельные реакции.

$$W_j = k \cdot \prod C_i,$$

где C_i – концентрация i -го реагента, моль/м³; k – константа скорости реакции

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

где A – предэкспоненциальный множитель, с⁻¹ для одномолекулярных реакций или м³/(моль·с) для реакций с двумя реагентами; E_a – энергия активации, Дж/моль.

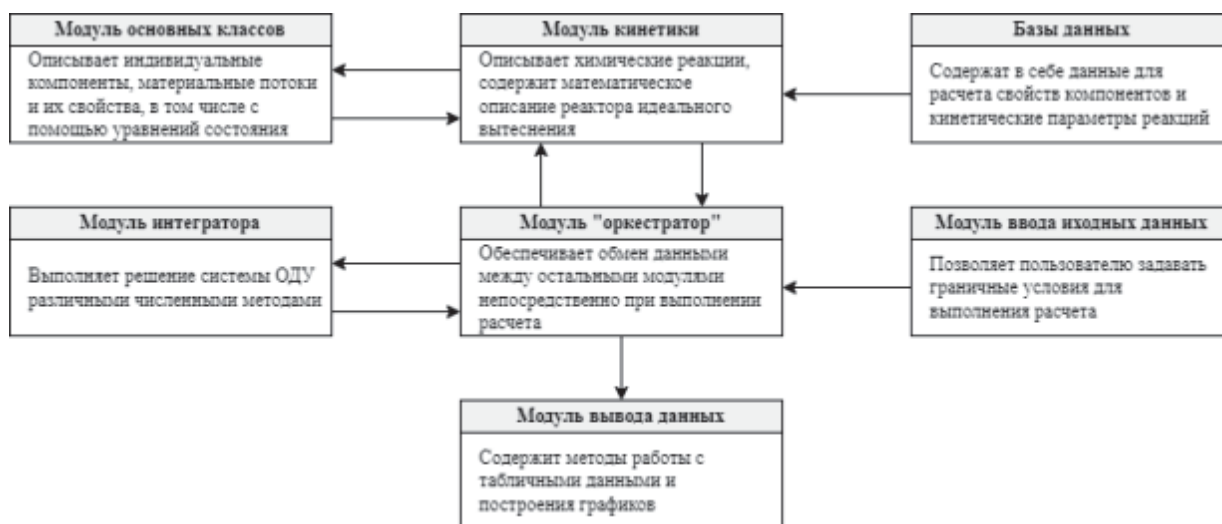


Рис. 1. Структура разрабатываемой модели

Fig. 1. Model structure

Тепловой баланс на каждом шаге рассчитывается по уравнению:

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{\sum -\Delta H_j \cdot W_j \cdot R}{P \cdot C_p},$$

где ΔH_j – тепловой эффект j -й реакции, Дж/моль; R – газовая постоянная, (м³·МПа)/(моль·К); P – давление, МПа; C_p – теплоемкость реакционной смеси, Дж/(моль·К)

При этом расчет теплообмена с дымовыми газами печи не реализован, однако доступно задание распределенной по длине змеевика тепловой нагрузки. Введение внешней тепловой нагрузки учитывается в расчете добавлением дополнительного слагаемого:

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{(\sum -\Delta H_j \cdot W_j + Q) \cdot R}{P \cdot C_p},$$

где Q – удельный тепловой поток к змеевику от дымовых газов, Дж/(с·м³).

Кинетическая модель процесса представлена в виде матриц предэкспонент и энергий активации, а также функций расчета скорости реакции и теплового эффекта, с помощью которых составляется матрица скоростей реакций и рассчитывается суммарный тепловой эффект. Представление кинетических параметров протекающих реакций в виде матрицы позволяет вести расчет скоростей и тепловых эффектов всех реакций одновременно.

При относительно больших шагах интегрирования (от 10⁻⁶ м, в зависимости от условий протекания реакций) расход вещества, рассчитанный с учетом параллельного протекания реакций, в которых в качестве реагентов участвуют одни и те же вещества, может оказаться больше, чем содержание данного вещества в потоке

$$\sum_j W_{ij} \cdot dv > F_i,$$

где dv – объем элементарной ячейки интегрирования, м³; F_i – мольный расход i -го компонента.

Такое поведение модели наблюдается в зонах высоких скоростей реакций, когда шаг интегрирования выбирается такой, что предположение о постоянной скорости реакций внутри на всем протяжении ячейки интегрирования не применимо. При использовании схемы интегрирования с постоянным шагом избежать таких ситуаций можно только выбором такого шага интегрирования, который будет обеспечивать решение системы на участке с самыми высокими скоростями реакции. При этом на менее нагруженных участках змеевика настолько малый шаг интегрирования может оказаться избыточным. Схемы интегрирования с адаптивным шагом позволяют регулировать шаг интегрирования по длине змеевика, в то числе с учетом описанного ограничения.

Результатом работы модуля кинетики являются рассчитанные скорость и тепловой эффект всех реакций, протекающих в модели при заданных начальных условиях.

Представленный набор уравнений численно решается на каждом шаге в модуле интегратора. В качестве граничных условий расчета используется следующий набор ограничений:

$$T(l_0) = T_0,$$

$$C_i(l_0) = C_{i0},$$

$$P(l) = \text{const} = P_0.$$

В интеграторе реализовано два метода решения ОДУ: явный метод Рунге–Кутты–Фельберга пятого порядка [7] и явный метод Рунге–Кутты–Мерсона пятого порядка с адаптивным шагом [8]. На первых этапах разработки модели использовался только метод со статичным шагом интегрирования. На простых кинетических схемах процесса (до 7–10 реакций) и для коротких змеевиков (до 2 м), на которых проводилась отладка модели, использование неизменного шага интегрирования не приводило к каким-либо проблемам при выполнении расчетов и проведении численных экспериментов. Однако с увеличением количества реакций в используемой кинетической модели и при переходе к параметрам змеевика, близким к промышленным аппаратам, время каждого расчета увеличилось до неприемлемых значений (8 и более часов). Такое поведение расчетной модели, несмотря на приемлемую точность расчета, значительно усложняет отладку модели, а также практически полностью исключает возможность использования разрабатываемой модели для решения задач в промышленности. Внедрение метода решения систем ОДУ с автоматическим подбором величины шага интегрирования позволило решить часть возникших проблем.

Реакционный змеевик разбивается на элементарные ячейки с длиной, равной шагу интегрирования, и на каждом последующем шаге находится решение материальных и тепловых балансов по формулам:

$$k_0 = h_0 \cdot f(x_i, y_i),$$

$$k_1 = h_0 \cdot f(x_i + 1/3 \cdot h_0, y_i + 1/3 \cdot k_0),$$

$$k_2 = h_0 \cdot f(x_i + 1/3 \cdot h_0, y_i + 1/6 \cdot k_0 + 1/6 \cdot k_1),$$

$$k_3 = h_0 \cdot f(x_i + 1/3 \cdot h_0, y_i + 1/8 \cdot k_0 + 3/8 \cdot k_2),$$

$$k_4 = h_0 \cdot f(x_i + h_0, y_i + 1/2 \cdot k_2 - 3/2 \cdot k_0 + 2 \cdot k_3),$$

$$y_{i+1} = y_i + \frac{k_0 + 4 \cdot k_3 + k_4}{6},$$

где y_i – значение искомой функции на в точке x_i ; y_{i+1} – значение функции в точке $x_i + h$; h – шаг интегрирования.

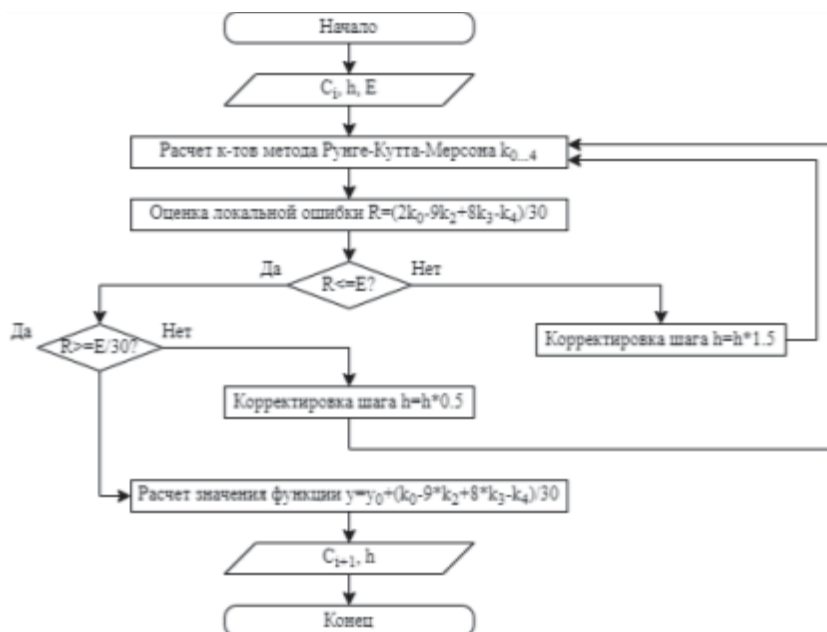


Рис. 2. Используемый алгоритм выбора шага интегрирования
Fig. 2. Step selection algorithm used

Для контроля точности на каждом шаге интегрирования вычисляется локальная ошибка округления по формуле:

$$R = (-2k_0 + 9k_2 - 8k_3 + k_4)/30.$$

Алгоритм выбора шага интегрирования на каждой итерации приведен на рис. 2. Алгоритм основан на методе Рунге–Кутты–Мерсона [8, 9] и упрощен в части расчета величины нового шага.

При этом на каждом шаге также проверяется материальный баланс ячейки и, если рассчитанное уменьшение количества какого-либо вещества оказывается меньше его содержания в потоке, шаг интегрирования дополнительно уменьшается. Увеличение шага при смягчении условий протекания реакций происходит за счет алгоритма выбора шага по оценке локальной ошибки округления – обычно ошибка на таких участках меньше, чем заданная нижняя граница.

Результатом работы модуля интегратора является набор новых граничных условий – состав реакционной смеси, температура потока, координата l после каждого шага.

Возможность подключения создаваемых пользователем баз данных компонентов и реакций поз-

воляет выполнять расчеты с использованием различных кинетических моделей.

Модули ввода и вывода данных служат для постановки пользователем расчетной задачи и просмотра результатов расчетов.

Описанная модель была опробована на одном наборе данных действующего производства пиролиза СИБУР-Кстово. Для опробования модели были взяты данные по режиму работы и составам сырья и пирогаза печи пиролиза F-01A за 31.03.2011 г. В расчетах использовалась упрощенная кинетическая модель пиролиза этана, состоящая из 56 реакций по [10]. Данная модель включает в себя основные реакции, свойственные для пиролиза легкого сырья – пропан-бутановой фракции – и применима для расчета печей, работающих на этановых режимах. Параметры некоторых реакций, используемых в модели, приведены в табл. 1. Значительное влияние на работу змеевика оказывает образование отложений кокса на стенках труб [11, 12], однако на данном этапе предлагаемые в [10] реакции коксообразования не учтены в общей схеме превращений для упрощения расчетов.

Таблица 1. Используемая кинетическая модель

Table 1. Kinetic model used

Реакция/Reaction	A	Ea	Реакция/Reaction	A	Ea
	[s ⁻¹] [ml/mol/s]	[kJ/mol]		[s ⁻¹] [ml/mol/s]	[kJ/mol]
C ₂ H ₆ →CH ₃ [*] +CH ₃ [*]	4,0·10 ¹⁶	365,84	C ₂ H ₄ +H [*] →C ₂ H ₃ [*] +H ₂	8,0·10 ¹¹	16,71
1-C ₄ H ₈ →C ₃ H ₅ [*] +CH ₃ [*]	8,0·10 ¹⁶	309,3	C ₂ H ₆ +H [*] →C ₂ H ₅ [*] +H ₂	1,0·10 ¹⁴	40,57
n-C ₄ H ₁₀ →C ₂ H ₅ [*] +C ₂ H ₅ [*]	1,5·10 ¹⁶	343,39	C ₂ H ₄ +CH ₃ [*] →C ₂ H ₃ [*] +CH ₄	1,0·10 ¹³	54,38
C ₂ H ₃ [*] +H [*] →C ₂ H ₄	1,0·10 ¹³	0	CH ₃ [*] +CH ₃ [*] →C ₂ H ₆	1,3·10 ¹³	0

При опробовании модели сравнивались расчетные значения выходов основных продуктов пиролиза этана. Использованные исходные данные и результаты расчетов приведены в табл. 2, 3.

Таблица 2. Исходные данные для верификации расчетной модели

Table 2. Initial data for model verification

Параметр Parameter	Значение Value
Расход сырья, кг/ч/Feed rate, kg/hr	8360
Состав сырья, мольн. Доли/Feed composition, mol. fract.	
Метан/Methane	0,0313
Этан/Ethane	0,945
Пропан/Propane	0,0019
Пропилен/Propylene	0,0001
Изобутан/i-Butane	0,0001
н-Бутан/n-Butane	0,0037
Бутен/Butene	0,0092
н-Пентан/Pentane	0,0008
Изопентан/i-Pentane	0,0062
Гексан/Hexane	0,0018
Расход пара, кг/ч/Dilution steam rate, kg/hr	3850
Давление, МПа/Pressure, MPa	0,518
Температура/Temperature, K	1124
Длина змеевика, мм/Coil length, mm	7700
Труба змеевика, мм×мм/Coil dimensions, mm×mm	90×6,5
Кол-во змеевиков, шт/Number of coils, pcs.	16

Таблица 3. Результаты опробования расчетной модели

Table 3. Model verification results

Состав продукта, мольн. доли Composition, mol. fract.	Факт Actual	Расчет Calculated	Отн. ошибка Rel error, %
Водород/Hydrogene	0,3750	0,3618	–3,5
Метан/Methane	0,0942	0,0573	–39,2
Этан/Ethane	0,1784	0,1775	–0,5
Этилен/Ethylene	0,3295	0,3756	14,0
Ацетилен/Acetylene	0,0041	0,0129	218,3
Пропан/Propane	0,0007	0,0012	67,5
Пропилен/Propylene	0,0065	0,0009	–86,8

В текущей версии расчетной модели средняя ошибка по основным компонентам реакционной смеси пиролиза этана: этилену и этану (выделены шрифтом в табл. 3), составляет 7,2 %. По другим компонентам наблюдаются значительные расхождения, связанные, в первую очередь, с несовершенством кинетической модели. Выбор реакций, включаемых в модель, а также кинетические параметры реакций определяют предсказывающую способность модели [4, 13–17]. Доработка используемой кинетической модели является основным фокусом будущей работы.

Экспериментальная часть исследования

Для изучения влияния шага интегрирования на результаты были выполнены расчеты с различными настройками шага интегрирования.

- Расчет 1 – фиксированный шаг 10^{-5} м;
- Расчет 2 – адаптивный шаг.

Расчеты выполнялись на тех же исходных данных, на которых проверялась адекватность модели.

На рис. 3 приведен профиль концентраций для расчета 1.

Разницы в профилях концентраций между результатами, полученными с применением фиксированного и адаптивного шага, нет. В этом можно также убедиться сравнив профили концентраций одного из компонентов, полученные в двух расчетах, – например, этилена – на одном графике (рис. 4).

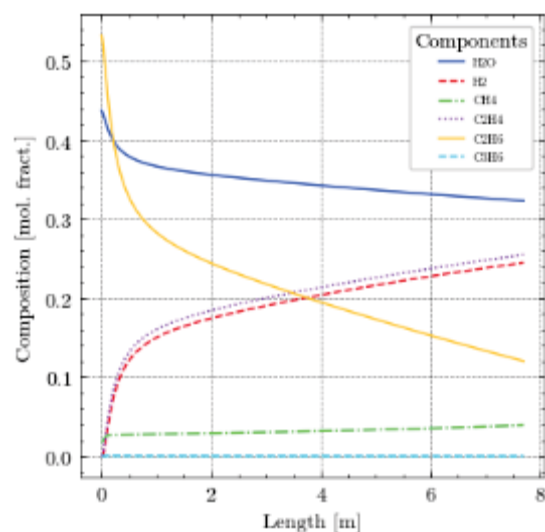


Рис. 3. Профили концентраций – Расчет 1
Fig. 3. Concentrations profiles – Case 1

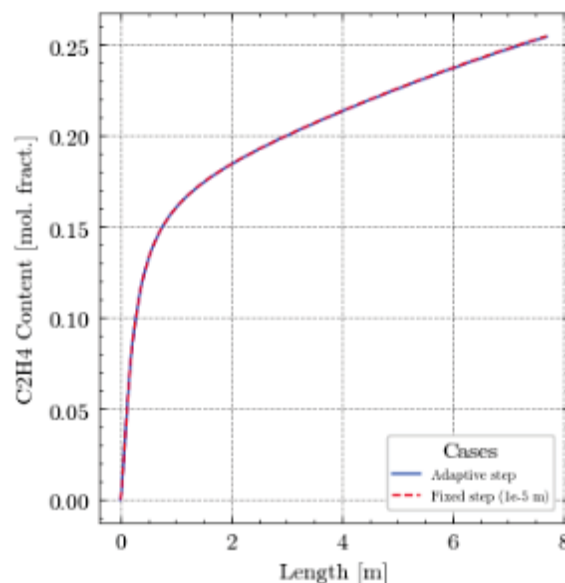


Рис. 4. Сравнение результатов расчетов – Профиль концентраций этилена – Расчеты 1 и 2
Fig. 4. Results comparison – Ethylene concentrations profile – Cases 1 and 2

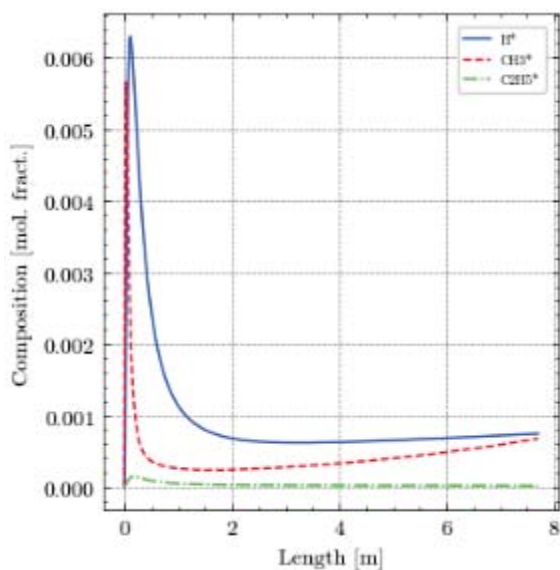


Рис. 5. Профили концентраций некоторых радикалов – Расчет 2

Fig. 5. Selected radical species concentrations profiles – Case 2

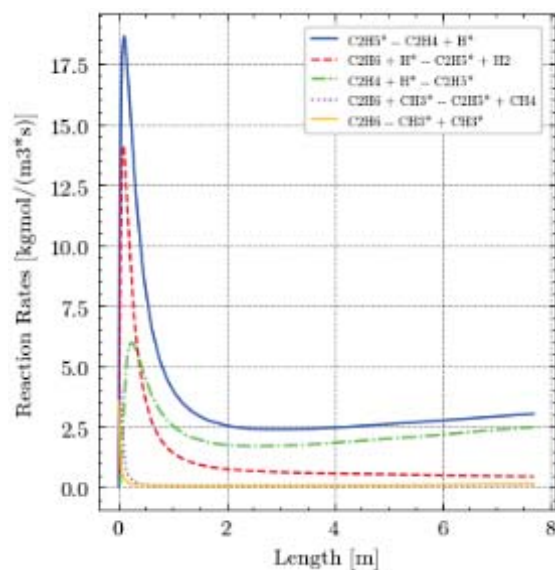


Рис. 6. Профили некоторых скоростей реакций – Расчет 2

Fig. 6. Selected reactions rates profiles – Case 2

При этом форма профилей концентраций компонентов соответствует общепринятому представлению о кинетике процесса пиролиза. Это хорошо видно на примере профилей концентраций радикальных компонентов (рис. 5) – явно прослеживаются зоны инициации реакций, продолжения реакций и обрыва цепи реакций.

Однако машинное время, затраченное на выполнение двух расчетов на одной и той же рабочей станции, различается радикально: 11 ч 32 мин 19,1 с для Расчета 1 против 33 мин 49,1 с для Расчета 2. Соответственно число выполненных итераций составляет 770 тыс. для Расчета 1 и 36,2 тыс. для Расчета 2.

На рис. 7 приведены профили локальной ошибки округления для двух расчетов.

В данном случае максимально допустимым значением ошибки округления было принято 10^{-11} [18]. Видно, что для некоторых участков расчеты выполняются с точностью округления по нижней границе допустимого диапазона, что связано с необходимостью проверки материального баланса – при допустимом значении оценки локальной ошибки округления шаг интегрирования может быть таким, что материальный баланс в ячейке сохраняться не будет (например, расход компонента в реакции будет превышать его количество в ячейке).

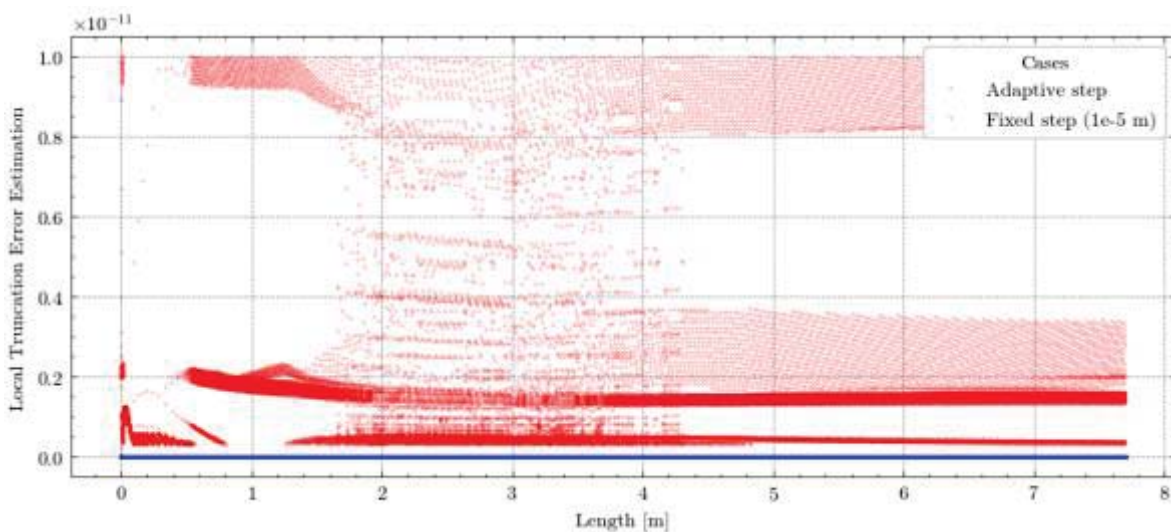


Рис. 7. Сравнение результатов расчетов – Ошибка округления – Расчеты 1 и 2

Fig. 7. Results comparison – Local truncation error – Cases 1 and 2

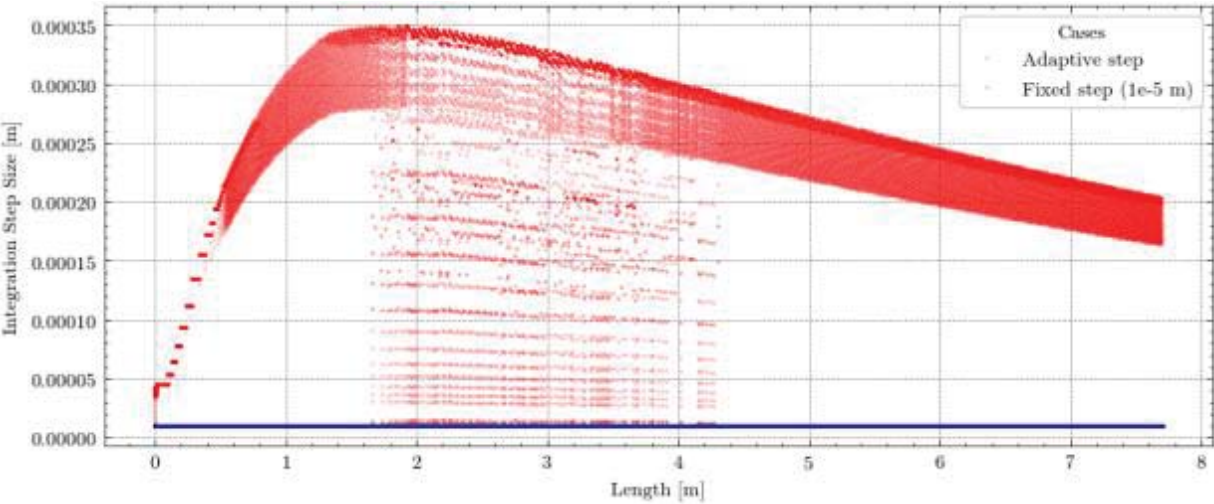


Рис. 8. Сравнение результатов расчетов – Шаг интегрирования – Расчеты 1 и 2
Fig. 8. Results comparison – Step size – Cases 1 and 2

Такое поведение связано с особенностями метода [8] оценки ошибки округления, который не гарантирует достаточно малый шаг для успешного решения системы ОДУ изменения концентраций компонентов. В таких случаях после проверки материального баланса ячейки, если расчетное уменьшение количества вещества превышает его содержание в потоке, шаг интегрирования дополнительно уменьшается.

Однако в некоторых частях змеевика допустимо выполнять расчеты с максимальной ошибкой округления, что позволяет увеличить шаг интегрирования. Так, для Расчета 2 среднее значение оценки локальной ошибки округления составляет $0,52 \cdot 10^{-11}$ и 12 % итераций выполнены с ошибкой округления, превышающей среднее значение. При этом все итерации выполнены с ошибкой округления большей, чем при Расчете 1, в котором алгоритм не имеет возможности управлять точностью вычислений, что говорит об избыточной точности расчета на некоторых участках змеевика.

На рис. 8 приведены профили размера шага интегрирования для двух расчетов. Пульсации величины шага для Расчета 2 связаны с описанным выше несовершенством метода оценки локальной ошибки округления.

На рис. 6 приведены профили некоторых скоростей реакций для Расчета 2. Явно видно, что алгоритм выбора шага интегрирования допускает увеличение шага на тех участках змеевика, которые характеризуются пониженными скоростями реакций.

При этом из рис. 8 также видно, что минимальный шаг, который выбирает алгоритм, на некоторых участках составляет порядка $2 \cdot 10^{-5}$ м, что не позволяет сократить время расчета при использовании фиксированного шага простым увеличением шага интегрирования. Так, расчет данной задачи с

шагом интегрирования 10^{-4} м не позволяет свести материальный баланс расчетной ячейки уже после 0,3 м змеевика.

Выводы

Таким образом, была разработана математическая модель реакционного змеевика пиролиза, показывающая удовлетворительные результаты при сравнении с данными фактического пробега (до 11 % по основным компонентам). Для повышения точности расчетов и возможности применения модели для оптимизации работы оборудования необходима доработка кинетической модели, реализация расчета потерь давления по змеевику и теплообмена с дымовыми газами.

Таблица 4. Сравнение расчетов
Table 4. Results comparison

Параметр Parameter	Расчет 1 Case 1	Расчет 2 Case 2	Различие Difference, %
Кол-во итераций Number of iterations	770000	36214	–95,3
Время расчета Calculation time	11 ч 32 мин 19,1 с	33 мин 49,1 с	–95,1
Состав продуктов (с учетом воды), мольн. доли Products composition (wet), mol. fract.			
Вода/Water	0,3228	0,3228	0,00
Водород/Hydrogene	0,2447	0,2450	0,15
Метан/Methane	0,0391	0,0388	–0,92
Этан/Ethane	0,1203	0,1202	–0,03
Этилен/Ethylene	0,2547	0,2543	–0,13
Ацетилен/Acetylene	0,0088	0,0088	–0,31
Пропан/Propane	0,0008	0,0008	–0,05
Пропилен/Propylene	0,0006	0,0006	0,88

В работе показано, что использование численных методов решения систем ОДУ при расчетах реакционного змеевика печи пиролиза позволяет значи-

тельно сократить затраты машинного времени на расчет при сохранении удовлетворительной точности. Например, при расчете упрощенной схемы пиролиза этана применение адаптивного шага интегрирования позволяет сократить количество расчетных итераций более чем в 21 раз и затрачиваемое на расчет время – в 20 раз. При этом различие по основным компонентам в результатах двух расчетов составляет в среднем 0,31 %. (табл. 4). Сокращение времени расчета достигается за счет увеличения шага интегрирования на тех участках змеевика, для которых характерны пониженные скорости реакций.

Таким образом, для решения промышленных задач, для которых требуется частое (например, 1

раз в 4 часа) обновление результатов расчетов, целесообразно использовать методы интегрирования с адаптивным шагом.

Дальнейшее ускорение расчетов возможно за счет реализации пятишагового неявного метода Гира для решения системы дифференциальных уравнений, который характеризуется высокой стабильностью и точностью при решении жестких систем ОДУ [19, 20].

По представленной модели в дальнейшем планируется вести работы в области доработки солвера с целью увеличения стабильности и скорости расчета, а также учета гидравлических потерь и теплообмена с дымовыми газами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A review on the production of light olefins using steam cracking of hydrocarbons / Z. Gholami, F. Gholami, Z. Tisler, M. Vakili // *Energies*. – 2021. – Vol. 14 – № 23 – P. 8190.
2. Equation based SPYRO® model and solver for the simulation of the steam cracking process / M.W. van Goethem, F.I. Kleindorst, C. van Leeuwen, N. van Velzen // 10th European Symposium on Computer Aided Engineering. – Florence, 2000 – P. 589–594.
3. Pyrolysis of naphta feedstocks: automatic generation of detailed kinetics and lumping procedures / M. Dente, R. Eliseo, G. Bozzano, S. Pierucci, F.I. Kleindorst, M.W.M. van Goethem // 20th European Symposium on Computer Aided Process Engineering. – Barcelona, 2010 – P. 823–828.
4. Khasanov R.G., Murtazin F.R. Prediction of yields of lower olefins during pyrolysis of hydrocarbon feedstock // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. – 2020. – Vol. 56. – P. 341–346.
5. Dente M., Ranzi E., Goossens A.G. Detailed prediction of olefin yields from hydrocarbon pyrolysis through a fundamental simulation model (SPYRO®) // *Computers & Chemical Engineering*. – 1979. – Vol. 3. – P. 61–75.
6. Aly F.A., Lee L.L. Self-consistent equations for calculating the ideal gas heat capacity, enthalpy, and entropy // *Fluid Phase Equilibria*. – 1981. – Vol. 6. – P. 169–179.
7. Fehlberg E. Low-order classical Runge–Kutta formulas with stepsize control and their application to some heat transfer problems. – Marshall: NASA Technical Report NASA TR R-315, 1969. – 41 p.
8. Butcher J.C., Johnston P.B. Estimating local truncation errors for Runge–Kutta methods // *Journal of Computational and Applied Mathematics*. – 1993. – Vol. 45. – P. 203–212.
9. Langtangen H.P. Truncation error analysis. – Oslo: University of Oslo, 2013. – 41 p.
10. Cowperthwaite E.V. Mathematical model for ethane pyrolysis in an industrial furnace. – Kingston: Queen's University, 2014. – 177 p.
11. Нестационарное моделирование пиролиза бензиновой фракции / А.А. Бунаев, И.М. Долганов, И.О. Долганова, Е.М. Юрьев // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2023. – Т. 334. – № 3. – С. 73–88.
12. Dolganov I., Bunaev A., Dolganova I. Unsteady-state mathematical modeling of hydrocarbon feedstock pyrolysis // *Processes* – 2020. – Vol. 8 – № 11 – P. 1394.
13. Thermal cracking of ethane and ethane-propane mixtures / G.F. Froment, B.O. van de Steene, P.S. van Damme, S. Narayanan, A.G. Goossens // *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*. – 1976. – Vol. 15. – P. 495–504.
14. Van Geem K. Single event microkinetic model. – Ghent: Universiteit Gent, 2006. – 348 p.
15. Kinetic modelling of pyrolysis processes in gas and condensed phase / M. Dente, J. Bozzano, T. Faravelli, A. Maroungiu, S. Pierucci, E. Ranzi // *Advances in Chemical Engineering*. – 2007. – Vol. 32. – P. 51–166.
16. Equation based SPYRO® model and optimiser for the modelling of the steam cracking proces / M M. van Goethem, M. Dente, N. van Velzen, E. Ranzi // *Escape-12 Supplementary Proceedings*. – Hague, 2002 – P. C23.
17. Empirical modeling of normal/cyclo-alkanes pyrolysis to produce light olefins / X. Hou, B. Chen, Z. Ma, J. Zhang, Y. Ning, D. Zhang, L. Zhao // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. – 2022. – Vol. 42. – P. 389–398.
18. Chai A. Error estimate of a fourth-order Runge-Kutta method with only one initial derivative evaluation // *Spring Joint Computer Conference*. – Atlantic City, 1968. – P. 467–471.
19. Gear W.C. The simultaneous numerical solution of differential-algebraic equations // *IEEE Transactions on Circuit Theory*. – 1971. – Vol. 18. – P. 89–95.
20. Fehlberg E. Classical fifth-, sixth-, seventh-, and eight-order Runge–Kutta formulas with stepsize control. – Huntsville: Nasa Technical Report NASA TR R-287, 1968. – 82 p.

Информация об авторах

Владимир Валерьевич Козлов, аспирант отделения химической инженерии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30; ведущий специалист Центра Моделирование ООО «НИОСТ», Россия, 634022, г. Томск, Кузовлевский тракт, 2, стр. 270. kozlovvv@tpu.ru; <http://orcid.org/0009-0000-6979-5153>

Игорь Михайлович Долганов, кандидат технических наук, доцент отделения химической инженерии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехниче-

ского университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. dolganovim@tpu.ru; <http://orcid.org/0000-0002-9848-4933>

Степан Сергеевич Слободин, менеджер по технологии и развитию Службы Главного технолога ООО «СИБУР-Кстово», Россия, 607650, г. Кстово, проезд 4-й, 2. slobodinss@sk.sibur.ru

Поступила в редакцию: 28.08.2023

Поступила после рецензирования: 27.09.2023

Принята к публикации: 20.12.2023

References

1. Gholami Z., Gholami F., Tisler Z., Vakili M. A review on the production of light olefins using steam cracking of hydrocarbons. *Energies*, 2021, vol. 14, no. 23, pp. 8190.
2. Van Goethem M.W.M., Kleindorst F.I., Van Leeuwen C., Van Velzen N. Equation based SPYRO® model and solver for the simulation of the steam cracking process. *10th European Symposium on Computer Aided Engineering*. Florence, 2000. pp. 589–594.
3. Dente M., Eliseo R., Bozzano G., Pierucci S., Kleindorst F.I., Van Goethem M.W.M. Pyrolysis of naphta feedstocks: automatic generation of detailed kinetics and lumping procedures. *20th European Symposium on Computer Aided Process Engineering*. Barcelona, 2010. pp. 823–828.
4. Khasanov R.G., Murtazin F.R. Prediction of yields of lower olefins during pyrolysis of hydrocarbon feedstock. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2020, vol. 56, pp. 341–346.
5. Dente M., Ranzi E., Goossens A.G. Detailed prediction of olefin yields from hydrocarbon pyrolysis through a fundamental simulation model (SPYRO®). *Computers & Chemical Engineering*, 1979, vol. 3, pp. 61–75.
6. Aly F.A., Lee L.L. Self-consistent equations for calculating the ideal gas heat capacity, enthalpy, and entropy. *Fluid Phase Equilibria*, 1981, vol. 6, pp. 169–179.
7. Fehlberg E. *Low-order classical Runge–Kutta formulas with stepsize control and their application to some heat transfer problems*. Marshall, NASA Technical Report NASA TR R-315, 1969. 41 p.
8. Butcher J.C., Johnston P.B. Estimating local truncation errors for Runge–Kutta methods. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 1993, vol. 45, pp. 203–212.
9. Langtangen H.P. *Truncation error analysis*. Oslo, Iniversity of Oslo, 2013. 41 p.
10. Cowperthwaite E.V. *Mathematical model for ethane pyrolysis in an industrial furnace*. Kingston, Queen's University, 2014. 177 p.
11. Bunaev A.A., Dolganov I.M., Dolganova I.O., Yuriev E.M. Unsteady-state modeling of gasoline fraction. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2023, vol. 334, no. 3, p. 73–88. (In Russ.)
12. Dolganov I., Bunaev A., Dolganova I. Unsteady-state mathematical modeling of hydrocarbon feedstock pyrolysis. *Processes*, 2020, vol. 8, no. 11, pp. 1394
13. Froment G.F., Van de Steene B.O., Van Damme P.S., Narayanan S., Goossens A.G. Thermal cracking of ethane and ethane-propane mixtures. *Industrial & engineering chemistry process desing and development*, 1976, vol. 15, pp. 495–504.
14. Van Geem K. *Single event microkinetic model*. Ghent, Universiteit Gent, 2006. 348 pp.
15. Dente M., Bozzano G., Faravelli T., Maroungiu A., Pierucci S., Ranzi E. Kinetic modelling of pyrolysis processes in gas and condensed phase. *Advances in Chemical Engineering*, 2007, vol. 32, pp. 51–166.
16. Van Goethem M., Dente M., Van Velzen N., Ranzi E. Equation based SPYRO® model and optimiser for the modelling of the steam cracking process. *Escape-12 Supplementary Proceedings*. Hague, 2002. pp. C23.
17. Hou X., Chen B., Ma Z., Zhang J., Ning Y., Zhang D., Zhao L. Empirical modeling of normal/cyclo-alkanes pyrolysis to produce light olefins. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2022, vol. 42, pp. 389–398.
18. Chai A. Error estimate of a fourth-order Runge-Kutta method with only one initial derivative evaluation. *Spring Joint Computer Conference*. Atlanta City, 1968. pp. 467–471.
19. Gear W.C. The simultaneous numerical solution of differential-algebraic equations. *IEEE Transactions on Circuit Theory*, 1971, vol. 18, pp. 89–95.
20. Fehlberg E. *Classical fifth-, sixth-, seventh-, and eight-order Runge–Kutta formulas with stepsize control*. Marshall, Nasa Technical Report NASA TR R-287, 1968. 82 p.

Information about the authors

Vladimir V. Kozlov, Postgraduate Student, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation; Lead Engineer, LLC «NIOST», 270/2, Kuzovlevsky trakt, Tomsk, 634022, Russian Federation. kozlovvv@tpu.ru; <http://orcid.org/0009-0000-6979-5153>

Igor M. Dolganov, Cand. Sc., Associate Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. dolganovim@tpu.ru; <http://orcid.org/0000-0002-9848-4933>

Stepan S. Slobodin, Process and Technology Innovations Manager, LLC «SIBUR-Kstovo», 2, lane 4-th, Kstovo, 607650, Russian Federation. slobodinss@sk.sibur.ru

Received: 28.08.2023

Revised: 27.09.2023

Accepted: 20.12.2023

УДК 528.441.21:502.51(571.16)
DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4429
Шифр специальности ВАК: 1.6.6, 1.6.15

Границы водных объектов и их водоохранных зон на заболоченных территориях (на примере реки Иксы, Томская область, Российская Федерация)

Л.Н. Чилингер, Н.В. Гатина✉, Е.Ю. Пасечник

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г. Томск

✉nvg10@tpu.ru

Аннотация. Актуальность. В настоящее время существует ряд противоречий в определении границ водных объектов, а также специальных зон их охраны и использования, поскольку имеется крайняя необходимость в корректной установке таких зон. Кроме того, законодательно не закреплены расчетные вероятности для оценки положения береговых линий. В связи с этим в статье выполнен анализ достоверности определения границ береговых линий и водоохранных зон рек на заболоченных территориях, где наиболее часто возникают проблемы неточного определения границ. **Цель:** сравнительный анализ различных способов оценки положения береговой линии и границ водоохранной зоны реки с сильно заболоченным водосбором. **Методы:** статистические и картографические методы, дешифрирование космо- и аэрофотоснимков. **Результаты и выводы.** Проведен анализ многолетних данных режимных гидрометеорологических наблюдений (1933–2007 гг.), материалов полевых обследований и дешифрирования данных дистанционного зондирования Земли участка р. Иксы у с. Плотниково. Показано, что для этой реки наиболее рациональный способ оценки границ водного объекта заключается в определении среднееголетнего максимального уровня воды (границы нижней поймы), а границ водоохранной зоны – по максимальному уровню воды обеспеченностью 1 % (границы верхней поймы). Эти границы достаточно заметны при рекогносцировочных обследованиях, проведении инженерных изысканий и использовании материалов дистанционного зондирования Земли. Все это повышает эффективность природоохранных мероприятий за счет более обоснованного выделения водоохранных зон и позволяет оптимизировать методику определения их границ вследствие использования этих данных вместо формальной интерполяции между пунктами наблюдений.

Ключевые слова: методика определения, береговая линия, водоохранные зоны, дешифрирование космоснимков, заболоченные территории, река Икса, Томская область

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта РНФ (проект № 23-27-00039).

Для цитирования: Чилингер Л.Н., Гатина Н.В., Пасечник Е.Ю. Границы водных объектов и их водоохранных зон на заболоченных территориях (на примере реки Иксы, Томская область, Российская Федерация) // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 1. – С. 212–220. DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4429

UDC 528.441.21:502.51(571.16)
DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4429

Borders of water bodies and their water protection zones in wetlands (on the example of the Iksa river, Tomsk region, Russian Federation)

L.N. Chilinger, N.V. Gatina✉, E.Yu. Pasechnik

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation

✉nvg10@tpu.ru

Abstract. Relevance. Currently, there are a number of contradictions in defining the boundaries of water bodies, as well as special zones for their protection and use, because there is an urgent need for the correct establishment of such zones. In addition, the calculated probabilities for assessing the position of coastlines are not legally established. In this regard, the article examines the importance of reliably defining the boundaries of coastlines and river water protection zones in wetlands where there are many contradictions. **Aim.** Comparative analysis of various methods for assessing the position of the coastline and the boundaries of the water protection zone of a river with a heavily swamped catchment. **Methods.** Statistical and cartographic methods, interpretation of space and aerial photographs. **Results and conclusions.** The authors have carried out the analysis of long-term data from routine hydrometeorological observations (1933–2007), materials from field surveys and interpretation of remote sensing data of the river Iksha section near the village Plotnikovo. It is shown that for this river the most rational way to assess the boundaries of a water body is to determine the average long-term maximum water level (the boundaries of the lower floodplain), and the boundaries of the water protection zone – by the maximum water level with a supply of 1% (the boundaries of the upper floodplain). These boundaries are quite noticeable during reconnaissance surveys during engineering studies and when using Earth remote sensing materials. All this increases the efficiency of environmental protection measures due to a more reasonable identification of water protection zones and makes it possible to optimize the methodology for determining their boundaries due to the use of these data instead of formal interpolation between observation points.

Keywords: determination method, coastline, water protection zones, interpretation of satellite images, wetlands, Iksha River, Tomsk region

Acknowledgements: The research was carried out using the RSF grant (project no. 23-27-00039).

For citation: Chilingers L.N., Gatina N.V., Pasechnik E.Yu. Borders of water bodies and their water protection zones in wetlands (based on the example of the Iksha river, Tomsk region, Russian Federation). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 1, pp. 212–220. DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4429

Введение

Необходимость оценки границ водных объектов и специальных зон их охраны и использования определяется требованиями Российского и международного законодательства [1–6], но имеет ряд теоретических и методических вопросов, затрудняющих решение этой задачи [7–10]. В частности, не всегда очевидно, как определить границу реки по среднему уровню воды за период открытого русла [1] при отсутствии данных режимных гидрометеорологических наблюдений. Если нет подобных данных, то [11, 12] необходимо руководство-

ваться алгоритмом, представленным на рис. 1, подобрав реку-аналог.

Водный кодекс РФ [1] не определяет расчетные вероятности для оценки положения береговой линии (хотя при оценке зон затопления используется обеспеченность 1 % [2]), при этом понятие «средний уровень» не привязано к временным рамкам (100 лет, 5 лет, 1 год, 1 час?).

Кроме того, как указано в [11], уровни воды от существующего гидрологического поста можно переносить по уклону на бесприточных участках протяженностью до 3 км.

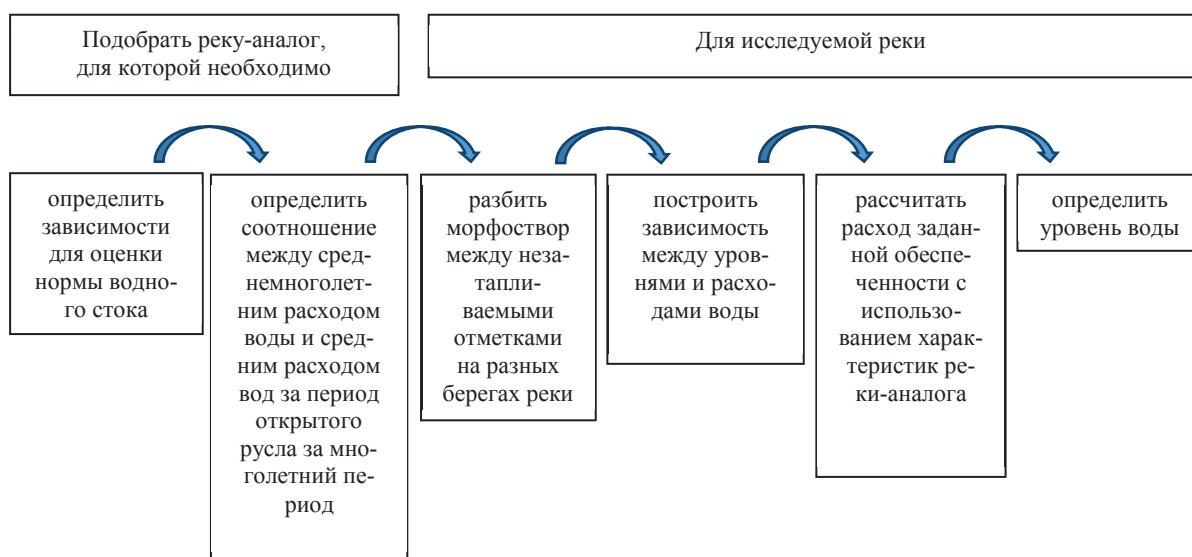


Рис. 1. Алгоритм определения границы реки по среднему уровню воды за период открытого русла

Fig. 1. Algorithm for determining the river boundary based on the average water level during the open channel period

Данный факт означает, что при отсутствии постов нужно разбивать морфостворы не чаще, чем через 3 км [11], однако есть возможность интерполяции по картам [3, 12]. Все это вместе, и ряд других вопросов, например, назначения границ водоохранных зон как территорий, в пределах которых происходит самоочищение поверхностного стока [1] или практической неоднозначности выделения границ болот по наличию торфа [8, 13], обуславливает актуальность уточнения методики оценки положения границ самих водных объектов (особенно на заболоченных территориях) и их водоохранных зон. Именно такая цель и была поставлена авторами применительно к реке Икса – элементу гидрографической системы «р. Икса – р. Чая – р. Обь – Карское море». Задачи исследования: (1) определить характерные уровни воды в р. Иксе с использованием различных подходов и (2) сопоставить их с рельефом и растительностью для получения более полной картины взаимосвязей между компонентами окружающей среды, которые: (а) необходимо учитывать при проведении землеустроительных работ и инженерных изысканий; (б) помогут оптимизировать соответствующие работы.

Объект и методика исследования

Река Икса имеет протяженность 430 км, площадь водосбора – 6130 км². На этой реке расположено несколько гидрологических постов (с. Плотниково, пос. Копаное Озеро, пос. Восточный, с. Ермиловка), но наиболее полно программа гидрологических наблюдений реализуется у с. Плотниково (с 1933 г. по настоящее время). В этом створе длина р. Иксы от истока составляет 154 км, площадь водосбора – 2560 км² при средней высоте 130 м, заболоченности 49 % и лесистости 50 % [14, 15]. С учетом сложности выделения границ болот фактическая заболоченность водосбора может быть заметно больше [13, 16, 17]. В целом р. Икса в створе с. Плотниково является водотоком, весьма характерным для южно-таежной подзоны Западной Сибири, что позволяет распространить полученные выводы на многие другие водотоки в Обь-Иртышском междуречье.

Методика исследования, в соответствии с указанными выше задачами предполагала проведение следующих мероприятий:

- 1) расчеты уровней воды по варианту при наличии данных наблюдений [11]; расчеты выполнены по доступным материалам Росгидромета [14, 15] за 1933–2007 гг. под руководством О.Г. Савичева по формулам (1)–(10):

$$A = \frac{\sum_{i=1}^N X_i}{N}, \quad (1)$$

$$\sigma = \frac{\sum_{i=1}^N (X_i - A)^2}{N-1}, \quad (2)$$

$$\delta_A = \frac{\sigma}{\sqrt{N}}, \quad (3)$$

$$Cv^* = \frac{\sigma}{A}, \quad (4)$$

$$Cs^* = \frac{N \cdot \sum_{i=1}^N \left(\frac{X_i}{A} - 1 \right)^3}{Cv^3 \cdot (N-1) \cdot (N-2)}, \quad (5)$$

$$Cv = \left(a_1 + \frac{a_2}{N} \right) + \left(a_3 + \frac{a_4}{N} \right) \cdot Cv^* + \left(a_5 + \frac{a_6}{N} \right) \cdot Cv^{*2}, \quad (6)$$

$$Cs = \left(b_1 + \frac{b_2}{N} \right) + \left(b_3 + \frac{b_4}{N} \right) \cdot Cs^* + \left(b_5 + \frac{b_6}{N} \right) \cdot Cs^{*2}, \quad (7)$$

$$r(1)^* = \frac{\sum_{i=2}^N (X_i - X_{a1}) \cdot (X_{i-1} - X_{a2})}{\sqrt{\sum_{i=2}^N (X_i - X_{a1})^2 \cdot \sum_{i=1}^{N-1} (X_i - X_{a2})^2}}, \quad (8)$$

$$r(1) = -0,01 + 0,98 \cdot r(1)^* - 0,06 \cdot r(1)^{*2} + \left(\frac{1,66 + 6,46 \cdot r(1)^*}{+5,69 \cdot r(1)^{*2}} \right) \cdot \frac{1}{N}, \quad (9)$$

$$N^* \geq (6 - 10); \frac{r}{\delta_r} \geq r_{kr}; \delta_r \approx \frac{1 - r^2}{\sqrt{N - 1}}; \frac{k_r}{\delta_k} \geq k_{kr}; R^2 \geq 0,36, \quad (10)$$

где X_i – исследуемая величина (расход воды Q или уровень воды H) в ряду от $i=1$ до N ; A и δ_A – среднее арифметическое и погрешность его определения; σ – среднее квадратическое отклонение; Cv^* и Cv – смещенная и несмещенная оценки коэффициента вариации; Cs^* и Cs – смещенная и несмещенная оценки коэффициента асимметрии; r^* , r и δ_r – смещенная и несмещенная оценки коэффициента корреляции и погрешность его определения; k_r и δ_k – коэффициент регрессии и погрешность его определения; r_{kr} и k_{kr} – критические отношения в рассматриваемом случае (при уровне значимости около 5 %) приняты равными двум; R^2 – квадрат корреляционного отношения [11]; дополнительно к расчету уровней по материалам Росгидромета проведена оценка положения береговой линии по зависимости между уровнями H и расходами Q воды вида $H=f(Q)$ согласно [11];

- 2) съемку местности в створе поста и на прилегающей территории с использованием квадрокоптера DJI Phantom 4 Pro; работы проведены Л.Н. Чилингер и Н.В. Гатиной 22.05.2023 и 15.09.2023 г.;
- 3) картографические работы и анализ положения уровней воды разной обеспеченности с характерными формами рельефа и растительностью; работы выполнены с использованием подходов, изложенных в [13, 18–22]. В частности, применялись космические снимки ИСЗ Landsat 7 с разрешением 30 м, которые затем классифицировались по следующим спектральным диапазонам (в мкм): 1) 0,45...0,52; 2) 0,52...0,60; 3) 0,63...0,69; 4) 0,76...0,90; 5) 1,55...1,75. Таким образом, наиболее удачным результатом явилась интеграция 5, 4, 2 каналов (рис. 2, б).

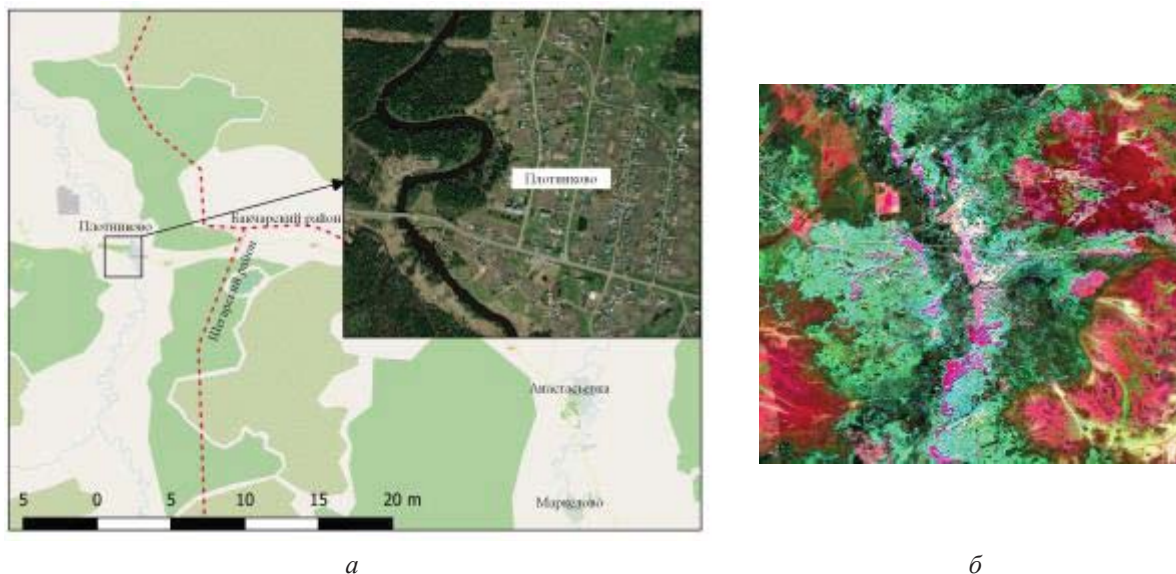


Рис. 2. Схема расположения (а) и снимок LandSat 7 (б) исследуемого участка на р. Иксе у с. Плотниково
Fig. 2. Location diagram (a) and LandSat 7 image (b) of the study area on the river Ikse near the village Plotnikovo

Результаты исследования и их обсуждение

Граница реки – ее береговая линия – определяется по «по среднемноголетнему уровню вод в период, когда они не покрыты льдом» [1]. Отсутствие более подробных разъяснений [1] с учетом доступной гидрометеорологической информации позволяет рассматривать следующие способы количественной оценки положения береговой линии при наличии данных наблюдений: 1) среднее арифметическое из суточных уровней за период с открытым руслом за каждый год наблюдений при условии, что средняя квадратическая погрешность не превышает 10 % [11, 12]; 2) среднее арифметическое из максимального и минимального уровней за период открытого русла за каждый год наблюдений; 3) среднее арифметическое из максимального и минимального уровня за период открытого русла по данным [15] с дополнением актуальными данными за последние годы. При отсутствии данных наблюдений общим является (а) построение зависимости между уровнями и расходами воды $H=f(Q)$ [11] в каждом расчетном морфостворе, (б) оценка расчетного расхода воды Q и (в) определение по нему расчетного уровня воды H , но при этом (на этапе б) возникает возможность следующих вариантов расчета: 4) среднего расхода воды за период открытого русла; 5) среднего годового расхода воды; 6) минимального и максимального расхода воды, для которого рассчитывается среднее арифметическое.

Данные наблюдений имеются по ограниченному количеству постов Росгидромета, а использование варианта № 1 связано с существенными временными и финансовыми затратами (в том числе на приобретение суточных уровней воды за многолетний

период; например, для р. Иксы у с. Плотниково – с 1933 г.). Достаточно затратным является и способ № 2. Минимальны затраты при использовании способа № 3, но нет утвержденной методики, в которой оценивается расхождение между результатами по приведенным способам (1–3). Указанные проблемы сопровождают и расчеты по вариантам отсутствия данных наблюдений (необходимо приобретать данные по рекам-аналогам, выявлять региональные зависимости [12]), но в этом случае дополнительно добавляется заведомо ожидаемое расхождение между расчетными обеспеченностями расходов и уровней воды или нормой стока за многолетний период и его частью при открытом русле, а также различия в соотношениях между нормой стока за год и периодом открытого русла для исследуемой реки и реки-аналога. Кроме того, непонятно, какую обеспеченность использовать при расчете максимального и минимального стока [8]. Если указано [2] на необходимость использования обеспеченности 1 % при оценке зон затопления, что косвенно можно распространить и на расчет береговой линии, то для минимального стока нет и таких указаний.

С учетом этого авторами были определены следующие характеристики уровня режима р. Иксы у с. Плотниково: 1) $H(I-XII)$ – средний уровень воды за многолетний период; 2) H_{max} – максимальный уровень воды за многолетний период (для рассматриваемой территории максимальный уровень обычно наблюдается несколько позже ледохода); 3) $H_{min-opn}$ – минимальный уровень воды при открытом русле за многолетний период; 4) $H_{min-ice}$ – минимальный уровень воды при ледовых явлениях за многолетний период; 5) $H^*=(H_{min-opn}+H_{max})/2$ –

среднее арифметическое из величин $H_{\min-\text{опн}}$ и $H_{\max}$; 6) $H(\text{IV-X})$ – средний уровень воды в апреле–октябре за многолетний период; 7) $H(Q_a)$ – уровень воды, соответствующий среднему многолетнему расходу воды Q_a ; 8) $H(Q(\text{IV-X}))$ – уровень воды, соответствующий среднему расходу воды в апреле–октябре за многолетний период $Q(\text{IV-X})$ (табл. 1).

Таблица 1. Характерные уровни воды р. Иксы у с. Плотниково, см, над «нулем» графика поста (99,08 м в Балтийской системе высот)

Table 1. Characteristic water levels of the river Ikse near the village Plotnikovo, cm, above «zero» of the post graph (99.08 m in the Baltic height system)

Статистика Statistics	$H(\text{I-XII})$	$H_{\max}$	$H_{\min-\text{опн}}$	$H_{\min-\text{лс}}$	H^*	$H(\text{IV-X})$	$H(Q_a)$	$H(Q(\text{IV-X}))$
A	152	465	112	97	286	181	170	206
δ_n	5,4	20,5	3,1	2,4	10,3	7,6	-	-
Cv	0,22	0,34	0,21	0,19	0,27	0,25	-	-
Cs	0,74	0,53	0,43	0,03	0,37	0,92	-	-

Анализ полученных данных (табл. 1) показал, что выше моста автодороги Томск–Бакчар наиболее высокое значение получено при оценке береговой линии по среднему значению между максимальным и минимальным уровнем воды за период открытого русла для многолетнего периода H^* . Оценки, полученные остальными способами, достаточно близки друг к другу (рис. 3).

Если принять за основу именно значение H^* (высотная отметка 101,94 м БС), то положение границ водоохранной зоны р. Иксы (200 м в каждую сторону от береговой линии) определяется следующими значениями: 1) левый берег: расстояние от условной точки на левом берегу (рис. 4) до береговой линии – 2854 м, расстояние от условной точки на левом берегу (рис. 4) до границы водоохранной зоны – 2654 м, высота поверхности границы водоохранной зоны – 109,22 м; 2) правый берег: расстояние от условной точки на левом берегу (рис. 4) до береговой линии – 2895 м, расстояние от условной точки на левом берегу (рис. 4) до границы водоохранной зоны – 3095 м, высота поверхности границы водоохранной зоны – 106,70 м.

Таким образом, ширина водотока в границах по H^* составляет 41 м (а не среднее наблюдаемое значение ширины потока $26,5 \pm 2,2$ м), а общая ширина потока и водоохранных зон – 441 м (рис. 4). При этом необходимо отметить, что установленные границы водоохранной зоны лишь частично соотносятся с границами поймы, под которой понимается «часть дна речной долины, сложенная наносами и периодически заливаемая в половодье и па-

водки» [23]. Так, правобережная граница водоохранной зоны (106,70 м) примерно соответствует максимальному уровню воды обеспеченностью 5 % (106,54 м; рис. 5), а физическая (выраженная в рельефе) граница высокой поймы (около 108 м), примерно соответствующая максимальному уровню обеспеченностью 1 % (107,96 м), выше правобережной границы, но ниже левобережной (109,22 м).

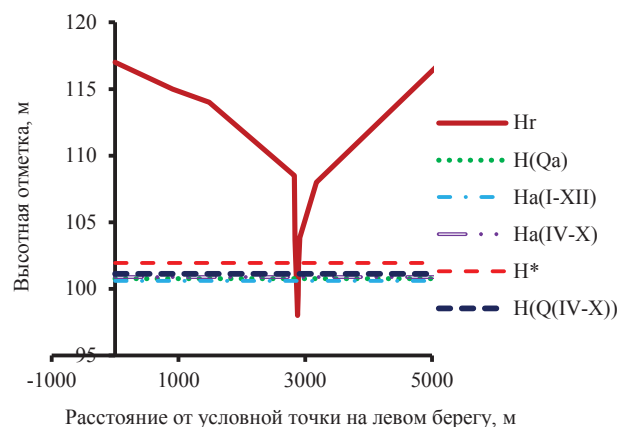


Рис. 3. Профиль долины р. Иксы у с. Плотниково и средние уровни воды, рассчитанные различными способами (табл. 1); Hr – высотная отметка поверхности водосбора и дна реки; остальные обозначения – в табл. 1

Fig. 3. River Ikse valley profile near the village Plotnikovo and average water levels calculated in various ways (Table 1); Hr – elevation of the surface of the catchment area and the river bottom; other designations are in the Table 1

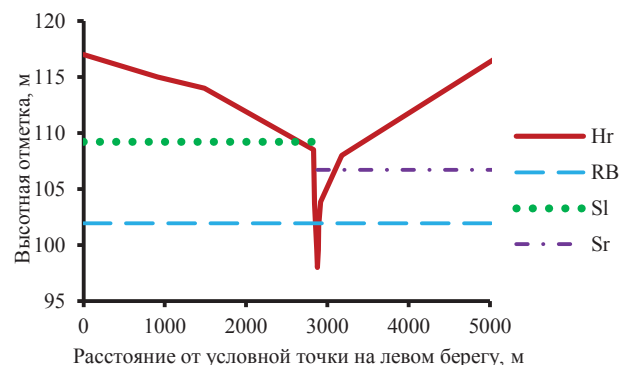


Рис. 4. Профиль долины р. Иксы у с. Плотниково и уровни воды, соответствующие: RB – береговой линии при отметке 104,94 м БС; Sl и Sr – лево- и правобережной границам водоохранной зоны; Hr – высотная отметка поверхности водосбора и дна реки

Fig. 4. River Ikse valley profile near the village Plotnikovo and water levels corresponding to: RB – coastline at an elevation of 104.94 m BS; Sl and Sr – left and right bank boundaries of the water protection zone; Hr – elevation of the surface of the catchment area and the river bottom

С учетом этого возникают сомнения в практическом природоохранном эффекте процедуры выделения водоохранных зон, под которыми понимаются «территории, которые примыкают к береговой линии (границам водного объекта) морей, рек, ручьев, каналов, озер, водохранилищ, и на которых устанавливается специальный режим осуществления хозяйственной и иной деятельности в целях предотвращения загрязнения, засорения, заиления указанных водных объектов и истощения их вод, а также сохранения среды обитания водных биологических ресурсов и других объектов животного и растительного мира» [1].

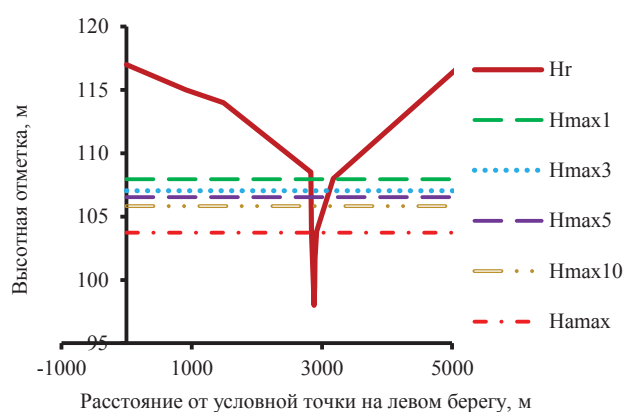


Рис. 5. Профиль долины р. Иксы у с. Плотниково и максимальные уровни воды обеспеченностью 1 % (H_{max1}), 3 % (H_{max3}), 5 % (H_{max5}), 10 % (H_{max10}); H_{max} – средний максимальный уровень воды; H_r – высотная отметка поверхности водосбора и дна реки

Fig. 5. River Iksa valley profile near the village Plotnikovo and maximum water levels with availability of 1 % (H_{max1}), 3 % (H_{max3}), 5 % (H_{max5}), 10 % (H_{max10}); H_{max} – average maximum water level; H_r – elevation of the surface of the catchment area and the river bottom

Сопоставление результатов расчетов и обследования долины р. Иксы у с. Плотниково также позволяет предположить, что, во-первых, граница низкой поймы примерно соответствует среднему максимальному уровню воды $H_{amax}=103,73$ м (рис. 4). Во-вторых, именно это значение (103,73 м) наилучшим образом характеризует границы водотока в многоводный период, а не средний уровень за период открытого русла – понятие, не соотношенное ни с руслом (русло – это «выработанное речным потоком ложе, по которому осуществляется сток без затопления поймы»), ни с поймой [23]. В частности, в табл. 2 представлены данные по характерной обеспеченности уровня затопления для

различных территорий. Верховые болота в естественном состоянии не затопляются выше поверхности гряд, а пограничные участки низинных болот обычно затоплены ежегодно [13, 16, 18, 24].

Таблица 2. Данные по характерной обеспеченности уровня затопления для различных ландшафтных участков

Table 2. Data on the characteristic probability of flood levels for various landscape areas

Микроландшафты Microlandscapes	Обеспеченность уровня затопления, % Flood level probability, %
Луга, участки без растительности и занятые кустарником Meadows, areas without vegetation and with shrubs	>90
Участки, занятые березой Areas with birch trees	75–90
Участки с распространением осины, березы и тополя Areas with aspen, birch and poplar trees	50–75
Участки под смешанным лесом Areas with mixed forest	<50

Заключение

Анализ данных режимных гидрометеорологических наблюдений, материалов полевых обследований и дешифрования данных дистанционного зондирования Земли участка р. Иксы у с. Плотниково показал, что для рассмотренного примера наиболее рациональный способ оценки границ водного объекта заключается в определении среднегогодового максимального уровня воды, а границ водоохранной зоны – по максимальному уровню воды обеспеченностью 1 %. Первая величина (то есть среднегодовой максимальный уровень воды) примерно соответствует границе нижней поймы, а вторая (максимальный уровень воды обеспеченностью 1 %) – границе верхней поймы. Эти границы достаточно заметны при: (1) проведении рекогносцировочных обследований инженерных изысканий, (2) использовании материалов дистанционного зондирования Земли, что, во-первых, делает более осмысленной процедуру определения специальных зон, необходимых для улучшения экологического состояния водных объектов. Во-вторых, использование дистанционного зондирования Земли с выделением растительности, адаптированной к разной вероятности затоплений и подтоплений, позволяет избежать избыточного формализма при линейной интерполяции положения границ береговой линии и зон затопления и тем самым улучшить качество работ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Водный кодекс Российской Федерации: федеральный закон от 03.06.2006 № 74-ФЗ. С изменениями на 02.07.2021 г. URL: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_60683/ (дата обращения 05.10.2023).
2. О зонах затопления, подтопления. Постановление Правительства РФ от 18.04.2014 № 360. С изменениями на 17.08.2022 г. URL: https://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_162041/ (дата обращения 01.08.2023).
3. Об утверждении Правил определения местоположения береговой линии (границы водного объекта), случаев и периодичности ее определения и о внесении изменений в Правила установления на местности границ водоохранных зон и границ прибрежных защитных полос водных объектов. Постановление Правительства РФ от 29.04.2016 № 377. С изменениями на 17.08.2022 г. URL: https://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_197594/ (дата обращения 05.08.2023).
4. Loucks D.P., Van Beek E. Water resources systems planning and management. An Introduction to Methods, Models and Applications. – Turin: UNESCO Publ., printed by Ages Arti Grafiche, 2005. – 679 p.
5. Manual on Stream Gauging. – Geneva, Switzerland: World Meteorological Organization, 2010. – Vol. 1. – № 1044. – 252 p.
6. Manual on Stream Gauging. Computation of Discharge. – Geneva, Switzerland: World Meteorological Organization, 2010. – Vol. 2. – № 1044. – 198 p.
7. Чилингер Л.Н. Разработка методики установления границ зон с особым водным режимом: автореф. дис. ... канд. тех. наук. – Новосибирск, 2020. – 24 с.
8. Савичев О.Г. Гидроэкологическое обоснование водохозяйственных решений. – Томск: Изд-во Томск. политехн. ун-та, 2021. – 167 с.
9. Hydrogenous mineral neoformations in Tomsk water intake facility from underground sources / E. Dutova, I. Vologdina, D. Pokrovsky, N. Nalivaiko, K. Kuzevanov, V. Pokrovsky // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – Vol. 33: Contemporary Issues of Hydrogeology, Engineering Geology and Hydrogeoeology in Eurasia. – 2016. – 012017. – 6 p.
10. Pasechnik E.Yu., Chilinger L.N. Development of the methods of environmental and sanitary-hygienic assessment of urbanized lands (on the example of the Ob-Tom interfluvium) // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2019. – Vol. 350: Earth Sciences: History, Contemporary Issues and Prospects. – 012041. – 8 p.
11. СП 33-101-2003. Свод правил по проектированию и строительству. Определение основных расчетных гидрологических характеристик. – М.: Госстрой России, 2004. – 72 с.
12. Методические рекомендации по определению расчетных гидрологических характеристик при отсутствии данных гидрометрических наблюдений. Государственное учреждение «Государственный гидрологический институт» ГУ «ГГИ». – СПб: Нестор-История, 2009. – 193 с.
13. The phytoindication method for mapping peatlands in the taiga zone of the West-Siberian Plain / V.A. Bazanov, A.E. Berezin, O.G. Savichev, A.A. Skugarev // International Journal of Environmental Studies. – 2009. – Vol. 66. – № 4. – P. 473–484. DOI: 10.1080/00207230903303729.
14. Многолетние данные о режиме и ресурсах поверхностных вод суши. Ч. 1. Реки и каналы. Ч. 2. Озера и водохранилища. Т. 1. РСФСР. Вып. 20. Бассейны Оби (без бассейнов Иртыша, Надыма, Пура, Таза). – Л.: Гидрометеиздат, 1984. – 485 с.
15. Характерные уровни воды рек, каналов, озер и водохранилищ (погодичные данные). Ч. 1. Реки и каналы. Ч. 2. Озера и водохранилища. Т. 1. РСФСР. Вып. 20. Бассейны Оби (без бассейнов Иртыша, Надыма, Пура, Таза). – Л.: Гидрометеиздат, 1988. – 256 с.
16. Eckstein Y., Savichev O.G., Pasechnik E.Yu. Two decades of trends in ground water chemical composition in The Great Vasyugan Mire, Western Siberia, Russia // Environmental Earth Sciences. – 2015. – № 1. – P. 3–15. DOI: 10.1007/s12665-014-3908-z.
17. New deep learning method for efficient extraction of small water from remote sensing images / Y. Luo, A. Feng, H. Li, D. Li, X. Wu, J. Liao, Ch. Zhang, X. Zheng, H. Pu // PLoS ONE 17(8). – 2022. – e0272317. DOI: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0272317>.
18. Савичев О.Г., Скугарев А.А. Оценка опасности затопления приречных территорий рек Оби и Томи в пределах Томской области // Геоинформатика. – 2008. – № 2. – С. 61–66.
19. Estimating surface water area changes using time-series Landsat data in the Qingjiang river basin / Z. Du, B. Linghu, F. Ling, W. Li, W. Tian, H. Wang, Y. Gui, B. Sun, X. Zhang // China, J. Appl. Remote Sens. – 2012. DOI: 10.1117/1.JRS.6.063609
20. Water body classification from high-resolution optical remote sensing imagery: achievements and perspectives / Y. Li, B. Dang, Y. Zhang, Z. Du // ISPRS J. Photogramm. Remote Sens. – 2022. – Vol. 187. – P. 306–327. DOI: 10.1016/j.isprsjrs.2022.03.013
21. Komeil R., Ahmad A.S., Sharifeh H. Water feature extraction and change detection using multitemporal landsat imagery // Remote Sens. – 2014. – Vol. 6. – P. 4173–4189. DOI: <https://doi.org/10.3390/rs6054173>
22. Bijeesh T.V., Narasimhamurthy K.N. Surface water detection and delineation using remote sensing images: a review of methods and algorithms // Sustain. Water Resour. Manag. – 2020. – Vol. 6. DOI: <https://doi.org/10.1007/s40899-020-00425-4>
23. ГОСТ 19179-73. Гидрология суши. Термины и определения. – М.: Госстандарт СССР, 1988. – 47 с.
24. Савичев О.Г., Ян Х., Чжоу Д. Гидрогеодинамические и гидрогеохимические условия самоочищения вод Обского болота (Западная Сибирь) // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2022. – Т. 333. – № 4. – С. 115–125. DOI: 10.18799/24131830/2022/4/3656

Информация об авторах

Лилия Наримановна Чилингер, кандидат технических наук, доцент отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. Inc1@tpu.ru; <http://orcid.org/0000-0002-0092-4196>

Наталия Владимировна Гатина, кандидат технических наук, старший преподаватель отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехни-

ческого университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. nvg10@tpu.ru; <http://orcid.org/0009-0000-9105-4474>

Елена Юрьевна Пасечник, кандидат геолого-минералогических наук, доцент отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. paseyu@tpu.ru; <http://orcid.org/0000-0003-2207-9891>

Поступила в редакцию: 12.10.2023

Поступила после рецензирования: 02.11.2023

Принята к публикации: 10.01.2024

REFERENCES

1. *Water Code of the Russian Federation. Federal law dated 03.06.2006. no. 74-FZ.* (In Russ.) Available at: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_60683/ (accessed 5 October 2023).
2. *About flood zones, flooding. Decree of the Government of the Russian Federation dated 18.04.2014 No. 360.* (In Russ.) Available at: https://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_162041/ (accessed 1 August 2023).
3. *On approval of the Rules for determining the location of the coastline (borders of a water body), cases and frequency of its determination and on amendments to the Rules for establishing the boundaries of water protection zones and the boundaries of coastal protective strips of water bodies on the ground. Decree of the Government of the Russian Federation dated April 29, 2016 No. 377. As amended as of 17.08.2022.* (In Russ.) Available at: https://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_197594/ (accessed 5 August 2023).
4. Loucks D.P., Van Beek E. *Water resources systems planning and management. An introduction to methods, models and applications.* Turin, UNESCO Publishing, printed by Ages Arti Grafiche, 2005. 679 p.
5. *Manual on stream gauging.* Geneva, Switzerland, World Meteorological Organization, 2010. Vol. 1, no. 1044, 252 p.
6. *Manual on stream gauging. Computation of Discharge.* Geneva, Switzerland, World Meteorological Organization, 2010. Vol. 2, no. 1044, 198 p.
7. Chilingir L.N. *Development of a methodology for establishing the boundaries of zones with a special water regime.* Cand. Diss. Abstract. Novosibirsk, 2020. 24 p. (In Russ.)
8. Savichev O.G. *Hydroecological justification of water management decisions.* Tomsk, Tomsk Polytechnic University Publ. house, 2021. 67 p. (In Russ.)
9. Dutova E., Vologdina I., Pokrovsky D., Nalivaiko N., Kuzevanov K., Pokrovsky V. Hydrogenous mineral neoformations in Tomsk water intake facility from underground sources. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. Vol. 33: Contemporary Issues of Hydrogeology, Engineering Geology and Hydro-geoecology in Eurasia, 2016. 012017. 6 p.
10. Pasechnik E.Yu., Chilingir L.N. Development of the methods of environmental and sanitary-hygienic assessment of urbanized lands (on the example of the Ob-Tom interfluvium). *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2019, vol. 350. DOI: 10.1088/1755-1315/350/1/012041.
11. *SP 33-101-2003. Code of rules for design and construction. Determination of the main calculated hydrological characteristics.* Moscow, Gosstroy of Russia Publ., 2004. 72 p. (In Russ.)
12. *Methodological recommendations for determining the estimated hydrological characteristics in the absence of hydrometric observations.* St. Petersburg, Nestor-Istoriya Publ., 2009. 193 p. (In Russ.)
13. Bazanov V.A., Berezin A.E., Savichev O.G., Skugarev A.A. The phytointication method for mapping peatlands in the taiga zone of the West-Siberian Plain. *International Journal of Environmental Studies*, 2009, vol. 66, no. 4, pp. 473–484. DOI: 10.1080/00207230903303729.
14. *Long-term data on the regime and resources of land surface waters. P. 1. Rivers and canals. P. 2. Lakes and reservoirs. Vol. 1. RSFSR. Vol. 20. Pools of the Ob (excluding the basins of the Irtysh, Nadya, Pura, Taz).* Leningrad, Gidrometeoizdat Publ., 1984. 485 p. (In Russ.)
15. *Characteristic water levels of rivers, canals, lakes and reservoirs (yearly data). P. 1. Rivers and canals. P. 2. Lakes and reservoirs. Vol. 1. RSFSR. Vol. 20. Pools of the Ob (excluding the basins of the Irtysh, Nadya, Pura, Taz).* Leningrad, Gidrometeoizdat Publ., 1988. 256 p. (In Russ.)
16. Eckstein Y., Savichev O. G., Pasechnik E. Yu. Two decades of trends in ground water chemical composition in The Great Vasyugan Mire, Western Siberia, Russia. *Environmental Earth Sciences*, 2015, no 1, pp. 3–15. DOI: 10.1007/s12665-014-3908-z. (In Russ.)
17. Luo Y., Feng A., Li H., Li D., Wu X., Liao J., Zhang Ch., Zheng X., Pu H. New deep learning method for efficient extraction of small water from remote sensing images. *PLoS ONE* 17(8), 2022, e0272317. DOI: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0272317>.
18. Savichev O.G., Skugarev A.A. Assessing the risk of flooding in the riverine areas of the Ob and Tom rivers within the Tomsk region. *Geoinformatics*, 2008, no. 2, pp. 61–66. (In Russ.)
19. Du Z., Linghu B., Ling F., Li W., Tian W., Wang H., Gui Y., Sun B., Zhang, X. Estimating surface water area changes using time-series Landsat data in the Qingjiang river basin, China. *J. Appl. Remote Sens.*, 2012. DOI:10.1117/1.JRS.6.063609
20. Li Y., Dang B., Zhang Y., Du Z. Water body classification from high-resolution optical remote sensing imagery: Achievements and perspectives. *ISPRS J. Photogramm. Remote Sens.*, 2022, vol. 187, pp. 306–327. DOI: 10.1016/j.isprsjprs.2022.03.013
21. Komeil R., Ahmad A.S., Sharif H. Water feature extraction and change detection using multitemporal landsat imagery. *Remote Sens.*, 2014, vol. 6, pp. 4173–4189. DOI: <https://doi.org/10.3390/rs6054173>
22. Bijesh T.V., Narasimhamurthy K.N. Surface water detection and delineation using remote sensing images: a review of methods and algorithms. *Sustain. Water Resour. Manag.*, 2020. vol. 6. DOI: <https://doi.org/10.1007/s40899-020-00425-4>

23. Savichev O.G., Yang H., Zhou D. Hydrogeodynamic and hydrogeochemical conditions of self-clearance of the Obskoe fen water (Western Siberia). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2022, vol. 333, no. 4, pp. 115–125. (In Russ.) DOI: 10.18799/24131830/2022/4/3656.
24. SS 19179-73. *Land hydrology. Terms and definitions*. Moscow, Gosstandart of the USSR Publ., 1988. 47 p. (In Russ.)

Information about the authors

Liliya N. Chilinger, Cand. Sc., Associate Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. <http://orcid.org/0000-0002-0092-4196>. lnc1@tpu.ru

Nataliya V. Gatina, Cand. Sc., Senior Lecturer, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. <http://orcid.org/0009-0000-9105-4474>. nvg10@tpu.ru

Elena Yu. Pasechnik, Cand. Sc., Associate Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. <http://orcid.org/0000-0003-2207-9891>. paseyu@tpu.ru

Received: 12.10.2023

Revised: 02.11.2023

Accepted: 10.01.2024

УДК 626/627 626.86.004
DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4542

Влияние антропогенной нагрузки на формирование гидрогеологических условий Ширванской степи Кура-Араксинской низменности Азербайджана

Ч.Д. Гюльмамедов✉

ОАО «Научно Исследовательский Институт Мелиорации», Азербайджанская республика, г. Баку

✉ gcin56@mail.ru

Аннотация. Актуальность. Водные и земельные ресурсы Азербайджана находятся в ограниченном состоянии и из года в год все больше подвергаются техногенному воздействию, а использование воды и потребность в ней в республике растет большими темпами. С другой стороны, глобальное изменение климата оказывает серьезное влияние на формирование гидрогеологических процессов. В таких ситуациях изучение формирования гидрогеологических условий под влиянием природных и антропогенных факторов, рациональное и экономное использование существующих водных ресурсов и принятие опережающих мер против негативных процессов имеют исключительно важное значение. **Цель:** изучение закономерности формирования гидрогеологических условий Ширванской степи Кура-Араксинской низменности Азербайджанской Республики в многолетнем разрезе под влиянием природных и техногенных процессов. **Объекты:** подземные воды Ширванской степи Кура-Араксинской низменности Азербайджанской Республики. **Методы.** На основании результатов исследований, проведенных с 1977 по 2020 гг., по изменению среднесуточного уровня и минерализации грунтовых вод, темпов засоления почвогрунтов и по режиму грунтовых вод, а также по данным, собранным в этом направлении, изучена динамика изменения гидрогеологических условий Ширванской степи, выделены типы режима грунтовых вод и по методу наименьших квадратов найдены коррелятивные зависимости между типом режима и режимообразующими факторами – атмосферные осадки, речные артерии, водоподача на орошение, ирригационные каналы, дренаж и др. По синхронности изменения режимообразующих факторов и уровня грунтовых вод выделились генетические типы режима. **Результаты.** Под влиянием природных и антропогенных факторов изменился уровень, минерализация, химический состав грунтовых вод, засоленность и химический состав почвогрунтов. В период с 1958 по 2020 гг. уровень грунтовых вод территории в связи с проведением оросительной мелиорации поднялся более чем на 4,1 м, а их минерализация за счёт инфильтрации поверхностных и отвода минерализованных вод посредством дренажа уменьшилась на 16,2 г/л. Выделялись генетические типы режима – климатический, гидрологический, ирригационный, ирригационно-поливной-дренажный, ирригационно-поливной, и определялись площади их преимущественного развития. К климатическому типу отнесены режимы с высокой корреляционной связью колебания уровня грунтовых вод, от сезонной и многолетней периодичности атмосферных осадков; для гидрологического типа характерна аналогичная зависимость – от поверхностного стока; для ирригационно-поливной-дренажного типа – от вододачи и водосбора.

Ключевые слова: подземные воды, напорные воды, минерализация, химический состав, уровень грунтовых вод, засоление, режим, режимообразующие факторы

Для цитирования: Гюльмамедов Ч.Д. Влияние антропогенной нагрузки на формирование гидрогеологических условий Ширванской степи Кура-Араксинской низменности Азербайджана // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 1. – С. 221–232. DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4542

UDC 626/627 626.86.004.67
DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4542

Anthropogenic load effect on formation of hydrogeological conditions of the Shirvan steppe of the Kura-Aras lowland in Azerbaijan

Ch.J. Gulmammadov✉

Amelioration Scientific-Research Institute LLC, Baku, Azerbaijan

✉ gcin56@mail.ru

Abstract. Relevance. Azerbaijan water and soil resources are limited and subject to technogenic impacts more and more every year. Use of water and demand for water in the republic are growing at a higher rate every year. On the other hand, global climate changes have a serious impact on formation of hydrogeological processes. In such circumstances, it is very important to study the formation situations of hydrogeological conditions under the influence of natural and anthropogenic factors, to use the available water resources efficiently and economically, and to take preventive measures against negative processes. **Aim.** To study the regularity of formation of the hydrogeological conditions of the Shirvan steppe of the Kura-Araz lowland in the Republic of Azerbaijan under the influence of natural and anthropogenic processes over a long period of time. **Object.** Subsoil waters of the Shirvan steppe of the Kura-Araz Lowland in the Republic of Azerbaijan. **Methods.** Based on the results of the studies (1977 to 2020) of perennial average level of groundwater and degree of mineralization, the rate of soil salinization, the regime of groundwater and based on the materials collected in this direction, the regime types of groundwater were separated and correlative dependence was found by the method of least squares between regime types and regime-shaping factors – atmospheric sediments, river networks, irrigation water, irrigation canals, drainage, etc. The genetic types of the regime were selected according to the factors creating the regime and the synchronicity of the groundwater level change. **Results.** Under the influence of natural and anthropogenic factors, the level of groundwater, degree of mineralization, chemical composition, salinity and chemical composition of soils have changed. From 1958 to 2020, due to the irrigation melioration, the groundwater level of the area rose by 4.1 m, due to the infiltration of surface water and removal of mineralized water through drainage, their mineralization rate decreased by 16.2 g/l. Due to the synchronicity of regime-creating factors and groundwater level changes, the genetic types of the regime were selected – climate, hydrological, irrigation, irrigation-watering, drainage, irrigation-watering and the fields of their distribution areas were determined.

Keywords: groundwater, pressure water, mineralization, chemical composition, groundwater level (level of ground water), salinity, regime, regime-forming factors

For citation: Gulmammadov Ch.J. Anthropogenic load effect on formation of hydrogeological conditions of the Shirvan steppe of the Kura-Aras lowland in Azerbaijan. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 1, pp. 221–232. DOI: 10.18799/24131830/2024/1/4542

Введение

Социально-экономическое развитие каждого государства определяется по количеству и качеству его водных и земельных ресурсов. Водные и земельные ресурсы Азербайджана находятся в ограниченном состоянии и постоянно из года в год все больше подвергаются техногенному воздействию. С другой стороны, 71 % поверхностных вод республики поступает через границу соседних государств в определённой степени загрязнённости. Общие ресурсы подземных вод Азербайджана составляют 8,5–9,5 млрд м³, а поверхностные воды 26–32 млрд м³ в зависимости от водности года [1]. Общее население республики свыше 10 млн человек. В малообеспеченные годы нехватка вод – 4–5 млрд м³. Использование воды и потребность в ней в республике год от года повышается. В связи с этим надо рационально и экономно использовать

существующие водные ресурсы и искать новые источники. Одним из таких источников являются подземные воды. В последние годы беспощадная эксплуатация подземных ископаемых, в том числе подземных вод, строительство гидротехнических сооружений, широкомасштабное строительство ирригационных и мелиоративных систем, беспорядочная вырубка лесов, разрушение ландшафтов и другое приводит к изменениям геологических и гидрогеологических условий территории. Поэтому изучение изменения гидрогеологических условий под влиянием антропогенных факторов и принятие опережающих мер имеют исключительно важное значение. При добыче и охране подземных вод для защиты от загрязнения и истощения надо детально изучать гидрогеологические условия и воздействие на них природных и техногенных процессов и принимать предварительные профилактические меры.

В процессе использования подземных вод для различных целей изучение негативного влияния на гидрогеологические и экологические условия является одной из проблем, ожидающих своего решения на сегодняшний день.

Материалы исследования

Территория Ширванской степи охватывает левый берег реки Куры от Мингечаурского водохранилища на северо-западе до Агдажабульского района на юго-востоке. В границах степного ландшафта находятся территории Евлахского, Агдашского, Геокчайского, Исмаиллинского, Уджарского, Зардобского, Кюрдамирского, Ахсуинского, Шемахинского и Агдажабульского административных районов (рис. 1, 2). Общая площадь Ширванской степи составляет 680 тыс. га, из них 450 тыс. га пригодны для орошения, но из-за нехватки воды только на 225 тыс. га проводится орошение.

Засоленность почвогрунтов в южной части массива степи выше, чем на севере. Кроме того, южная часть является областью разгрузки, а северная – областью питания и транзита подземных вод. На севере почвогрунты относительно лёгкие, коэффициент фильтрации в толще 0–2 и 2–5 м составляет 3–10 м/сут, в южной части – 0,1–0,2 м/сут. Территории с коэффициентом фильтрации 0,1–0,2 м/сут составляют более 80 % от общей площади. В толще 2–5 м коэффициент фильтрации в 3–5 раз больше, чем в толще 0–2 м. Эта разность обуславливается изменением скорости потока и солевых запасов [2–7].

Общая длина ирригационных систем составляет 74000 км, а удельная длина – 10,9 м/га, площадь водной поверхности – 5,31 тыс. км² [2, 4]. Опытным путём установлено, что с коллекторно-дренажной сети (КДС) за год испаряется 6500 м³/га воды (табл. 1). Если бы повсеместное испарение было одинаковым, тогда по всем 680 тыс. га территории оно составляло бы 4,3 млн м³. Питание грунтовых вод (ГВ) по магистральным коллекторам на один погонный метр длины составляет 2,4 м³/га. В полной силе магистральные каналы в течение года работают 250 суток, межхозяйственные распределители – 180, внутрихозяйственные каналы – 60, временные сети – 40, водонакопители и водосбросы – 30 суток.

В табл. 1 указано участие среднееголетних напорных, грунтовых и орошаемых вод в дренажном стоке по междуречьям Ширванской степи, в м³/с.

В 30-х гг. прошлого века ирригационные и мелиоративные работы в Азербайджане были слабо развиты и на орошаемых территориях поливные каналы и КДС были расположены очень густо. Глубины залегания ГВ Кура–Араксинской низменности (КАН) Республики, в том числе Ширванской степи,

составил 5,0–10,0 м и более. На орошаемых территориях уровень грунтовых вод (УГВ) начал систематически подниматься. В 1951 г. на всех орошаемых территориях занимаемая площадь с глубиной залегания ГВ глубже 5,0 м снизилась с 33 до 20 % (т. е. в 1,5 раза), занимаемая площадь с глубиной залегания ГВ глубже 3,0 м снизилась в 2,6 раза (табл. 2).

Таблица 1. Участие напорных, грунтовых и орошаемых вод в дренажном стоке Ширванской степи [7, 8]

Table 1. Participation of pressurized, groundwater and irrigated water in drainage flow of the Shirvan steppe [7, 8]

Географическое расположение района Geographical location of the area	Участие различных вод в дренажном стоке Participation of different waters in drainage runoff		
	Напорные Pressurized	Грунтовые Groundwater	Орошае- мые Irrigated
Боздаг-Алиджанчай Bozdag-Alijancay	11–20	47–62	44–18
Алиджанчай-Турянчай Alijanchai-Turyanchai	13–37	35–42	42–21
Турянчай-Геокчай Turyanchai-Geokchai	25–38	33–45	42–17
Геокчай-Ахсу-Гирдиманчай Geokchai-Aksu-Girdimanchai	14–32	43–52	43–16
Предел изменения Limit of change	11–29	46–50	43–21

В Азербайджане с 1950 г. начинается новый этап в развитии орошения земли. В 1952 г. было построено и сдано в эксплуатацию Варваринское водохранилище, а в 1953 г. – Мингечаурское водохранилище, не имеющие аналогов в республике и в мире по multifunctionality (энергетика, орошение, рыбоводство, туризм, спорт и др.). Рядом со стройкой этих уникальных гидротехнических сооружений для обеспечения земли КАН орошаемой водой в 1955 г. был построен Верхне-Карабахский канал, в 1958 г. – Верхне-Ширванский канал, а в 1960 г. – магистральные каналы – Главный Муганский и имени Сабира [4, 7]. Уже в 1960 г. площадь орошаемых земель Республики составляла 950 тыс. га. В настоящее время общая орошаемая территория Республики составляет 1428 тыс. га.

Строительство гидротехнических сооружений и ирригационных систем и расширение орошаемых территорий привело к основательным изменениям естественного режима ГВ. За очень короткий срок за счёт потери воды из орошаемых каналов и широкого применения интенсивного поверхностного орошения УГВ приближался к поверхности земли [9–15].

Таблица 2. Площадь залегания грунтовых вод по глубине (в знаменателе – 1951 г., в числителе – 1962 г.) в степях Кура-Араксинской низменности, в % от общей площади [4, 7, 8]

Table 2. Area of groundwater occurrence by depth (in the denominator – 1951, in the numerator – 1962) in the steppes of the Kura-Araks lowland, in % of the total area [4, 7, 8]

Степи/Steppes	Площадь, км ² Area, km ²	Глубина залегания грунтовых вод, м Depth of groundwater occurrence, m					
		0–1	1–2	2–3	3–5	5–10	>10
Ширваская/Shirvanskaya	6917	<u>0,1</u> 18,06	<u>10,6</u> 24,20	<u>16,6</u> 22,15	<u>31,5</u> 19,79	<u>36,4</u> 13,80	<u>4,8</u> 19,0
Юго-восточный Ширван/Southeast Shirvan	1563	<u>18,3</u> 25,3	<u>25,5</u> 32,10	<u>28,8</u> 20,10	<u>18,3</u> 15,30	<u>14,0</u> 7,20	–
Карабахская/Karabakh	2054	<u>6,5</u> 14,5	<u>20,47</u> 51,9	<u>14,8</u> 20,45	<u>29,53</u> 7,69	<u>16,9</u> 5,8	<u>11,8</u> –
Мильская/Milskaya	2907	<u>8,8</u> 12,8	<u>20,6</u> 50,19	<u>34,8</u> 24,03	<u>28,6</u> 8,42	<u>7,2</u> 5,18	–
Муганская/Muganskaya	4658	<u>8,5</u> 16,6	<u>36,6</u> 62,4	<u>40,4</u> 20,40	<u>14,5</u> 0,6	–	–
Сальянская/Salyanskaya	727	<u>20,0</u> 56,4	<u>30,0</u> 14,5	<u>32,9</u> 6,60	<u>17,1</u> 12,5	–	–
Итого по Кура-Араксинской низменности Total for the Kura-Araks lowland	18826	<u>6,36</u> 18,44	<u>22,04</u> 40,95	<u>26,15</u> 21,45	<u>24,92</u> 11,33	<u>17,43</u> 7,10	<u>3,10</u> 0,73

В 1962 г. занимаемой площади ГВ, залегающей на глубине больше 10,0 м, можно сказать, вообще, не было на карте. ГВ, залегающие на глубине 0–5,0 м, занимали более 84 % территории Ширванской степи (табл. 2). За исключением предгорных частей степи, глубина залегания ГВ меньше 5,0–10,0 м нигде не встречалась.

Источники зоны питания, уровневый и химический режимы, закономерности формирования и другие параметры грунтовых вод КАН, в том числе в Ширванской степи, более широкомасштабно изучены Ю.Г.Исрафиловым [8]. ГВ Ширванской степи по различным направлениям изучали Ф.П. Саваренский, В.А. Приклонский, Н.В. Роговская, Ф.Ш. Алиев, В.А. Листенгартен, Э.Р. Фиалко, А.К. Алимов, С.М. Эфендиева, Ю.Г. Исрафилов, Ч.Дж. Гюльмамедов и др. [4–6].

Гидрогеологические условия Ширванской степи формировались под влиянием различных естественных и техногенных факторов, таких как рельеф местности, климат, гидрографические сети, геолого-тектоническое строение, ирригационно-орошаемые системы, атмосферные осадки и др. Отличие Ширванской степи от других предгорных равнин – в образовании осадков второго конуса выноса внутри степных рек. Реки, взявшие свое начало с южных склонов Большого Кавказа – Аладжанчай, Турианчай и Геокчай – свои первичные выносы (крупнообломочные) образуют в Ганых-Агричайской долине, а потом, пересекая Аджиногурские глинистые породы неогенового возраста, формируются в Ширванской степи. В связи с этим в литологическом составе конусов выноса этих рек на территории Ширванской степи преимущественно наблюдаются мелкозернистые пески, суглинки и глины. И это действует на количественный и каче-

ственный состав подземных водных ресурсов, то есть на гидрогеологические условия. Здесь особую роль играет геологическое строение территории [14–21]. В связи с этим на территории конусов выноса рек сформировались грунтовые и подземные напорные воды, а в межконусных депрессиях и в восточных частях степи – только грунтовые воды.

На территории Ширванской степи толщина осадочных пород больше, но гидрогеологические условия изучены в основном в верхней 300–400 м толще, и здесь вскрыты грунтовые и три напорных водоносных горизонта. Эти водоносные горизонты взаимосвязаны и образуют единую гидравлическую систему.

В различные периоды года, в основном в осенне-зимний период, УГВ расположен относительно глубоко. Начиная с апреля месяца, он постепенно поднимается и в июле–августе наблюдается максимальная амплитуда. С октября по январь наблюдается понижение уровня. На территории, где глубины залегания УГВ до 3,0 м, не происходит их значительного падения и повышения. В редких случаях эти изменения происходят в интервале 0,3–0,6 м. Однако на орошаемых площадях, находящихся ближе к каналам, амплитуда изменения УГВ составляет 0,3–0,6 м, иногда больше.

В 1989 г. на территории Ширванской степи глубины залегания УГВ до 1,0; 1,0–1,5; 1,5–2,0; 2,0–3,0; 3,0–5,0 и более 5,0 м, соответственно, составляли от общей орошаемой площади 4,3; 18,0; 28,5; 36,8; 10,2 и 2,2 %, а в 2016 г., соответственно, были 6,3; 14,8; 23,0; 41,7; 14,5 и 1,8 %. Как видно по В.Р. Волобуеву, в 1989 г. на орошаемых массивах площади, где глубина залегания выше критического уровня, составляют 22,2 %, а в 2016 г. – 21,1 %. Это связано с тем, что на территории больше дренажного стока [7, 8].

Если в 1989 г. орошаемые площади с минерализацией ГВ ниже 1,0; 3,0 и выше 3,0 г/дм³, соответственно, составляли от общей площади 14,8; 32,2 и 53,0 %, то в 2018 г. они составляли 26,7; 33,1 и 40,2 %.

На Ширванском орошаемом массиве в 1989 г. засоленные, слабо, сильно и очень сильно засоленные территории соответственно составили 37,6; 38,4; 14,9 и 9,1 %, а в 2018 г. – 44,7; 29,0; 18,1 и 8,2 %.

Грунтовые воды распространены в конусах выносов рек и в прикуринской полосе на всей территории Ширванской степи, и глубина залегания их различна – от 1,0 до 5,0 м, иногда ещё глубже. ГВ с залеганием глубже 5,0 м в основном наблюдаются в верхней части конусов выносов рек. На юге, в прикуринской полосе, грунтовые воды залегают на глубине в 3–5 м (табл. 3, 4). Коэффициент фильтрации пород водоносного горизонта изменяется в интервале 0,1–22,0 м/сут, самое высокое значение имеет верхняя часть конусов выноса. При откачке воды из скважин дебит составлял 0,06–6,0 л/с, а удельный дебит – 0,54 л/с м. В предгорной части конусов выноса и в прикуринской полосе минерализация ГВ составляет до 1 г/дм³, а в низменной части повышается и достигает до 50,0 и более г/дм³, а жёсткость воды – 1,43–25,54 мг-экв/л [1, 4].

Первый напорный водоносный горизонт вскрыт на скважинах на трёх участках, отделяющихся друг от друга. Алиджанчай-Турианчай, Геокчай и Гирдиманчай-Ахсучайский – конусы выносов осадков хвалынского возраста на глубине 31–182 м. Они отделяются от ГВ глинами мощностью 5–85 м (табл. 3). Водоносные горизонты в верхней части Ахсучайского конуса выноса представлены щебнем и гравием, а на остальном участке – песками и супесями. Мощность водоносного горизонта изменяется в интервале 15–77 м. Пьезометрический уровень воды до эксплуатации Верхне-Ширванского канала по всей территории находился ниже поверхности земли, а в настоящее время – местами 0,9–16,5 м ниже, на севере 0,64–4,6 м выше, на юге, на левом берегу реки Куры, – 1,3–4,3 м ниже поверхности земли. На Геокчайском участке пьезометрический уровень воды и ниже поверхности земли (–20,8 м) и выше (+7,2 м), а на Гирдиманчай-Ахсучайском участке – выше поверхности земли (+0,4 – +8,2 м). Абсолютная отметка рельефа изменяется от 76,3 до 0 м, уклон местности 0,02–0,007. Коэффициент фильтрации водоносных пород изменяется в интервале 0,3–25,5 м/сут. При откачке воды из скважин дебит составлял: на Алиджанчай-Турианчайском участке – 13,3 л/с, на Геокчайском – 9,2 л/с, а на Гирдиманчай-Ахсучайском – 1,4 л/с, удельный дебит составил 1,0–4,2 л/с м. В верхней и центральной частях конусов выноса минерализация вод составляет до 1,0 г/дм³, по нижней части до

60,0 г/дм³, а жёсткость воды 1,43–300,0 мг-экв/л [1, 4].

Второй напорный водоносный горизонт вскрыт скважинами в породах хазарского возраста на глубине 75–274 м, а в прикуринской полосе – 150–235 м (табл. 3). Этот горизонт встречается повсюду, кроме Алиджанчайского конуса выноса. Второй водоносный горизонт от первого отделяют глинистые пески мощностью 10–160 м, а местами 70–110 м. Водоносные породы в верхней части конусов выносов представлены щебне-гравием и песком, в центральной части – песками, в прикуринской полосе – песком и песчаниками. Мощность их изменяется в пределах 10–40 м (местами 77 м) [1, 4]. Коэффициент фильтрации водоносных пород составляет 0,3–35,3 м/сут, а коэффициент водопроницаемости – 10–30 м²/сут. Пьезометрический уровень на Гирдиманчай-Ахсучайском участке установлен выше поверхности земли – 2,1–2,7 м, на Геокчайском участке и ниже, и выше поверхности земли, а на Алиджанчай-Турианчайском участке – ниже поверхности, в прикуринской полосе – выше поверхности земли – 1,3–4,3 м. Уклон потока 0,02–0,0004. При откачке воды из скважин дебит изменяется в пределах 0,18–6,7 л/сек, а удельный дебит составляет 0,03–1,0 л/с м. Общая жёсткость воды изменяется в интервале 3,6–15,8 мг-экв/л, а минерализация вод составляет до 0,4–4,2 г/дм³.

Третий напорный водоносный горизонт вскрыт скважинами на Алиджанчай-Турианчайском и Гирдиманчайском участках с осадками бакинского возраста в конусах выноса рек на глубинах 62–333,4 м (табл. 3). На Геокчайском участке третий напорный водоносный горизонт не встречается. Третий напорный водоносный горизонт от второго отделяется глинистыми слоями мощностью 7–165 м, а во многих местах 10–80 м. Водоносные породы в основном образованы мелко и тонко зернистыми песками и супесями, внутри них часто встречается тонкий глинистый слой. Мощность этих грунтов составляет 4,5–86,4 м, в основном 20–70 м. Их коэффициент фильтрации 0,1–17,9 м/сут, в основном 9 м/сут. Пьезометрический уровень воды однозначно расположен выше поверхности земли – 7,5–23,0 м. При откачке воды дебит скважины изменяется в интервале 3,01–8,5 л/с, удельный дебит составляет 0,41–1,0 л/с м. Общая жёсткость воды изменяется в интервале 1,2–111,8 мг-экв/л, а минерализация вод составляет 0,9–27,2 г/дм³.

Химический состав подземных вод разнообразный. В средней части конусов выноса рек минерализация подземных вод составляет 10–25 г/дм³, а в межконусных депрессиях – 31–35, ещё дальше – 25–50, в восточной части территории 30–55 г/дм³ и более. При изменении минерализации происходит мозаичное изменение химического состава подземных вод.

Таблица 3. Гидрогеологические параметры по пористо-слоистому водному бассейну Ширванской степи (до глубины 300–400 м, на 2018 г.) [1, 4, 7]

Table 3. Hydrogeological parameters across the porous-layered water basin of the Shirvan steppe (to a depth of 300–400 m, for 2018) [1, 4, 7]

Водоносные горизонты Aquifers	Отметка кровли водоносного горизонта Aquifer roof height	Статический и пьезометрический уровни Static and piezometric levels	Гидравлический уклон Hydraulic slope	Мощность водоносного горизонта Aquifer thickness	Дебиты скважин Flow rates of wells	Удельный дебит Specific flow rate	Коэффициент фильтрации водоносного горизонта, м/сут Aquifer filtration coefficient, m/day
	м/м				л/с м/l/s m		
Алиджанчай-Турянчайская территория Alijanchay-Turyanchay territory							
Безнапорный Unpressurized	–	0,4–25	0,025–0,0007	4,4–109,6	0,05–11,8	0,02–5,4	0,2–64,1
I напорный I pressure	13–128	+1,2–16,5	0,02–0,0007	4,8–170,7	0,2–13,3	0,04–3,4	0,4–27,9
II напорный II pressure	75–255	+5,5–14,5	0,025–0,0004	6,1–73,8	0,1–6,7	0,03–2,7	0,2–15,1
III напорный III pressure	62–316	–	0,05–0,004	4,5–49,1	0,05–7,1	0,02–3,8	0,1–17,9
Геокчайская территория Geokchai territory							
Безнапорный Unpressurized	–	0,5–73,3	0,025–0,0008	3,5–119,5	0,07–3,1	0,02–3,5	0,1–25,9
I напорный I pressure	21–100	+7,2–20,8	0,02–0,002	3,6–107,5	0,07–9,2	0,02–4,2	0,3...18,2
II напорный II pressure	93–274	+16,4–3,7	0,02–0,002	4,7–52,4	0,04–8,3	0,01–0,7	0,1–17,2
Гирдиманчай-Ахсучайская территория Girdimanchay-Akhsuchay territory							
Безнапорный Unpressurized	–	0,5–44,3	0,03–0,002	13,9–178,6	0,07–1,5	0,02–1,1	0,2–21,6
I напорный I pressure	21–83	+8,2–9,7	0,02–0,002	3–51	0,06–1,4	0,02–1,4	0,2–18,3
II напорный II pressure	83–170	+19,1–+2,9	0,02–0,0022	3,6–30,2	0,12–2	0,03–1,5	0,2–35,3
III напорный III pressure	89–240	18,6–43,2	–	7,7–86,4	0,04–4,1	0,003–0,4	0,1–9,9

Поэтому в составе пресных и маломинерализованных подземных вод преимущественно наблюдаются ионы гидрокарбоната, сульфата, калия и магния [21–26]. Химические типы воды в основном гидрокарбонатно-калиевые, сульфатно-гидрокарбонатные магниевые-калиевые, гидрокарбонатно-сульфатные калиево-магниевые и др. На территории, где минерализация воды выше 25–50 г/дм³, типы воды изменяются до хлоридно-натриевых.

По данным проведённых исследований и анализа собранных материалов можно сказать, что, если в 1989 г. территории, где уровень залегания ГВ до 1,0; 1,0–1,5; 1,5–2,0; 2,0–3,0; 3,0–5,0 и более 5,0 м, соответственно, составляют 4,3; 18,0; 28,5; 36,8; 10,2 и 2,2 % от общей площади, то в 2018 г. – 6,3; 14,8; 23,0; 41,7; 14,5 и 1,8 % (табл. 4, рис. 1). Пригодные для использования подземные воды (минерализация 1–3 г/дм³) распространены в верхней и средней частях конусов выноса рек. Общая минерализация подземных вод увеличивается по направлению к их движению, в средней части конусов выноса минерализация повышается на 3 г/дм³ и более и непригодна для использования. С повышением минерализации

происходит изменение химического состава подземных вод. Пресные и маломинерализованные воды имеют гидрокарбонатно-сульфатный кальциевый, сульфатно-гидрокарбонатный магниевый и смешанный состав катионов.

Там, где минерализация имеет большое значение, типы воды подвергаются метаморфизму до хлористо-натриевого типа. В общем, в большей части Ширванской степи наблюдается ограниченное количество подземных вод. А по направлению оси конусов выноса рек Геокчай, Турянчай и Ахсучай территории считаются благоприятными.

После 1975 г., с отводом ГВ коллекторно-дренажными системами, в 0–2 м толще засоленность грунтов уменьшилась на 0,19 %, а в толще 2–5 м – на 0,21 %. При оросительных каналах и на орошаемых территориях встречается хлоридно-сульфатно-магниевая и сульфатно-натриевые типы воды (0,3–1,0 % засоленности), а иногда хлоридно-сульфатно-натриево-калиевый тип засоленности (1,0–1,5 %) [1–8].

Сульфатно-магниевые-натриевые, иногда сульфатно-натриево-магниевые засоленность (1,5–2,0 %)

встречается на пашне и на целине. Сульфатно-кальциево-натриевая иногда сульфатно-натриево-кальциевая (2,0–2,5 %) и сульфатно-магниевое-кальциево-натриевая (2,5–3,0 %) – на целине, особенно в толще до 1,5 м и в слабоорошаемых зонах. Сульфатно-натриевая засоленность встречается в 0–50 м толще [7, 21].

В зоне аэрации и зоне насыщения встречается сульфатно-кальциево-натриевый и сульфатно-магниевое-кальциево-натриевый, особенно сульфатно-натриевый тип засоления. Из-за того, что в обеих зонах содержится одинаковый тип засоления, можно сделать вывод, что источником засоления вод зоны аэрации являются ниже расположенные горизонты.

Аналогичные типы засоленности встречаются во взвешенных и донных приносах потоков речных

вод. Величина и тип засоленности зависят непосредственно от солевого состава зоны.

Под влиянием антропогенных факторов в течение 60 лет УГВ поднялся более чем на 4,0 м. В 1962 г. на большей части площади Шарванской степи (около 84,0 %) подземные воды залегали на глубине 0–5,0 м, а в 1970–1980 гг. площадь территорий с глубиной залегания подземных вод 0–3,0 м увеличилась до 90 %. Поднятие УГВ продолжалось до 1995 г. с различной интенсивностью в связи с отсутствием или плохой работой КДС, что сопровождалось продолжением процесса засоления почвогрунтов [7]. В последующие годы в связи со строительством КДС и интенсификацией процессов испарения с поверхности ГВ, расположенных ближе к поверхности земли, глубины залегания УГВ постепенно стабилизировались.

Таблица 4. Уровень залегания, минерализация грунтовых вод и степень засоления почвогрунтов в Шарванском орошаемом массиве (тыс. га) [4–8]

Table 4. Level of occurrence, groundwater salinity and degree of soil salinization in Shirvan irrigation massif (thousand ha) [4–8]

Районы/Districts	Годы Years	Орошаемые площади, пригодные для сельского хозяйства. Irrigated areas suitable for agriculture	Глубина залегания грунтовых вод, м Depth of groundwater occurrence, m					Степень минерализации грунтовых вод, г/дм ³ Groundwater salinity degree, g/dm ³			Степень засоления почв, % Soil salinity degree, %			
			<1,0	1,0–2,0	2,0–3,0	3,0–5,0	>5,0	<1,0	1,0–3,0	>3,0	Незасоленные Non-saline	Слабозасо- ленные Subsaline	Среднезасо- ленные Medium saline	Сильнозасо- ленные Highly saline
Агдашский / Agdash	1984	37,7	1,7	16,4	16,8	2,8	0	4,5	17,8	15,4	8,2	15,6	8,9	5,0
	1985	37,7	2	16,6	16,3	2,8	0	4,6	19,3	13,8	9,1	17,6	7,4	3,6
	1986	39,3	3,6	19,6	13,6	2,4	0	4,4	18,8	16,1	18,4	15	4,6	1,3
	1987	38	1,8	14,6	14,8	5,1	0,7	5,8	14,2	18	19	12,4	4,5	2,1
	1988	38,1	1,7	14,7	15,8	5,2	0,7	5,9	14,2	18	19,1	12,6	4,6	1,8
	1989	38,3	1,7	14,7	14,5	5,6	1,8	6	14,1	18,2	19,1	12,8	4,5	1,9
	2012	34,5	4,2	15,0	8,4	4,3	2,5	4,02	23,9	6,5	12,1	10,9	8,1	3,4
	2013	34,5	2	16,2	11	5,3	–	3,6	18,4	12,5	12,1	10,9	8,1	3,4
	2014	34,5	1,6	15,7	11,6	5,1	0,47	4,99	18,9	10,6	12,1	9,9	8,1	4,4
	2015	34,5	0,27	20,1	11,2	3	–	18,2	12,2	4,1	13,7	10,9	5,8	4,1
Геокчайский / Geokchai	2018	34,5	0,9	20,9	13,0	5,3	–	14,2	16,2	4,1	13,7	11,0	5,7	4,1
	1984	25,9	2,8	9,1	11,8	2,2	0	1,2	11,6	13,1	12,1	6	4,3	3,5
	1985	26	2,6	9,6	11,6	2,2	0	1,5	13,2	11,3	13,1	5,6	4,3	3,0
	1986	26,1	2,5	11,8	9,4	2,4	0	9,3	9,1	7,7	13,2	6,5	3,8	2,6
	1987	26,5	0,8	11,0	10,9	3,6	0,2	9,9	9,6	7	13,4	6,8	3,4	2,9
	1988	26,2	0,6	11,0	10,8	3,6	0,2	9,9	9,7	6,6	13,1	7,1	3,2	2,8
	1989	26,7	0,6	11,8	10,3	3,9	0,1	10,3	10,6	5,8	13,5	7,6	3	2,6
	2012	26,2	4,1	9,8	5,4	4,4	2,5	9,6	10,9	5,7	14,9	6,1	3,9	1,3
	2013	26,2	1,9	9,6	10,9	3,8	–	7,1	10,6	8,5	14,9	6,1	3,9	1,3
	2014	26,2	1,4	9,5	9,7	4,3	1,3	6,8	11,7	7,7	12,9	6,1	3,9	3,3
Зардобский / Zardobsky	2015	26,2	0,36	12,0	9,9	3,9	–	14,6	5,2	6,4	15,7	5	4,4	1,1
	2018	26,2	0,7	10,8	9,0	4,8	0,9	13,6	6,2	6,4	15,7	5,0	4,5	1,0
	1984	30	8,1	9,7	4,8	2,1	5,3	2,5	4,4	23,1	7,3	2,5	3,6	16,6
	1985	30,3	3,7	18,0	7,8	0,8	0	4,5	11,7	14,1	7,6	7,4	3,6	11,7
	1986	30,4	3,4	17,2	8,9	0,9	0	4,6	11,4	14,4	7,9	7,3	3,7	11,5
	1987	31	1,6	21,7	6,9	0,8	0	4,1	8,6	18,3	9,5	9,3	4,4	7,8
	1988	30,8	1,5	21,6	6,9	0,8	0	4,2	8,9	17,7	9,6	9,4	4,4	7,4
	1989	31,3	1	20,1	9	1,2	0	4,4	13,7	13,2	9,5	8,7	5,8	7,3
	2012	32,7	0,79	15,9	10,5	5,6	0,45	2,7	10,2	20,3	13,2	8,1	5,2	6,7
	2013	33,2	0,78	15,6	11	5,8	–	2,8	10,2	20,1	13,2	8,1	5,2	6,7
	2014	33,2	0,73	14,9	12	5,6	–	2,7	10,9	19,6	13,2	8,1	5,2	6,7
	2015	33,2	0,45	11,8	17,6	3,4	–	5,9	14,6	12,7	9,5	11,3	7,4	5
	2018	33,2	0,5	14,0	13,0	5,7	–	4,9	15,5	12,8	9,5	11,3	7,4	5,0

Уджарский/Уджар	1984	24	3,2	11,9	7,5	1,4	0	0	7,7	16,3	2,5	6	7,3	8,2
	1985	24,3	1,8	13,6	7,8	1	0,1	2	6,7	15,6	4,2	11,1	5,4	3,6
	1986	24,6	2,8	13,0	7,8	1	0	0,9	7,2	16,5	4,8	11,5	5,4	2,9
	1987	24,7	2,1	14,3	7,4	0,9	0	1,4	6,3	17	4,8	11,7	5,3	2,9
	1988	25,3	2	14,5	7,8	1	0	1,6	6,7	17	4,9	12,5	5	2,9
	1989	25,8	1,8	13,8	9,4	1,5	0	2,4	8,8	14,6	5	12,9	5	2,9
	2011	24,9	0,54	13,3	8,9	2,2	–	1,2	4,5	19,2	11,8	5,4	2,8	4,9
	2012	24,9	0,58	13,2	9	2,2	–	1,2	4,5	19,2	10,8	5,4	2,8	5,9
	2013	24,9	0,41	10,1	9,2	5,2	–	0,63	4,1	20,2	10,8	5,4	2,8	5,9
	2014	24,9	0,39	9,8	9,4	5,3	–	0,91	8,9	15,1	10,8	4,4	2,8	6,9
Кюрдамирский/Кюрдамир	1984	52,2	4,5	12,4	15,2	7,7	12,4	0	0	52,2	5,1	6,8	16,8	23,5
	1985	53,1	4,5	12,6	15,9	7,7	12,4	0	0	53,1	15,1	18,2	6,9	12,9
	1986	53,8	3,9	28,3	16,8	3	1,8	0,3	11,2	42,3	16	22,9	11,1	3,8
	1987	56,6	3,6	31,5	17	3,4	1,1	1,2	12,3	43,1	16	26,1	10,7	3,8
	1988	54,8	3,4	30,9	16	3,4	1,1	1,2	12,3	41,3	16,1	24,7	10,3	3,7
	1989	57,2	2,5	28,4	20,9	3,9	1,5	1,7	12,7	42,8	17,1	26,1	10,5	3,7
	2012	52,8	2,4	23,6	16,3	5,8	4,7	2,1	11,6	39,1	12,5	23,8	11,1	5,4
	2013	52,8	2,2	23,7	16,2	5,6	5,1	2,3	13,5	37	12,5	23,8	11,1	5,4
	2014	52,8	2	22,8	17	11	–	3,8	35,2	13,8	12,5	23,8	11,1	5,4
	2015	52,8	6,6	16,7	16,7	11,3	1,5	8,6	13,1	31,1	23,4	18,9	7,3	3,2
Ахсуинский/Ахсуинский	1984	34,7	4,2	14,0	12,2	2,1	2,2	0	12,4	22,5	14,3	8,6	7,9	3,9
	1985	36,6	4	15,2	13,1	2,1	2,2	0	13,5	23,1	14,8	12	6,7	3,1
	1986	34,4	3,4	13,5	13,1	2,2	2,2	0	14,2	20,2	13,9	11,4	6,3	2,8
	1987	35	1,8	15,8	13	2,5	1,9	2,3	8	24,7	14	13,5	5,1	2,4
	1988	34,6	1,8	15,8	12,5	2,5	2	2,3	8,3	24	14	13,7	4,5	2,4
	1989	37,1	1,9	15,0	15,5	3,1	1,6	2,1	10,4	24,6	14,7	15,7	4,5	2,2
	2012	37	2,2	18,0	11,7	3,8	1,4	3,4	11,9	21,7	12,2	12,2	8,7	3,9
	2013	37	0,28	14,6	17,8	4,4	–	3,1	20,4	13,6	12,2	12,2	8,7	3,9
	2014	37	0,26	14,1	17,2	5,5	–	2,9	21,01	12,1	12,2	11,2	8,7	4,9
	2015	37	0,2	6,1	24,9	5,8	–	2,9	16,7	17,4	20,5	10,3	4,7	1,5
Агдажабулский/Agdjabul	2011	22	0,14	16,0	5,8	–	–	–	14,2	7,8	11,1	9,2	1,6	0,11
	2012	14,4	0,14	8,3	5,9	–	–	–	6,6	7,8	3,5	9,2	1,6	0,11
	2013	14,4	–	4,9	9,5	–	–	–	10,8	3,6	3,5	9,2	1,6	0,11
	2014	14,4	–	5,3	9,1	–	–	1,5	9,7	3,2	3,5	8,2	1,6	1,1
	2015	14,4	1,2	6,2	5,8	1,2	–	3,7	2,9	7,8	3,2	3,6	5,7	1,9
	2018	14,4	0,7	5,7	6,8	1,2	0	0,7	5,9	7,8	3,2	3,6	5,7	1,9

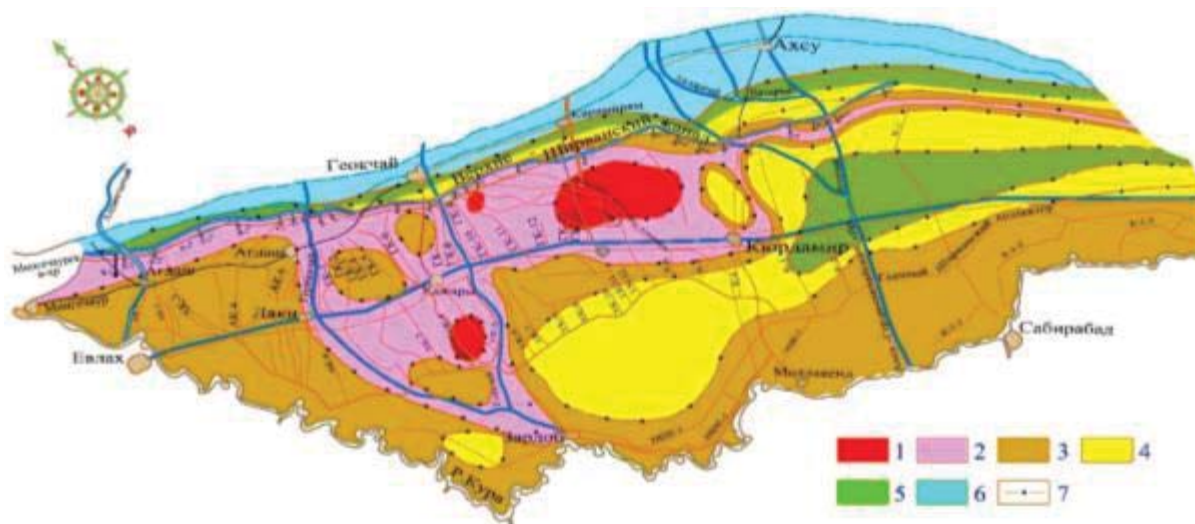


Рис. 1. Схематическая карта глубин залегания уровня грунтовых вод Ширванской степи [7] (по состоянию на 20.05.2018 г., составлена Ч.Д. Гюльмамедовым; М. 1:100000): уровень грунтовых вод, м: 1) <1,0; 2) 1,0–1,5; 3) 1,5–2,0; 4) 2,0–2,5; 5) 2,5–3,0; 6) >3,0; 7) границы участков с различными глубинами залегания уровня грунтовых вод

Fig. 1. Schematic map of the groundwater level depth of the Shirvan steppe [7] (as of 20.05.2018, composed by Ch.D. Gulmammadov; S. 1:100000): groundwater level, m: 1) <1,0; 2) 1,0–1,5; 3) 1,5–2,0; 4) 2,0–2,5; 5) 2,5–3,0; 6) >3,0; 7) boundaries of sites with different depths of groundwater occurrence

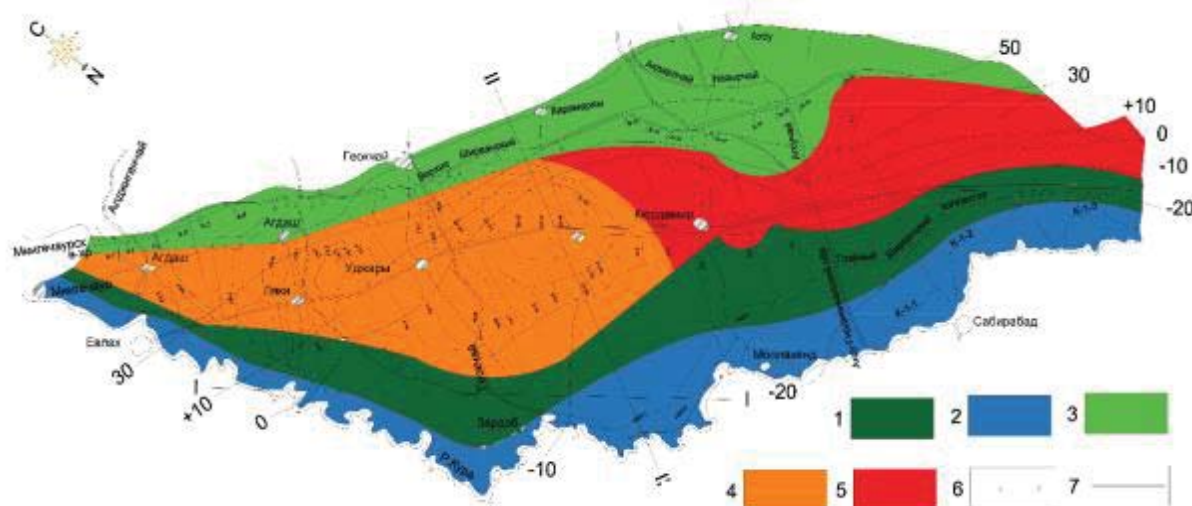


Рис. 2. Схематическая карта районирования Ширванской степи по типам режима грунтовых вод за 1980–2020 гг. (составлена Ч.Д. Гюльмамедовым). Типы режима: 1 – ирригационные-климатический; 2 – гидрологический; 3 – ирригационный; 4 – ирригационно-поливно- дренажный; 5 – ирригационно-поливной; 6 – линии типа режимов; 7 – гидрозогипсы

Fig. 2. Schematic map of Shirvan steppe zoning by types of groundwater regime for 1980–2020 (compiled by Ch.D. Gulmamedov). Regime types: 1 – irrigation-climatic; 2 – hydrological; 3 – irrigation; 4 – irrigation-irrigation-drainage; 5 – irrigation-irrigation; 6 – line type modes; 7 – hidroisohypsés

Режим ГВ Ширванской степи изучали многие исследователи: О.П. Саваренский, В.А. Приклонский, Н.В. Роговская, Д.М. Кац, Г.Ю. Исрафилов, Ф.Ш. Алиев, Ч.Дж. Гюльмамедов и др. [2–8]. К настоящему времени имеется большое количество работ, рассматривающих этот вопрос в различных аспектах [17–28].

Нами при обработке материалов многолетних наблюдений за режимом подземных вод были выполнены две стадии исследований. Сначала выявлялись качественные, а затем устанавливались количественные связи между генетическими типами режимов и режимообразующими (атмосферные осадки, орошение, климат и др.) факторами. Качественную определяли путём визуального сопоставления хронологических интегральных и типовых кривых, а количественную – путём статистической обработки показателей режима, методом наименьших квадратов выявлены корреляционные зависимости [4, 7]. Выделялись генетические типы режима – климатический, гидрологический, ирригационный, ирригационно-поливной-дренажный, ирригационно-поливной (рис. 2).

К климатическому типу отнесены режимы с высокой корреляционной связью колебания УГВ от сезонной и многолетней периодичности атмосферных осадков; для гидрологического типа характерна аналогичная зависимость – от поверхностного стока, для ирригационно-поливного-дренажного типа – от водоподачи и водосбора. Климатический режим распространен там, где нет влияния искусственных факторов. Коэффициент корреляции

между глубиной залегания ГВ и атмосферными осадками (A) равен 0,68. Гидрологический тип режима выделен в зоне влияния р. Куры, где отсутствует влияние дренажа, которое характеризуется синхронностью сезонных и интегральных кривых УГВ и расхода р. Куры. Коэффициент корреляции между УГВ и стоком реки составляет 0,75 [7]. Ирригационный тип режима формируется под влиянием инфильтрационных вод через каналы и орошаемые поля. Коэффициент корреляции между УГВ и расходами канала равен 0,91. Ирригационно-поливной-дренажный тип выявляется на основании тесной корреляционной зависимости от дренажного стока при коэффициенте корреляции 0,74. Ирригационно-поливной тип режима ГВ имеет тесную корреляционную связь с водоподачей. Влияние водопадачи на УГВ, помимо подпитывания их фильтрационными водами, оказывают также инфильтрационные воды с орошаемых полей.

Заключение

В Ширванской степи гидрогеологические условия под воздействием антропогенных факторов подверглись серьезному изменению. С 1930 г. за счёт строительства крупных гидротехнических сооружений и ирригационно-мелиоративных систем, а также расширения орошаемых площадей и интенсивного применения поверхностного орошения резко изменился уровень и гидрохимический режим ГВ. В 1930 г. уровень залегания ГВ в среднем составлял 7,0 м, а в 1970 г. – 2,4 м. С 1930 по 1950 гг. уровень грунтовых вод за год поднимался

в среднем на 5 см, а с 1950 по 1980 гг. – на 19 см, в последующие годы за счёт испарения и работы коллекторно-дренажных сетей уровень стабилизировался. После строительства Верхне-Ширванского канала, через пять лет (построен в 1958 г.), пьезометрический уровень первого напорного водоносного горизонта вышел на поверхность земли, а потом стабилизировался. На исследуемой территории гидрохимический режим ГВ серьёзно изменился и уменьшился более чем в два раза, а напорный не изменился. Минерализация ГВ с 1950 по 1960 гг. поднялась, а после постепенно снизилась. Это связано с поступлением орошаемых вод в грунтовые воды и с работой коллекторно-дренажных сетей. Выявлено, что грунтовые и напорные воды одинакового минералогического состава различаются по химическому составу и типу. Грунтовые воды со степенью минерализации до $1,0 \text{ г/дм}^3$ в основном составе являются сульфатно-гидрокарбонатно-кальциевыми, а напорные воды гидрокарбонатно-сульфатно-кальцево-магниевыми. А со степенью

минерализации до $3,0 \text{ г/дм}^3$ в основном хлоридно-сульфатно-натриевого типа и сульфатно-хлоридно-магниевого типа.

В течение 80 лет на территории Ширванской степи УГВ поднялся более чем на 4,1 м, а минерализация их уменьшилась на $16,2 \text{ г/дм}^3$. Режим подземных вод в основном формируется за счёт орошения земель и дренажа.

По синхронности изменения режимобразующих факторов и уровня ГВ выделялись генетические типы режима – климатический, гидрологический, ирригационный, ирригационно-поливной-дренажный, ирригационно-поливной, и определялись площади их преимущественного развития. К климатическому типу отнесены режимы с высокой корреляционной связью колебания уровня ГВ, от сезонной и многолетней периодичности атмосферных осадков; для гидрологического типа характерна аналогичная зависимость – от поверхностного стока, для ирригационно-поливного-дренажного типа – от водоподачи и водосбора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алиев Ф.Ш. Подземные воды Азербайджанской республики, использование запасов и геологические проблемы. – Баку: Чашыоглы, 2000. – 325 с.
2. Ахмедзаде А.Д., Гашимов А.Д. Кадастр мелиоративных и водохозяйственных систем. – Баку: Азернешр, 2006. – 626 с.
3. Оценка гидрогеолого-мелиоративного условия земель, расположенных в зоне влияния Верхне-Ширванского канала и разработка научно обоснованных мероприятий для её улучшения / Г.А. Хасаев, Д.М. Исмаилов, М.Я. Асадов, П.А. Абдуллаев, Ш.Д. Даниялов, Г.М. Магеррамов, А.Г. Рагимова // Годовой отчёт Научно-производственного объединения «Гидротехника и Мелиорации» Азербайджана. – Баку: 2019. – 65 с.
4. Гюльмамедов Ч.Д. Взаимосвязи поверхностных и подземных вод Ширванской степи Азербайджана // Международный журнал «Наука и мир». – 2018. – Т. II. – № 10 (62). – С. 14–20.
5. Геология Азербайджана. Т. VIII. Гидрогеология и инженерная геология/ под ред. А.Б. Алекперова и др. – Баку: Изд-во “Nafta-Press”, 2008. – 368 с.
6. Гюльмамедов Ч.Д. Влияние техногенной деятельности человека на гидрогеологические условия // Международный журнал «Наука и мир». – 2020. – Т. I. – № 2 (78). – С. 15–19.
7. Листенгартен В.А. Формирование ресурсов подземных вод аллювиально-пролювиальных равнин. – Баку: Изд-во «Элм», 1987. – 164 с.
8. Ибрафимов Ю.Г. Формирование, прогноз и рациональное использование ресурсов пресных подземных вод предгорных равнин Азербайджанской Республики: автореф. дис. ... д-ра наук. – Баку, 2005. – 48 с.
9. Семенчук А.В. Условия формирования эксплуатационных запасов подземных вод юго-западной части Калининградского полуострова // Региональная геология и металлогения. – 2017. – № 69. – С. 61–68.
10. Семенчук А.В. Изучение условий формирования эксплуатационных запасов подземных вод юго-западной части Калининградского полуострова // Материалы V международной конференции молодых ученых и специалистов памяти академика А.П. Карпинского. – СПб, ВСЕГЕИ, 2017. – С. 911–914.
11. Geochemical and magnetic properties of sediments as pollution indicators. Case study: Suquia river, Córdoba, Argentina / L.D. Sepúlveda, K.L. Lecomte, A.I. Pasquini, E.G. Mansilla, M.A.E. Chaparro // Revista Mexicana de Ciencias Geológicas. – 2019. – Vol. 36. – P. 183–194.
12. Барановская Е.И. Гидрогеологическое строение и гидрогеохимические условия артезианского межгорного бассейна Хэйхэ (северо-западн. Китай): автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. – М., 2018. – 27 с.
13. Литвак Р.Г. Расчеты понижений уровней грунтовых вод от действия дренажных скважин в условиях аридного климата с учетом неоднородной инверсии испарения грунтовых вод // Центральноазиатский журнал исследований воды. – 2017. – Т. 3. – № 4. – С. 18–23.
14. Дедюлина Е.А., Василевский П.Ю., Поздняков С.П. Чувствительность расчетов инфильтрационного питания к параметру связности пор зоны аэрации // Вестник Московского университета. Сер. 4. Геология. – 2020. – № 1. – С. 81–87.
15. Evaluation of geochemical baselines and metal enrichment factor values through high ecological quality reference points: a novel methodological approach / R. Selvaggi, B. Damianić, E. Goretti, M. Pallottini, C. Petroselli, B. Moroni, G. La Porta, D. Cappelletti // Environmental Science and Pollution Research. – 2020. – Vol. 27. – Iss. 1. – P. 930–940.
16. Relationships between riparian evapotranspiration and groundwater depth along a semiarid irrigated river valley / M.R. Lurtz, R.R. Morrison, T.K. Gates, G.B. Senay, A.S. Bhaskar, D.G. Ketchum // Hydrological Processes. – 2020. – Vol. 34. – № 8. – P. 1714–1727. DOI: 10.1002/hyp.13712.

17. Василевский П.Ю., Ван П. Оценка скорости фильтрации из русла реки по данным суточных колебаний температуры донных отложений на примере р. Хэйхэ (Внутренняя Монголия, Китай) // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 4. Геология. – 2019. – № 6. – С. 81–86.
18. Питьева К.Е., Барановская Е.И. Гидрогеохимические условия грунтового водоносного комплекса артезианского бассейна Хэйхэ // Вестник Московского университета. Сер. 4. Геология. – 2015. – № 2. – С. 106–115.
19. Кронмиллер Дж.Г., Ноубл Б.Ф. Прерывистость мониторинга экологических последствий в регионе Нижняя Атабаска в Альберте, Канада: институциональные проблемы долгосрочного мониторинга и управления кумулятивными последствиями // Экологическое обозрение. – 2018. – Т. 26. – Вып. 2. – С. 169–180.
20. Geochemical distribution of major and trace elements in agricultural soils of Castilla-La Mancha (central Spain): finding criteria for baselines and delimiting regional anomalies / S. Bravo, E. García-Ordiales, F.J. García-Navarro, J.Á. Amorós, C. Pérezde-los-Reyes, R. Jiménez-Ballesta, J.M. Esbrí, E.M. García Noguero, P. Higuera // Environmental Science and Pollution Research. – 2019. – Vol. 26. – Iss. 4. – P. 3100–3114.
21. Groundwater geochemistry and microbial community structure in the aquifer transition from volcanic to alluvial areas / S. Amalfitano, A.D. Bon, A. Zoppini, S. Ghergo, S. Fazi, D. Parrone, P. Casella, F. Stano, E. Preziosi // Water Resources. – 2014. – Vol. 65. – P. 384–394.
22. Куренной В.В., Куренная Л.М., Соколовский Л.Г. Общее гидрогеологическое районирование. Концепции и реализации // Разведка и охрана недр. – 2009. – № 9. – С. 42–48.
23. Barthel R.A. Call for more fundamental science in regional hydrogeology // Hydrogeology Journal. – 2014. – Vol. 22. – № 3. – P. 507–510.
24. Montcoudiol N., Molson J., Lemieux J.-M. Groundwater geochemistry of the Outaouais Region (Quebec, Canada): a regional-scale study // Hydrogeology Journal. – 2014. – Vol. 23. – № 2. – P. 377–396.
25. Wang J., Zuo R., Caers J. Discovering geochemical patterns by factor-based cluster analysis // Journal of Geochemical Exploration. – 2017. – Vol. 181. – P. 106–115.
26. Groundwater co-contaminant behavior of arsenic and selenium at a lead and zinc smelting facility / R.T. Wilkin, T.R. Lee, D.G. Beak, R. Anderson, B. Burns // Applied Geochemistry. – 2018. – Vol. 89. – P. 255–264.

Информация об авторах

Чингиз Джахангир оглы Гюльмамедов, кандидат геолого-минералогических наук, доцент, заведующий отделом грунтоведения и строительных материалов, ОАО «Научно Исследовательский Институт Мелиорации», Азербайджанская республика, 1130, г. Баку, ул. И. Дадашова, 324. gcin56@mail.ru; <https://orcid.org/0009-0000-7920-9111>

Поступила в редакцию: 17.05.2023

Поступила после рецензирования: 17.06.2023

Принята к публикации: 10.01.2024

REFERENCES

1. Aliyev F.Sh. *Underground waters of the Republic of Azerbaijan, use of reserves and geological problems*. Baku, Chashyogly Publ., 2000. 325 p. (In Russ.)
2. Ahmadzade A.D., Hashimov A.C. *Cadastre of land reclamation and water management systems*. Baku, Azernashr Publ., 2006. 626 p. (In Russ.)
3. Khasayev Q.A., Ismailov C.M., Asadov M.Ya., Abdullaev P.A., Danyalov Sh.D., Rahimova A.G., Magerramov G.M. Assessment of hydrogeological and ameliorative conditions of lands located in the zone of the impact of Upper Shirvan Canal and development of scientifically justified measures for its improvement. *Azerbaijan Hydrotechnique and Melioration Scientific Production Association annual report*. Baku, 2019. 65 p. (In Russ.)
4. Gulmammadov Ch.D. Interrelationships of surface and ground waters in the Shirvan steppe of Azerbaijan. *International scientific journal*, 2018, vol. II, no. 10 (62), pp. 14–20. (In Russ.)
5. *Geology of Azerbaijan*. Vol. VIII. *Hydrogeology and engineering geology*. Ed. by Alekberov A.B. Baku, Nafta-Press Publ., 2008. 368 p. (In Russ.)
6. Gulmammadov Ch.D. The impact of manmade activities on hydrogeological conditions. *International scientific journal*, 2020, vol. I, no. 2 (78), pp. 15–19. (In Russ.)
7. Listengarten V.A. *Formation of groundwater resources of alluvial-proluvial plains*. Baku, Elm Publ. House, 1987. 164 p. (In Russ.)
8. Israfilov Yu.G. *Formation, forecast and rational use of resources Fresh groundwater resources in foothill plains of Azerbaijan Republic*. Dr. Diss. Abstract. Baku, 2005. 48 p. (In Russ.)
9. Semenchuk A.V. Conditions of formation of exploitable groundwater reserves in the southwestern part of the Kaliningrad Peninsula. *Regional Geology and Metallogeny*, 2017, no. 69, pp. 61–68. (In Russ.)
10. Semenchuk A.V. Study of conditions of formation of exploitable groundwater reserves in the southwestern part of the Kaliningrad Peninsula. A.V. Semenchuk. *V International Conference of young scientists and specialists in memory of Academician A.P. Karpinsky*. St Petersburg, VSEGEI Publ., 2017. pp. 911–914. (In Russ.)
11. Sepúlveda L.D., Lecomte K.L., Pasquini A.I., Mansilla E.G., Chaparro M.A.E. Geochemical and magnetic properties of sediments as pollution indicators. Case study: Suquia River, Córdoba, Argentina. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 2019, vol. 36, pp. 183–194.

12. Baranovskaya E.I. *Hydrogeological structure and hydrogeochemical conditions of the Artesian Intermountain Heihe Basin (Northwest China)*. Cand. Diss. Abstract. Moscow, 2018. 27 p. (In Russ.)
13. Litvak R.G. Calculations of lowering of groundwater levels from the action of drainage wells under arid climate conditions, taking into account the heterogeneous inversion of groundwater evaporation. *Central Asian Journal of Water Research*, 2017, vol. 3, no. 4, pp. 18–23. (In Russ.)
14. Dedyulina E.A., Vasilevskii P.Yu., Pozdnyakov S.P. Sensitivity of calculations of infiltration feeding to the parameter of connectivity of pores in the aeration zone. *Vestnik (Herald) of the Moscow University. Ser. 4. Geology*, 2020, no. 1, pp. 81–87. (In Russ.)
15. Selvaggi R., Damianić B., Goretti E., Pallottini M., Petroselli C., Moroni B., La Porta G., Cappelletti D. Evaluation of geochemical baselines and metal enrichment factor values through high ecological quality reference points: a novel methodological approach. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, vol. 27, Iss. 1, pp. 930–940.
16. Lurtz M.R., Morrison R.R., Gates T.K., Senay G.B., Bhaskar A.S., Ketchum D.G. Relationships between riparian evapotranspiration and groundwater depth along a semiarid irrigated river valley. *Hydrological Processes*, 2020, vol. 34, no. 8, pp. 1714–1727. DOI: 10.1002/hyp.13712.
17. Vasilevsky P.Yu., Van P. Estimation of filtration velocity from river bed according to daily temperature variations of bottom sediments by the example of Heihe River (Inner Mongolia, China). *Vestnik (Herald) of the Moscow University. Ser. 4. Geology*, 2019, no. 6, pp. 81–86. (In Russ.)
18. Pityeva K.E., Baranovskaya E.I. Hydrogeochemical conditions of the groundwater aquifer complex of the Heihe artesian basin. *Vestnik (Herald) of the Moscow University. Series 4. Geology*, 2015, no. 2, pp. 106–115.
19. Cronmiller J.G., Noble B.F. The discontinuity of environmental effects monitoring in the Lower Athabasca region of Alberta, Canada: institutional challenges to long-term monitoring and cumulative effects management. *Environmental Reviews*, 2018, vol. 26, Iss. 2, pp. 169–180.
20. Bravo S., García-Ordiales E., García-Navarro F.J., Amorós J.Á., Pérezde-los-Reyes C., Iménez-Ballesta R., Esbrí J.M., García Nogueró E.M., Higuera P. Geochemical distribution of major and trace elements in agricultural soils of Castilla-La Mancha (central Spain): finding criteria for baselines and delimiting regional anomalies. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, vol. 26, Iss. 4, pp. 3100–3114.
21. Amalfitano S., Bon A.D., Zoppini A., Ghergo S., Fazi S., Parrone D., Casella P., Stano F., Preziosi E. Groundwater geochemistry and microbial community structure in the aquifer transition from volcanic to alluvial areas. *Water Resources*, 2014, vol. 65, pp. 384–394.
22. Kurennaya V.V., Kurennaya L.M., Sokolovsky L.G. General hydrogeological zoning. Concepts and implementations. Exploration and protection of subsoil. *Intelligence and security*, 2009, no. 9, pp. 42–48. (In Russ.)
23. Barthel R.A. Call for more fundamental science in regional hydrogeology. *Hydrogeology Journal*, 2014, vol. 22, no. 3, pp. 507–510.
24. Montcoudiol N., Molson J., Lemieux J.-M. Groundwater geochemistry of the Outaouais Region (Quebec, Canada): a regional-scale study. *Hydrogeology Journal*, 2014, vol. 23, no. 2, pp. 377–396.
25. Wang J., Zuo R., Caers J. Dickovering geochemical patterns by faktor-based cluster analysis. *Journal of Geochemical Exploration*, 2017, vol. 181, pp. 106–115.
26. Wilkin R.T., Lee T.R., Beak D.G., Anderson R., Burns B. Groundwater co-contaminant behavior of arsenic and selenium at a lead and zinc Smelting facility. *Applied Geochemistry*, 2018, vol. 89, pp. 255–264.

Information about the authors

Chingiz J. Gulmammadov, Cand. Sc., Associate Professor, Head of Soil Science and Construction Materials Department, Amelioration Scientific-Research Institute LLC, 324, I. Dadashov street, Baku, 1130, Azerbaijan. gcin56@mail.ru; <https://orcid.org/0009-0000-7920-9111>

Received: 17.05.2023

Revised: 17.06.2023

Accepted: 10.01.2024

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 29.01.2024. Дата выхода журнала: 31.01.2024.
Формат 60х84/8. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл. печ. л. 27,10. Уч.-изд. л. 24,51.
Заказ 19-24. Тираж 500 экз. Цена свободная.



Издательство

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Адрес учредителя, редакции, издателя, типографии:
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, каб. 139.

