

мента моделирования УВ систем является способом снижения экономических рисков и позволяет избежать нерациональных затрат, в особенности когда речь идет о таких малоизученных регионах, как северная часть Баренцева моря и Восточно-Сибирское море.

ЛИТЕРАТУРА

1. Заварзина, Г.А. Перспективы поисков нефти и газа на шельфе Восточно-Сибирского моря / Г.А. Заварзина, Р.Р. Мурзин, Д.С. Шапабаева, О.А. Захарова / VII Международная научно-практическая конф. и выставка EAGE «Санкт-Петербург 2016»: Тезисы докладов. — СПб., 2016.
2. Заварзина, Г.А., Тектоническое районирование шельфа Восточно-Сибирского и Чукотского морей на основании комплексной интерпретации геолого-геофизических данных / Г.А. Заварзина, Д.С. Шапабаева, Р.Р. Мурзин, О.А. Захарова, Д.А. Колчанов // РРОнефть. Профессионально о нефти. — 2017. — № 2(4). — С. 53–60.
3. Прищепа, О.М. Нефтегазоносные системы Тимано-Печорского осадочного бассейна (включая акваториальную печороморскую часть) / О.М. Прищепа, Т.К. Баженова, В.И. Богацкий // Геология и геофизика. — 2011. — Т. 52. — № 8. — С. 1129–1150.
4. Русак, И.А. Оценка перспектив нефтегазоносности терригенных отложений верхней перми восточной части Печорского моря / И.А. Русак, Н.И. Зобнина, М.М. Жесткова // Труды 11-й Международной конференции и выставки по освоению ресурсов нефти и газа Российской Арктики и континентального шельфа стран СНГ (RAO / CIS Offshore 2013). — СПб.: ХИМИЗДАТ, 2013. — С. 58–63.
5. Ступакова, А.В. Нефтегазоносность Баренцевоморского шельфа / А.В. Ступакова, Т.А. Кирихина // Геология, методы поисков, разведки и оценки месторождений топливно-энергетического сырья. Обзор. — Вып. 6. — М.: ЗАО «Геоинформмарк», 2001. — 62 с.
6. Ступакова, А.В. Перспективы нефтегазоносности мезозойского разреза Баренцевоморского бассейна / А.В. Ступакова, А.А. Кирихина, Д.А. Сулова, Д.А. Норина и др. // Георесурсы. — 2015. — № 2(61). — С. 13–27.
7. Супруненко, О.И. Перспективы нефтегазоносности Печорского и Российской части шельфа Баренцева морей по результатам бассейнового моделирования 2D / О.И. Супруненко, И.В. Орешкин, Н.В. Лопатин, К.Г. Вискунова, О.И. Меркулов // Геология, геофизика

- и разработка нефтяных и газовых месторождений. — 2007. — № 12. — С. 4–11.
8. Шапабаева, Д.С. Геологическое строение и оценка перспектив нефтегазоносности Восточно-Сибирского моря на основе моделирования углеводородных систем / Д.С. Шапабаева, Г.А. Заварзина, О.А. Захарова // Геокрым-2016. Проблемы нефтегазовой геологии и геофизики: Матер. VI Международной науч.-прак. конф. ЕАГО. — Алушта, 2016.
 9. Hantschel, T., Fundamentals of Basin and Petroleum Systems Modeling / T. Hantschel, A.I. Kauerauf. — Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009.
 10. Magoon, L.B. Alaskan North Slope Petroleum Systems (open-file Report) / L.B. Magoon, P.G. Lillis, K.J. Bird, C. Lampe, K.E. Peters. — USGS, 2002. — 3–324.
 11. Schenk, O. Petroleum System Modeling of Northern Alaska / O. Schenk, K.E. Peters, L.B. Magoon, K.J. Bird // Basin Modeling: New Horizons in Research and Applications: AAPG Hedberg Series. — 2012. — № 4. — P. 317–338.
 12. Sherwood, K.W. Structure and stratigraphy of the Hanna Trough, U.S. Chukchi Shelf / K.W. Sherwood, P.P. Johnson, J.D. Craig, S.A. Zerwick, R.T. Lothamer, D.K. Thurston and S.B. Hurlbert // Tectonic Evolution of the Bering Shelf-Chukchi Sea-Arctic Margin and Adjacent Landmasses, Geological Society of America Special Paper 360. — Boulder, Colorado. — 2002. — P. 39–66.
 13. Smelror, M. Geological History of the Barents sea, Norway / M. Smelror, O.V. Petrov, G.B. Larssen, S.C. Werner. — Geological Survey of Norway: edited by Geological Survey of Norway, 2009.
 14. Sobolev, P. Cenozoic uplift and erosion of the Eastern Barents Sea — constraints from offshore well data and the implication for petroleum system modelling. / P. Sobolev. — Z. dt. Ges. Geowiss, Stuttgart. — 2012. — № 163/3. — P. 323–338.

© Коллектив авторов, 2018

Заварзина Галина Александровна // Zavarzina.GA@gazpromneft-ntc.ru
Шапабаева Динара Саламатовна // Shapabaeva.DS@gazpromneft-ntc.ru
Космынин Владислав Александрович // Kosmyinin.VA@gazpromneft-ntc.ru
Захарова Оксана Александровна // Zaharova.OA@gazpromneft-ntc.ru

ГИДРОГЕОЛОГИЯ И ИНЖЕНЕРНАЯ ГЕОЛОГИЯ

УДК 553.682.2

Щербакова Т.А.¹, Бахтин А.И.², Шевелев А.И.¹
(1 — ФГУП «ЦНИИгеолнеруд», 2 — ФГАОУ ВО «Казанский федеральный университет»)

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС ФОРМИРОВАНИЯ ГИДРОМАГНЕЗИТА В КОРАХ ВЫВЕТРИВАНИЯ СЕРПЕНТИНИТОВ И КАЙНОЗОЙСКИХ ОСАДОЧНЫХ КОМПЛЕКСАХ

Проведен расчет энергии Гиббса по реакции гидролиза серпентинита на основе термодинамической активности составляющих компонент с формированием гидромагнезита как в зоне гипергенеза серпентинитов, так и в прилегающих современных озерах. Полученные расчеты подтверждаются аналитическими исследованиями. **Ключевые слова:** серпентинит, гидромагнезит, гидролиз, кора выветривания, энергия Гиббса, термодинамическая активность, концентрация.

Shcherbakova T.A.¹, Bakhtin A.I.², Shevelev A.I.¹
(1 — TSNIIGeolnerud, 2 — KFU)

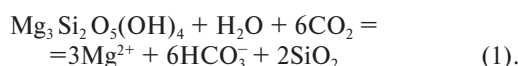
HYDROCHEMICAL PROCESS OF HYDROMAGNESITE FORMATION IN WEATHERING CRUSTS OF SERPENTINITES AND CENOZOIC SEDIMENTARY COMPLEXES

*The calculation of Gibbs energy for the reaction of hydrolysis of serpentinite based on the thermodynamic activity of constituent components with the formation of hydromagnesite both in the zone of hypergenesis of serpentinites and in adjacent modern lakes is carried out. The obtained calculations are confirmed by analytical studies. **Keywords:** serpentinite, hydromagnesite, hydrolysis, weathering crust, Gibbs energy, thermodynamic activity, concentration.*

Последовательность апомагматических неразрывно связанных процессов определяет потенциальность материнского субстрата генерировать магниенное вещество: первичная ультраосновная порода

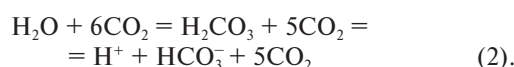
(дунит, пироксенит и т.д.) подвергается процессам серпентинизации, по серпентинитам развивается гипергенез, который завершает подготовку субстрата (как примеры гипергенных источников магниевого материала).

Серпентиниты образуются в океанической коре путем гидротермального преобразования офиолитовых гипербазитов (дунитов, перидотитов) и слагаются хризолитом, лизардитом, антигоритом с общей формулой $Mg_6[Si_4O_{10}](OH)_8$. Часто формулу упрощают и записывают ее в виде $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$. В условиях гумидного выветривания серпентиновые минералы подвергаются гидролизу с разложением на ионы Mg^{2+} , HCO_3^- и опал SiO_2 , переходящий затем в халцедон и кварц. Этот процесс можно выразить в виде реакции:

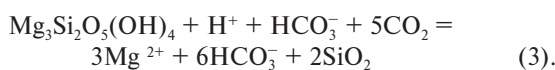


В такой записи изменение энергии Гиббса реакции (1) в стандартных условиях [1, 2] составляет величину $\Delta r G^\circ = 33,24$ кДж/моль. Положительное значение этой энергии свидетельствует о том, что в такой записи реакция (1) протекать слева направо не будет.

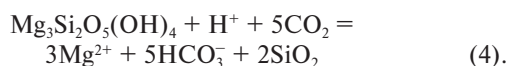
В реакции (1) выделим подреакцию (2):



Подреакция (2) показывает, что в воде, равновесной с земной атмосферой, образуется небольшое количество угольной кислоты, которая диссоциирует в воде на ионы H^+ и HCO_3^- . Подставим продукты реакции (2) в реакцию (1) вместо компонент H_2O и $6CO_2$ и получим реакцию (3):



Сократив один ион HCO_3^- в обеих частях уравнения (3) получим новое выражение реакции гидролиза серпентиновых минералов:



Изменение энергии Гиббса реакции (4) уже в стандартных условиях составляет отрицательную величину $\Delta r G^\circ = -11,42$ кДж/моль. Это означает, что уже в стандартных условиях будет происходить разложение (гидролиз) серпентиновых минералов с образованием ионов Mg^{2+} и HCO_3^- . Изменение полной энергии Гиббса реакции (4) при температуре 25 °С и давлении 1 бар будет определяться уравнением (5):

$$\Delta r G = \Delta r G^\circ + 5,7079 \cdot \lg(\alpha^3_{Mg^{2+}} \cdot \alpha^5_{HCO_3^-} / \alpha_{H^+} \cdot \alpha^5_{CO_2}), \quad (5),$$

где α — термодинамическая активность компонент реакции (4), указываемых подстрочным индексом. Активность газового компонента CO_2 заменяется на его фугитивность f_{CO_2} , которая равна парциальному давлению этого газа в системе, а активности ионов принимаются равными приведенной к безразмерной величине концентрации иона в системе.

Задаваясь концентрациями ионов Mg^{2+} , HCO_3^- и парциальным давлением P_{CO_2} в системе можно из уравнения (5) найти значения рН среды, при которых должен происходить гидролиз серпентиновых минералов, при которых изменение полной энергии Гиббса $\Delta r G$ реакции (4) будет отрицательной величиной (< 0). Так, например, используя значения концентрации ионов Mg^{2+} , HCO_3^- в воде оз. Салда в Турции (табл. 1) и величину парциального давления углекислого газа в атмосфере Земли $P_{CO_2} = 0,0003$ бар, получим: $\alpha_{Mg^{2+}} = 0,00032902$, $\alpha_{HCO_3^-} = 0,00198185$; $f_{CO_2} = 0,0003$. Подставляя их в выражение (5) и заменяя знак равенства на неравенство ($0 >$) получим неравенство:

$$0 > -47,6587 - 5,7079 \lg \alpha_{H^+},$$

из которого найдем $\lg \alpha_{H^+} > 8,35$. Этот результат показывает, что реакция (4) разложения серпентиновых минералов может протекать слева направо при значениях $pH < 8,35$, т.е. в кислых и слабощелочных водных средах. При уменьшении в среде концентраций ионов Mg^{2+} и HCO_3^- это предельное значение величины рН увеличивается. Так, например, для значений химизма родниковой воды на берегу оз. Салда в Турции (табл. 2)

Таблица 1
Химический состав поверхностной воды с южного берега (мелководье) оз. Салда (Турция)

№	Компонент	Содержание, мг\л
1	рН (в единицах рН)	9,20±0,05
2	сухой остаток	2115,0±105,8
3	жесткость общая, мг-экв\дм ³	27,31
4	натрий	233,1±23,3
5	калий	23,46±3,52
6	железо	0,031±0,009
7	кальций	3,32±0,33
8	магний	329,02±21,80
9	хлориды	218,02±21,80
10	сульфаты	31,27±6,25
11	гидрокарбонаты	1981,85±198,19

анализ выполнен в лаборатории АТСИЦ ФГУП «ЦНИИГеолнеруд»

Таблица 2
Химический состав воды из родника на западном берегу оз. Салда (Турция)

№	Компонент	Содержание, мг\л
1	рН (в единицах рН)	8,78±0,05
2	сухой остаток	950,0±47,5
3	жесткость общая, мг-экв\дм ³	10,71
4	натрий	30,18±3,02
5	калий	1,95±0,29
6	железо	0,0275±0,0083
7	кальций	3,40±0,34
8	магний	128,05±12,81
9	хлориды	24,81±2,48
10	сульфаты	18,93±3,79
11	гидрокарбонаты	701,5±70,2

анализ выполнен в лаборатории АТСИЦ ФГУП «ЦНИИГеолнеруд»

Таблица 3

Продуцируемое количество ионов Mg^{2+} в реакции (4) в зависимости от рН

рН	$\alpha_{Mg^{2+}}$	Количество ионов Mg^{2+} ($C_{Mg^{2+}}$ в мг/л)	$lg C_{Mg^{2+}}$
5	0,004303	4303	3,63
6	0,007997	1997	3,30
7	0,000927	927	2,97
8	0,000430	430	2,63
9	0,000200	200	2,30
10	0,000093	93	1,97

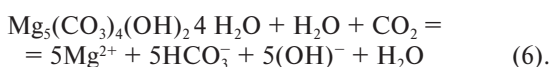
реакция (4) будет протекать слева направо, т.е. происходит гидролиз серпентина при $pH < 11,83$, что означает, что гидролиз сможет протекать в кислых, слабощелочных и даже в сильнощелочных средах. Следствием этого может явиться увеличение мощности зоны гипергенеза в серпентинитах, в которой способна протекать реакция гидролиза серпентиновых минералов, несмотря на обычное увеличение рН в этих зонах с глубиной.

Используя уравнение (5) можно оценить количество продуцируемых ионов Mg^{2+} в реакции гидролиза серпентиновых минералов в зависимости от величины рН водной среды при постоянных значениях активности $\alpha_{HCO_3^-}$ и фугитивности f_{CO_2} . Принимая $f_{CO_2} = 0,0003$ бар, равное атмосферному P_{CO_2} и значение $\alpha_{HCO_3^-} = 0,00198185$, отвечающему воде оз. Салда (табл. 1), для условий равновесия реакции (4) получим следующее значение величины $lg \alpha_{Mg^{2+}}$ в зависимости от рН (табл. 3).

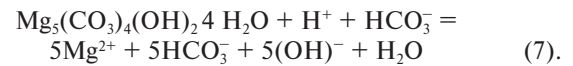
По результатам таблицы 3 был построен график (рисунок), который показывает, что с увеличением рН (что обычно происходит с увеличением глубины в зонах гипергенеза) количество высвобождаемого Mg^{2+} при гидролизе серпентинов уменьшается. Это позволяет утверждать, что перенос ионов Mg^{2+} осуществляется в значительной мере поверхностными, а не только грунтовыми водами.

Проведенный анализ реакции гидролиза серпентиновых минералов показывает, что в зоне выветривания образуется большое количество ионов Mg^{2+} и HCO_3^- . Известно, что ионы магния в гидрокарбонатных водах обладают хорошей растворимостью. Поэтому рассмотренные выше материалы позволяют сделать вывод о том, что главной формой миграции магния из зон гипергенеза серпентинитов в бассейны седиментации является ионная в виде истинных гидрокарбонатных растворов, причем перенос будет осуществляться и поверхностными и грунтовыми водами.

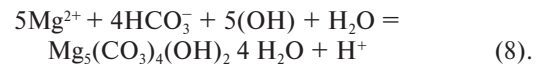
Рассмотрим процесс осаждения ионов Mg^{2+} в бассейнах осадконакопления. Рентгенофазовые анализы показывают, что в кайнозойских осадках ионы Mg^{2+} осаждаются главным образом в виде гидромагнезита $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$. Поэтому уравнение карбонатного равновесия применительно к гидромагнезиту можно записать в виде:



На основании того, что $H_2O + CO_2 \rightarrow H_2CO_3 \rightarrow H^+ + HCO_3^-$ преобразуем уравнение (6) в уравнение (7):



Затем сократим на один ион HCO_3^- обе части уравнения (7), перевернем его, чтобы в продуктах реакции был гидромагнезит и получим уравнение (8):



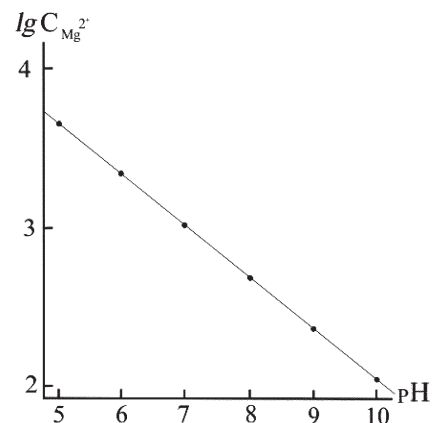
Реакция (8) позволяет производить оценку величины рН среды осаждения гидромагнезита. Величина изменения энергии Гиббса реакции (8) в стандартных условиях составляет $\Delta r G^\circ = -243,15$ кДж/моль, т.е. в стандартном состоянии (на качественном уровне без учета количественных показателей среды) реакция (8) будет протекать слева направо с образованием гидромагнезита. Для оценки влияния реального химизма среды на ход реакции (8) запишем выражение изменения полной энергии Гиббса этой реакции в виде:

$$\Delta r G = \Delta r G^\circ + 5,7079 \cdot lg (\alpha_{H^+} / \alpha_{Mg^{2+}}^5 \alpha_{HCO_3^-}^4 \alpha_{OH^-}^5) \quad (9).$$

Для протекания реакции (8) слева направо с образованием гидромагнезита надо, чтобы правая часть уравнения (9) была отрицательной:

$$0 > -243,15 + 5,7079 \cdot lg \alpha_{H^+} - 5,7079 \cdot 5 \cdot lg \alpha_{Mg^{2+}} - 5,7079 \cdot 4 \cdot lg \alpha_{HCO_3^-} - 5,7079 \cdot 5 \cdot lg \alpha_{OH^-} \quad (10).$$

Обозначим $\alpha_{H^+} = 10^{-x}$, тогда с учетом ионного произведения воды $\alpha_{H^+} \cdot \alpha_{OH^-} = 10^{-14}$ получим величину $\alpha_{OH^-} = 10^{-14+x}$. Подставляя в неравенство (10) эти значения и величины активностей $\alpha_{Mg^{2+}} = 0,00032902$, $\alpha_{HCO_3^-} = 0,00198185$, отвечающие концентрации ионов Mg^{2+} и HCO_3^- в воде оз. Салда в Турции (табл. 1), получим $0 > 317,5119 - 34,2474 \cdot x$. Откуда находим $x > 9,27$ ($pH > 9,27$). Отсюда заключим, что для осаждения гидромагнезита из воды оз. Салда вода должна иметь $pH > 9,27$, быть сильно щелочной. Действительно, прямые замеры рН воды оз. Салда показали величину $pH = 9,20 \pm 0,05$; таким образом действительное значение рН совпадает с ее расчетной величиной. Это показывает, что составлен-



Зависимость количества образующихся ионов Mg^{2+} ($lg \alpha_{Mg^{2+}}$) в реакции гидролиза (4) серпентиновых минералов от величины рН

ное нами для гидромагнезита уравнение карбонатного равновесия (8) является правильным и хорошо описывает реальное образование гидромагнезита в природе путем химического осаждения из щелочных водных растворов, обогащенных ионами Mg^{2+} , HCO_3^- , OH^- .

Расчеты по уравнению (5) показывают, что в условиях равновесия реакции (4) уже при $pH \leq 8$ количество образующихся ионов Mg^{2+} при гидролизе серпентина вполне достаточно для осаждения гидромагнезита, что видно из табл. 1 и рисунка, а достаточное для осаждения гидромагнезита количество образующихся ионов HCO_3^- достигается при $pH \leq 8$. Так как в зоне гипергенеза сверху вниз уменьшается кислотность и возрастает щелочность, значит растет pH , то основным поставщиком ионов Mg^{2+} и HCO_3^- при химическом выветривании серпентинитов являются верхние горизонты зон выветривания этих пород. Однако в этих зонах не хватает щелочности для образования гидромагнезита. Достаточная для образования гидромагнезита щелочность ($pH > 9,27$) может достигаться в воде средних и нижних горизонтов зон гипергенеза серпентинитов, т.к. сюда просачиваются сверху воды, обедненные ионами H^+ (которые израсходовались на гидролиз серпентинитовых минералов) и обогащенные щелочными ионами Mg^{2+} , что смещает ионное произведение воды в направлении увеличения концентрации ионов OH^- и увеличивает щелочность грунтовых вод. Поэтому при достижении необходимой щелочности ($pH > 9,27$) уже на средних и нижних горизонтах зоны гипергенеза серпентинитов будет осажаться гидромагнезит в трещиноватых зонах просачивания гипергенных вод, а также в зонах повышенной трещи-

новатости, в зонах скопления гипергенных вод. Поэтому гидромагнезитовые залежи в зонах гипергенеза представлены небольшими жилами, прожилками, гнездами, линзами. Эти залежи могут достигать и значительных размеров, иметь промышленное значение. Также они свидетельствуют о наличии мощных, хорошо развитых зонах гипергенеза, которые способны поставлять в зоны седиментации большое количество Mg^{2+} и давать крупные залежи хемогенного осадочного гидромагнезита. Поэтому наличие зон магнезиальной карбонатизации в корях выветривания серпентинитов может служить хорошим типоморфным поисковым признаком на хемогенные осадочные гидромагнезиты в прилегающих бассейнах седиментации [3]. Более того, зоны магнезиальной карбонатизации в корях выветривания при их денудации могут служить источником терригенного гидромагнезита, накопление которого на путях водной миграции и в бассейнах седиментации могут создавать кластогенные и хемокластогенные залежи гидромагнезита в реках и прилегающих озерах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Борисов, М.В. Термодинамика геохимических процессов / М.В. Борисов, Ю.В. Шваров. — М.: Изд-во МГУ, 1992. — 256 с.
2. Булах, А.Г. Методы термодинамики в минералогии / А.Г. Булах. — Л.: Изд-во Недр, 1968. — 176 с.
3. Щербакова, Т.А. Гидромагнезит — новый вид магнезиального сырья в России / Т.А. Щербакова, П.П. Сенаторов, А.И. Шевелев // Бюллетень научно-технической и экономической информации «Черная металлургия». — Вып. 3 (1383). — 2015. — С. 80–85.

© Щербакова Т.А., Бахтин А.И., Шевелев А.И., 2018

Щербакова Татьяна Анатольевна // root@geolnerud.net

Бахтин Анатолий Иосифович

Шевелев Анатолий Иванович // root@geolnerud.net

ТЕХНИКА И ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 552.068.57:622.7

Левченко Е.Н.¹, Галкин М.В.², Матвиенко С.Ю.^{2,1}
(1 — ФГБУ «ИМГРЭ», 2 — ООО «С.Б.К. ПРО.», Тюмень)

ГЛУБИНА ПЕРЕРАБОТКИ И КОМПЛЕКСНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ — ПУТЬ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОСВОЕНИЯ РЕДКОМЕТАЛЛЬНО-ТИТАНОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Рассмотрены пути повышения инвестиционной привлекательности россыпных редкометалльно-титановых месторождений с низким качеством рудных песков. На примере месторождения Стеглянка рассмотрены возможности переработки минеральных рудных концентратов с получением высоколиквидной конечной продукции. **Ключевые слова:** редкометалльно-титановые россыпи, минералогические исследования, технологические испытания, ферросплавы.

Levchenko E.N.¹, Galkin M.V.², Matvienko S.Yu.^{1,2}
(1 — IMGRE, 2 — S.B.K. PRO.)

DEPTH OF PROCESSING AND COMPREHENSIVE
UTILIZATION OF MINERAL RAW MATERIALS —
A WAY TO INCREASE THE EFFICIENCY OF THE
DEVELOPMENT OF RARE-METAL-TITANIUM
DEPOSITS

*The ways of increase of investment attractiveness of placer rare-metal-titanium deposits with low quality of ore Sands are considered. On the example of Glassy Deposit the possibilities of mineral ore concentrates processing with obtaining highly liquid end products are considered. **Keywords:** rare-metal-titanium placers, mineralogical studies, metallurgical testing, ferro alloys.*

Несмотря на то что Россия обеспечена мощным сырьевым потенциалом Ti-Zr россыпных месторождений, до сих пор свои потребности в цирконии (около 20 тыс. т/год цирконового концентрата) обеспечивает на 100 % за счет импорта, в титане (при потребности в