

Санкт-Петербургский государственный университет

Федина Наталия Сергеевна

Выпускная квалификационная работа

Вызванная поляризация глины

Уровень образования: магистратура

Направление 05.04.01 «Геология»

Основная образовательная программа ВМ.5796.2019. «Геофизика»

Научный руководитель:

профессор кафедры геофизики
Института наук о Земле,
доктор геолого-
минералогических наук
Титов
Константин Владиславович

Рецензент:

Генеральный директор
ООО «Бюро геофизического
консалтинга»
Маренко Александр Михайлович

Санкт-Петербург

2021 год

Аннотация. В данной работе основное внимание уделяется изучению глин с помощью метода спектральной вызванной поляризации, который позволяет в ряде случаев более детально, в широком диапазоне частот, изучить поляризационные свойства пород. Цель работы – установить закономерности вызванной поляризации в глинах в зависимости от электропроводности поровой влаги.

По результатам лабораторных измерений был получен набор спектров вещественной и мнимой частей электропроводности для образца глины с пятью различными значениями электропроводности порового раствора. Были посчитаны параметры, связанные с электропроводностью и их зависимость от электропроводности порового раствора.

Результаты, полученные в ходе лабораторных измерений, могут быть использованы для дальнейшего изучения процессов вызванной поляризации в глинах и формирования модели, которая будет включать в себя все механизмы поляризации, вносящие вклад в изменение электропроводности системы.

Ключевые слова: вызванная поляризация, глина, комплексная электропроводность, поверхностная проводимость.

Annotation. In this work, the main attention is paid to the study of clays by the spectral-induced polarization (SIP) method, which in some cases allows a more detailed study of the polarization properties of the rocks under study in a wide frequency range. The study is aimed at establishing the patterns of induced polarization in clays depending on the electrical conductivity of pore moisture.

Based on the results of laboratory measurements, a set of spectra of the real and imaginary parts of the electrical conductivity was obtained for a clay sample with five different values of the electrical conductivity of the pore solution. The parameters related to the electrical conductivity and their dependence on the electrical conductivity of the pore solution were calculated.

The results obtained in the course of laboratory measurements can be used to further study the processes of induced polarization in clays and to form a model that will include all polarization mechanisms that contribute to the change in the electrical conductivity of the system.

Keywords: induced polarization, clay, complex electrical conductivity, surface conductivity.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1 КРАТКИЙ ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	6
2 ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ ВЫЗВАННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ.....	8
2.1 Вызванная поляризация ионопроводящих пород.....	9
2.2 Мембранная поляризация.....	11
2.3 Поляризация плотной части двойного электрического слоя (слоя Гельмгольца).....	12
2.4 Поляризация электронных проводников.....	14
3 СПОСОБЫ ИЗМЕРЕНИЯ ВЫЗВАННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ.....	16
3.1 Вызванная поляризация во временной области.....	16
3.2 Вызванная поляризация в частотной области.....	18
4 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ.....	21
4.1 Образцы. Физико-механические свойства, минеральный и гранулометрический состав, условия образования синих кембрийских глин.....	21
4.2 Методика измерений.....	33
5 РЕЗУЛЬТАТЫ.....	39
5.1 Спектры амплитуды и фазы комплексного удельного электрического сопротивления.....	39
5.2 Спектры вещественной и мнимой частей электропроводности образца.....	41
5.3 Описание параметров, связанных с электропроводностью.....	43
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	47
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	48
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	50

ВВЕДЕНИЕ

Метод вызванной поляризации является активно развивающимся и широко применяемым методом электроразведки. Благодаря появлению усовершенствованной аппаратуры и программного обеспечения, за последние 20 лет интерес к методу со стороны исследователей возрос. Метод помогает решать большой спектр задач в таких областях, как геология, гидрогеология, геоэкология, инженерная геология и т.д.

Важная роль в развитии метода отводится лабораторным измерениям, которые позволяют экспериментально устанавливать зависимости параметров, отражающих сложную структуру процессов вызванной поляризации. В то же время, несмотря на обширную базу проведенных лабораторных исследований образцов горных пород, многие электрохимические и электрокинетические процессы до сих пор остаются недостаточно изученными.

Установлено, что ионопроводящие породы, обладающие одной и той же электропроводностью, могут различаться по поляризационным свойствам. В свою очередь поляризуемость таких пород зависит от ряда факторов: пористость, минерализация раствора, заполняющего поровое пространство, содержания глинистых минералов и т.д. (Комаров, 1980). Этот важный аспект позволяет успешно применять метод ВП для решения задач разделения пород в разрезе по литологическому составу.

Среди ионопроводящих пород глины отмечены повышенными поляризационными свойствами. Установлено, что присутствие глинистых минералов в составе горной породы, оказывает заметное влияние на электрические свойства пород. Несмотря на это, в настоящее время до конца не изучены механизмы поляризации в глинистых породах, которые вызывают изменение поляризационных параметров.

В данной работе основное внимание уделяется изучению глин с помощью метода спектральной ВП, который позволяет в ряде случаев более детально, в широком диапазоне частот, изучить поляризационные свойства изучаемых пород. Цель работы – установить закономерности вызванной поляризации в глинах в зависимости от электропроводности поровой влаги.

В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:

- 1) Анализ ранее опубликованной литературы в рамках выбранной темы работы;
- 2) Ознакомление с методом спектральной вызванной поляризации и применяемой для этого аппаратурой SIP Fuchs III (Radic Research);

3) Измерение комплексной электропроводности в ходе лабораторных исследований на образцах синей кембрийской глины;

4) Получение и анализ спектров вещественной и мнимой частей электропроводности изучаемого образца.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 20-47-04402 «Развитие теории вызванной поляризации применительно к поискам месторождений стратегического сырья». Использовано оборудование Технопарка СПбГУ, Ресурсный центр "Геомодель".

1 КРАТКИЙ ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Появление метода ВП тесно связано с именем Конрада Шлюмберже, который в 1912 году оформил соответствующий патент (Матвеев, 1990). Было выявлено, что при протекании электрического тока в горных породах возникают вторичные электрические заряды. Однако недостаточная на тот момент изученность электрохимических и электрокинетических процессов, происходящих в горных породах и рудах, затрудняло развитие метода ВП. Геофизики были вынуждены лишь исходя из собственного опыта выдвигать гипотезы о механизмах, порождающих ВП. Такой экспериментальный подход к выяснению закономерностей ВП прослеживается до сих пор.

Важное место в развитии метода ВП занимают исследования Ленинградских геофизиков. Работы В.Р. Бурсиана и его ученика С.М. Шейнманна были посвящены практически всем областям электроразведки. В 1969 году С.М. Шейнманн опубликовал важнейшие результаты, посвященные методу ВП, в монографии «Современные физические основы теории электроразведки», где он подробно рассматривает упрощенную двухфазную модель горной породы, что заметно упрощает расчеты и хорошо коррелируется с реальной средой. Кроме того, С.М. Шейнманн одним из первых учитывает токи диффузии при рассмотрении уравнений Максвелла и выявляет наличие обратной зависимости между поляризацией руд и УЭС вмещающей породы.

Ленинградскому геофизику В.А. Комарову удалось упростить теорию С.М. Шейнманна, которая была сложна для применения на практике. В.А. Комаров издает книгу «Электроразведка методом вызванной поляризации» (1972 год – первое издание, 1980 год – второе дополненное издание), где собирает имеющиеся на тот момент общие представления о природе ВП с использованием теоритических и экспериментальных данных, методике и технике работ методом ВП и т.д.

Так же стоит отметить работы А.Н. Тихонова, М.С. Жданова, М.Н. Бердичевского, Б.С. Светова, В.К. Хмелевского, А.В. Куликова, внесших значительный вклад в развитие теории ВП.

Стоит сказать о том, что продолжительный период большое внимание уделялось изучению лишь ВП электропроводящих пород, в то время как исследование ВП ионопроводящих пород было затруднено в силу недостатка экспериментальных данных. Как только метод ВП стал развиваться в аппаратурном плане, и точность измерений постепенно повышалась, ионопроводящие породы

обратили на себя внимание многих исследователей как у нас в стране, так и за рубежом.

Большой вклад в развитие теории ВП внес метод спектральной вызванной поляризации – многочастотные измерения ВП. Было предложено изучать действительную и мнимую части комплексной электропроводности, зависимости амплитуды комплексного импеданса и фазы от частоты (Kemna et al. 2012, Revil et al., 2017).

Вопросами ВП глинистых пород занимались большое количество исследователей. Значимыми являются работы М.Г. Латышовой (1953), которая сделала вывод о том, что ВП глинистых пород линейно повышается с ростом УЭС порового раствора. Дополнительные эксперименты выполнили Б.Л. Кудышов и П.Т. Котов в 1957 году и А.Ф. Постельников в 1959 году.

Более современная литература, посвященная изучению ВП глин, основана на изучении поверхностной электропроводности глинистых пород (Revil, 1998). Также стоит отметить публикации, изучающие спектральную ВП глин различного генезиса - Leroy, Revil, 2004; Leroy, Revil, 2009; Okay, 2014; Osterman, 2019. В данных работах изучалась комплексная электропроводность песчано-глинистых смесей с различным содержанием глины (от 0 до 100 %) и различной минерализацией порового раствора (до 10 г/л).

2 ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ ВЫЗВАННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

Вызванная поляризация горных пород представляет собой сложное явление, которое находится в тесной связи со структурно-петрофизическими характеристиками пород, например, с содержанием и размером зерен электропроводящих включений, характеристиками порового пространства и заполняющего его порового раствора и т.д.

При пропускании электрического тока в горной породе возникают вторичные поверхностные и объемные заряды. С точки зрения физики эти явления получили название вызванной поляризации. Под действием электрического поля электрохимические и электрокинетические процессы на границе раздела фаз ускоряются. Это способствует направленному перемещению зарядов, а также их перераспределению и накоплению. Возникает вторичное электромагнитное поле, которое называется полем ВП (Матвеев,1990).

В методе ВП традиционно отдельно рассматриваются механизмы возникновения вторичных электрических полей ВП в ионопроводящих породах и породах, содержащих электропроводящие минералы (рис.1). Во всех перечисленных случаях под действием электрического поля происходит перераспределение зарядов, причинами которого могут быть разнообразные физико-химические процессы: диффузия, адсорбция, окислительно-восстановительные реакции и др.

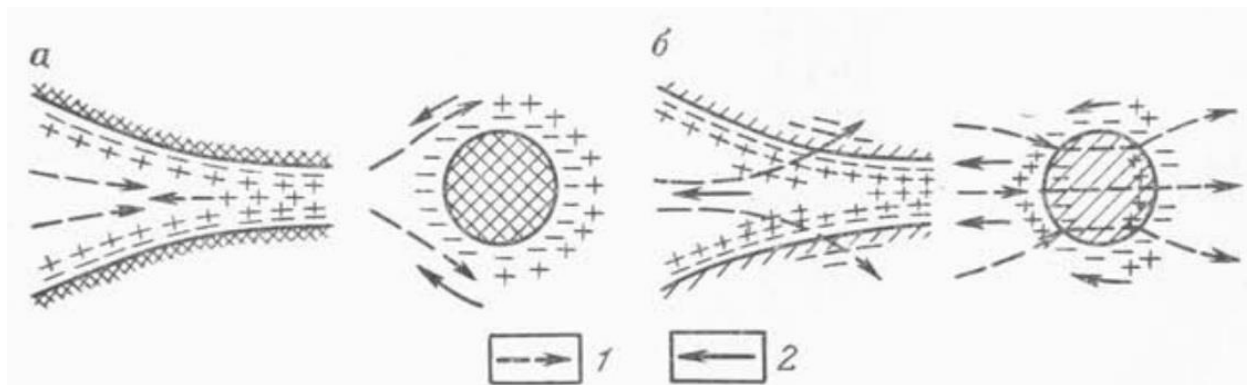


Рисунок 1. Схема образования ЭДС ВП в ионопроводящих (а) и электропроводящих (б) породах: 1 – направление поляризующего тока; 2 – направление ЭДС ВП (Матвеев,1990)

2.1 Вызванная поляризация ионопроводящих пород

В ионопроводящих породах, состоящих из минералов-диэлектриков и окружающего их электролита, ВП связана преимущественно с диффузионными потенциалами. Впервые электро-диффузионную теорию выдвинул А.Ф. Постельников (1958), и она была подтверждена многочисленными экспериментами. Согласно этой гипотезе, под действием электрического тока в горных породах активизируется движение ионов. Твердая фаза породы, как известно, адсорбирует из горной влаги ионы, чаще всего анионы. Вследствие этого на контакте жидкой и твердой фаз образуется двойной электрический слой. Подвижность ионов разного знака изменяется за счет структуры поровых каналов. В узких капиллярах, соизмеримых с толщиной ДЭС (около 0,1 мкм), отрицательные ионы – анионы испытывают противодействие со стороны обкладки двойного слоя, вследствие чего возрастает относительная подвижность положительно заряженных ионов – катионов. Под воздействием внешнего электрического поля на выходе капилляров в больших количествах накапливаются катионы, концентрация порового раствора здесь возрастает и микроучасток электрически поляризуется. Узкие капилляры называют активными, а широкие – пассивными (Матвеев, 1990).

После выключения тока происходит выравнивание концентраций и ЭДС диффузии постепенно падает до нуля. Процессы нарастания диффузионного потенциала до уровня насыщения во время пропускания тока и убывания ЭДС после выключения тока проявляются в виде потенциалов ВП.

Наряду с капиллярами важную роль в накоплении электрической энергии играют зерна не проводящих электрический ток минералов, находящихся в природном электролите. На таких зернах под воздействием внешнего электрического поля адсорбционный ДЭС деформируется (рис. 2). После выключения электрического тока он восстанавливается, что проявляется в виде изменения потенциала ВП. Величина поляризации зависит от размера зерен (Вахромеев, 1997).

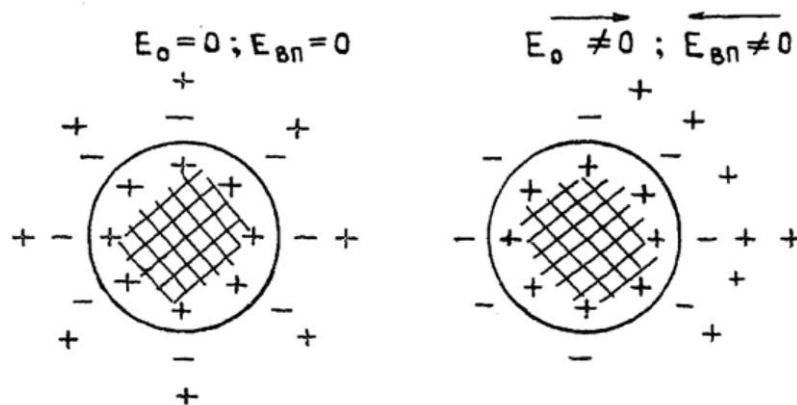


Рисунок 2. Схема деформации внешним электрическим полем адсорбционного слоя
(Вахромеев, 1997)

При наличии в породе глинистых частиц адсорбция движущихся в растворе анионов усиливается. В капиллярах они формируют мембранные потенциалы, возникающие за счет адсорбции частицами движущихся в растворе анионов. Это приводит к увеличению разности чисел переноса ионов и усилению ЭДС диффузии. Когда непроводящие зерна обволакиваются глинистыми частицами, емкость ионного обмена зерен резко возрастает. Например, у кварцевого песка однопроцентная примесь монтмориллонита увеличивает поляризуемость в 5 раз по сравнению с чистым песком. В зависимости поляризуемости пород от их глинистости имеет место максимум. Для песчано-глинистых образований он отмечается при содержании глины от 3 до 10 % (Комаров, 1980). Такая же связь величины поляризуемости у ионопроводящих пород отмечается с их влагонасыщенностью, составом и концентрацией растворенных веществ в горной влаге. Поляризуемость ионопроводящих пород в общем незначительна и редко выходит за пределы 2-3 %.

Многочисленные эксперименты (Комаров, 1980) показали, что максимальная поляризуемость наблюдается при слабой концентрации электролита, небольшой (2-5 %) влажности и оптимальном (8-10 мкм) размере пор, когда толщина пленки влаги соизмерима с толщиной ДЭС. Скорость нарастания и спада ЭДС ВП определяется прежде всего структурой капилляров. С увеличением размера зерен породы скорость спада уменьшается. Кроме того, опыты показали, что в ионопроводящих породах величина ЭДС ВП при слабых токах, используемых в электроразведке, пропорциональна плотности поляризующего тока.

2.2 Мембранная поляризация

Мембранная поляризация также называется концентрационно-диффузионной. Мембранная поляризация возникает в ионопроводящих породах с резкой сменой сечений пор (Задорожная, 2009). Мембранная поляризация связана с диффузионными процессами ионов.

Процессы мембранной поляризации были впервые описаны в 1959 году Маршаллом и Мадденом (Marshall and Madden, 1959).

Внешнее электрическое поле оказывает влияние на горную породу, где поры отличаются разной подвижностью катионов и анионов. В связи с этим, была выдвинута теория о том, что мембранная поляризация возникает благодаря градиенту концентрации ионов.

Через несколько лет, в 1961 году, в работах Д.А. Фридрихсберга и М.П. Сидоровой было выдвинуто иное объяснение процессов мембранной поляризации (Фридрихсберг, Сидорова, 1961). Модель Д.А. Фридрихсберга - М.П. Сидоровой получила большую известность. Исследователи объясняли существование мембранной поляризации благодаря различию концентраций ионов в узкой и широкой порах. Соответственно модель Д.А. Фридрихсберга - М.П. Сидоровой представлена периодической системой последовательно соединенных капилляров, различающихся сечениями (d) и длинами (l). Главная роль отводится диффузионным процессам, происходящей в поровом пространстве, где чередуются узкие и широкие поры.

Протекание электрического тока через капиллярную среду приводит к появлению избыточных концентраций анионов и катионов на границе узких (активных, $d < 0,01$ мкм) и широких (пассивными, $d > 0,1$ мкм) участков поры в породе (Гурин, 2015).

В постоянном электрическом поле направленный перенос ионов происходит благодаря ионам солей в поровом растворе, который заполняет поровое пространство в породах-диэлектриках.

На рисунке 3 изображена мембрана M , отрицательно заряженная и разделяющая растворы с одинаковой концентрацией. После включения электрического тока, в катодный объем раствора поступает некоторое количество катионов из мембраны, а часть уходит из него в сторону катода. В анодном объеме баланс анионов сохраняется. В результате на катоде во время протекания тока наблюдается увеличение концентрации раствора, а на аноде – уменьшение. Концентрационные профили,

вследствие диффузионных процессов, меняются, так как изменения концентрации в тонких слоях раствора на границе с мембраной оказываются значительными.

После выключения тока, вследствие диффузии, происходит стабилизация концентрации ионов в поровом пространстве, что приводит к возникновению мембранного потенциала - медленному спаду электрического поля.

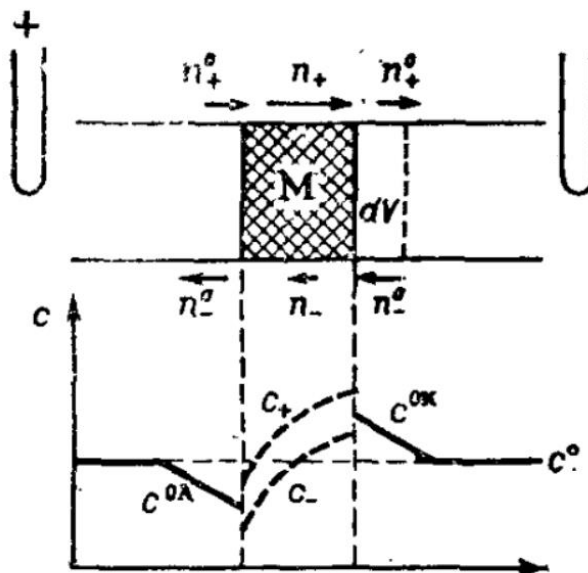


Рисунок 3. Процесс мембранной поляризации. c_+ и c_- – концентрации катионов и анионов, c_0 – равновесная концентрация. n_+ и n_- – числа переноса катионов и анионов (Фридрихсберг, 1984)

Модель Д.А. Фридрихсберга - М.П. Сидоровой предполагает, что длина активного узкого капилляра много меньше длины пассивного широкого капилляра. Такая модель носит название модели короткой – узкой поры.

2.3 Поляризация плотной части двойного электрического слоя (слоя Гельмгольца)

Поляризацию плотной части двойного электрического слоя или слоя Гельмгольца можно объяснить на примере сферического зерна, непроводящего электрический ток (рис. 4). В данном случае будем рассматривать зерно кварца. Зерно помещается в раствор электролита и на поверхности кварца образуется ДЭС. Избыточный заряд в таком случае равен нулю.

После наложения внешнего электрического поля ионы диффузионного слоя ДЭС и поровая влага начинают движение. Эти составляющие, окружающие зерно, обладают как тангенциальной, так и нормальной подвижностью. Следовательно, накопление зарядов в диффузионном слое ДЭС не происходит.

Ионы плотной части ДЭС (слоя Гельмгольца) обладают только тангенциальной подвижностью, потому что удерживаются у поверхности зерна благодаря адсорбции ((Leroy et al., 2008). При наложении поляризующего поля, катионы слоя Гельмгольца движутся по направлению внешнего поля, которое приложено вдоль поверхности зерна. В результате этого в разных частях зерна формируются избыточные заряды, т.е. концентрация катионов и анионов изменяется (Гурин, 2015).

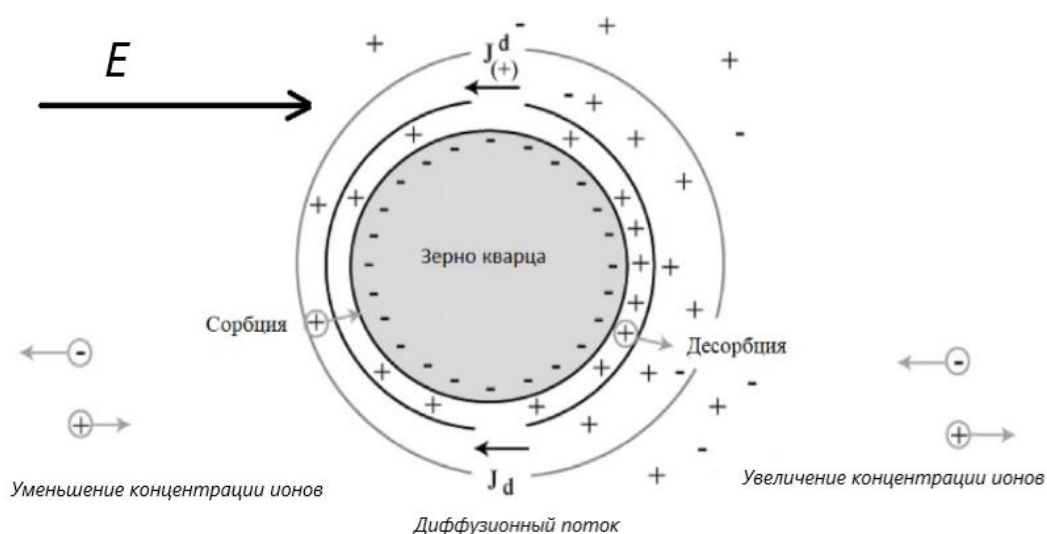


Рисунок 4. Механизм поляризации плотной части двойного электрического слоя (слоя Гельмгольца) (Kemna et al., 2012, с изменениями)

После выключения тока в плотной части ДЭС поверхностная диффузия зарядов направлена на выравнивание избыточной концентрации со всех сторон зерна кварца. Таким образом, возникает диффузионный потенциал (вторичное электрическое поле ВП), который связан с неравномерным распределением зарядов у поверхности зерна. Вторичное поле будет убывать до тех пор, пока концентрация ионов не стабилизируется вокруг зерна.

2.4 Поляризация электронных проводников

Если порода в своем составе содержит включения проводящих частиц, то в ней, наряду с описанными ранее диффузионно-мембранными потенциалами, возникают потенциалы ВП иной природы, обусловленные электрохимическими процессами. Такие явления носят название электролитической поляризации и обычно в несколько десятков раз по величине превосходят электрокинетические процессы. В породах, где имеет место поляризация электронных проводников, кроме основных ионов порового раствора важную роль играют электроны электропроводящих минералов (Вахромеев, 1997).

Реакции с участием электронов называют окислительно-восстановительными (электрохимическими) или электродными реакциями. Вид окислительно-восстановительных реакций зависит от генезиса электропроводящего минерала, состава поровой влаги, а также – от внешних факторов (температуры, наличия растворенного кислорода, и др.). В качестве реагентов или продуктов электрохимических реакций могут выступать:

- 1) вещество, из которого состоит минерал (“активные” минералы);
- 2) компоненты, входящие в состав поровой влаги;
- 3) посторонние вещества (газы, жидкости и твердые вещества), не входящие в состав минерала и/или поровой влаги, но способные попасть или покинуть его поверхность (например, кислород или водород) (Гурин, 2015).

В результате электродных реакций концентрация ионов на поверхности проводника изменяется и возникает разность потенциалов, направленная противоположно внешне приложенной ЭДС. В свою очередь, продукты электролиза – хлор и кислород на аноде и водород на катоде – вступают в химические соединения с ионами растворенных веществ. Такие реакции сопровождаются обменом зарядов и появлением дополнительной разности потенциалов – речь идет о концентрационной поляризации, которая является наиболее распространенной (Матвеев, 1990).

На примере поры, блокированной электропроводящим зерном (рис. 5), можно подробнее рассмотреть физико-химические процессы, порождающие концентрационную поляризацию.

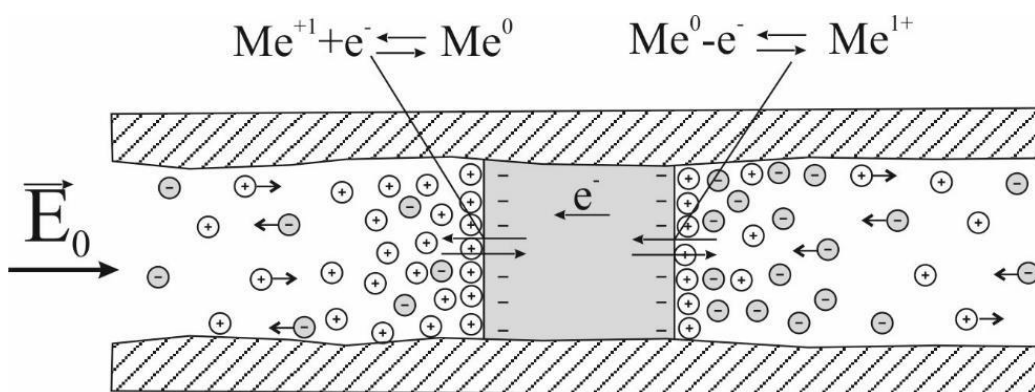


Рисунок 5. Процесс поляризации электропроводящего зерна, блокирующего пору
(Гурин, 2015)

Включение в пору в виде электропроводящего зерна препятствует нормальному перемещению катионов и анионов в объеме горной породы. В равновесных условиях системы концентрация ионов поровой влаги имеет одинаковые значения вдоль всей поры, а на границе раздела «электропроводящий минерал – поровая влага» возникает резкое увеличение потенциала, связанное с наличием избыточных зарядов ЭДС на его поверхности.

При протекании тока через электронный проводник у поверхности зерна изменяется концентрация ионов: на аноде ионы одного вида вступают в электрохимические реакции (в месте выхода тока из зерна) и наблюдается реакция окисления, а на катоде ионы другого вида образуются в результате реакций восстановления (в месте входа тока в зерно). Кроме того, у поверхности минерала происходит накопление фоновых ионов, т.е. тех, которые не участвуют в реакциях из-за недостатка энергии для преодоления потенциального барьера реакции. В результате концентрация ионов вблизи границы «электропроводящий минерал – поровая влага» изменяется, что приводит к нарушению начального распределения зарядов. Формируется диффузионный потенциал (вторичное электрическое поле ВП) и происходит постепенное восстановление нарушенного равновесия концентраций за счет потоков анионов и катионов. Заряды перемещаются в сторону, противоположную направлению возмущающего напряжения.

3 СПОСОБЫ ИЗМЕРЕНИЯ ВЫЗВАННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

Измерение параметров вызванной поляризации выполняется в двух областях – временной и частотной. Выбор зависит от условий, в которых проводятся измерения, – в полевых чаще всего используют измерения во временной области, а в лабораторных – в частотной области.

3.1 Вызванная поляризация во временной области

Во временной области горные породы заряжают путем пропускания импульсов тока разной полярности. Данная методика носит название импульсной.

Через питающие электроды в течение некоторого времени пропускается электрический ток, зависимость представлена на рисунке ба. Если измерения проводятся над неполяризующейся средой, то сигнал в приемной линии MN будет почти таким же по форме, как и сигнал в питающей линии, осложненный лишь в местах включения и выключения индукционными искажениями, от вторичных токов в среде, зависимость представлена на рисунке бб.

Если в разрезе присутствуют поляризующиеся объекты, картина несколько усложнится, что изображено на рисунке бв. После включения тока среда начинает заряжаться, и поле вызванной поляризации нарастает. Затем процесс поляризации выходит на насыщение, и разность потенциалов в приемной линии MN перестает меняться. После выключения тока поле ВП спадает по тому же временному закону, по которому оно нарастало при включении. В моменты скачкообразного изменения тока накладываются еще и индукционные эффекты (результатирующие кривые показаны на рисунке штрихом) (Куликов, Яковлев 2020).

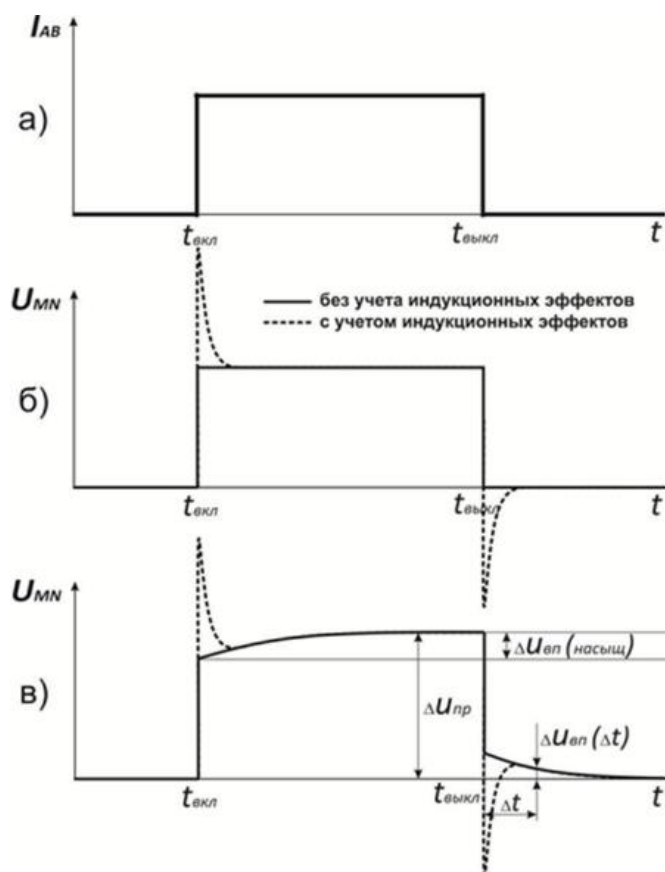


Рисунок 6. а) Форма тока в линии АВ; б) Сигнал в линии MN над неполяризуемой средой; в) Сигнал в линии MN над поляризуемым объектом (Куликов, Яковлев, 2020)

В паузах между импульсами тока измеряют остаточное напряжение $\Delta U_{\text{вп}}(t)$, в разные моменты времени после выключения тока. Классическим параметром, отражающим интенсивность ВП пород, является поляризуемость (или безразмерный коэффициент поляризуемости) (η), определяемая как отношение остаточного напряжения к напряжению в конце импульса тока $U_{\text{пр}}$:

$$\eta = \Delta U_{\text{вп}}(t) / \Delta U_{\text{пр}} \cdot 100\% . \quad (1)$$

Поляризуемость является амплитудным параметром процесса депольаризации и имеет значение при указании, к какому именно моменту времени после выключения поляризующего тока он относится. Поляризуемость зависит от длительности токового импульса, времени после окончания импульса и не зависит от тока.

Более устойчивым параметром ВП является заряжаемость (m), которая используется для интегральной характеристики ВП и является средним значением

поляризуемости за весь интервал спада. Заряжаемость отвечает площади под кривой спада $\Delta U_{\text{вп}}(t)$, нормированной на интервал времени его измерения $[t_1, t_0]$ и $U_{\text{пр}}$:

$$m = \frac{1}{U_{\text{пр}} \cdot (t_1 - t_0)} \int_{t_0}^{t_1} U_{\text{вп}}(t) dt , \quad (2)$$

где t_1 и 0 – границы интервала измерения.

Кроме того, для учета электропроводности горных пород используют нормированные параметры, например, нормированную заряжаемость, которую можно вычислить по формуле:

$$m_n = m \cdot \sigma_0 , \quad (3)$$

где σ_0 – электропроводность на постоянном токе.

3.2 Вызванная поляризация в частотной области

Вызванная поляризация в частотной области проявляется в виде фазового сдвига (рис.7) между током синусоидальной формы и разностью потенциалов, т.е. между током в питающей линии и напряжением в приемной линии.

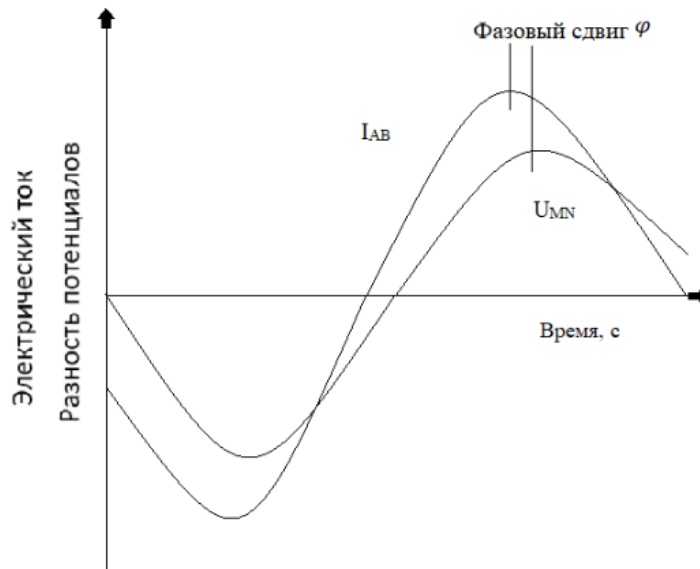


Рисунок 7. Проявление ВП в частотной области

Существование фазового сдвига приводит к тому, что электропроводность становится комплексной величиной (рис.8) и представляется в следующем виде:

$$\sigma^* = |\sigma| \cdot \exp(i\varphi) = \sigma' + i\sigma'' , \quad (4)$$

где амплитуда $|\sigma| = \sqrt{\sigma'^2 + \sigma''^2}$, фазовый сдвиг $\varphi = \operatorname{atan} \frac{\sigma''}{\sigma'}$, i – мнимая единица, σ' – вещественная часть электропроводности, σ'' – мнимая часть электропроводности.

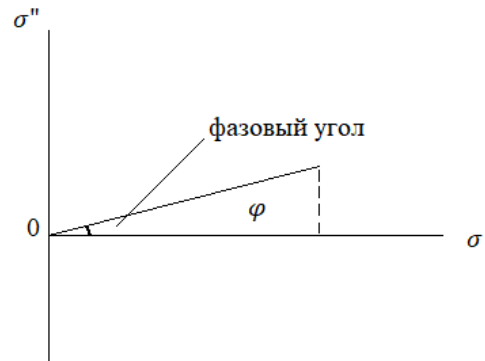


Рисунок 8. Графическое представление комплексной электропроводности

Для возбуждения в горных породах вторичных электрических полей ВП в частотной области используют ток синусоидальной формы или разнополярные импульсы тока без пауз. При проведении полевых работ обычно измеряются амплитуда и фазовый сдвиг на определенной частоте. Многочастотные измерения называются спектральными, а зависимости амплитуды и фазы σ^* от частоты – спектрами ВП. В полевых условиях измерения проводят на 2 – 10 частотах (0,01 – 10 Гц), а в лабораторных – на десяти и более частотах (0,001 – 10⁵ Гц).

Кроме фазового угла, который является одним из основных параметров, характеризующих поляризуемость горных пород в частотной области, измеряется частотный эффект.

В полевых условиях измерения в частотной области, как уже говорилось ранее, ведутся на двух основных частотах, которые обычно отличаются в 3-5 раз. Для обеих частот вычисляют кажущееся удельное электрическое сопротивление, а затем, их относительную разность. Параметр называют частотным эффектом и вычисляют по следующей формуле:

$$FE = \frac{\rho_H - \rho_B}{\rho_H}, \quad (5)$$

где ρ_H и ρ_B – кажущееся сопротивление на низкой и высокой частоте, соответственно.

Кроме частотного эффекта по результатам измерений можно рассчитать процентный частотный эффект (6):

$$PFE = FE \cdot 100 \% . \quad (6)$$

Косвенная связь между величинами кажущейся поляризуемости и кажущегося удельного электрического сопротивления послужила причиной введения такого понятия как металл-фактор (MF). Среда с высоким удельным сопротивлением усиливает наблюдаемые эффекты ВП, в проводящих областях они ослабевают. Кроме того, известно, что при увеличении проводимости порового раствора, поляризуемость ионопроводящих пород уменьшается. MF можно рассчитать по формуле:

$$MF = \frac{\eta_K}{\rho_K} = 2 \cdot 10^5 \frac{\rho_1 - \rho_2}{\rho_1 \cdot \rho_2} . \quad (7)$$

4 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

4.1 Образцы. Физико-механические свойства, минеральный и гранулометрический состав, условия образования синих кембрийских глин

С целью проведения лабораторных измерений были отобраны образцы глинистого грунта.

В пределах Санкт-Петербургского региона наиболее широким распространением среди дочетвертичных пород отличаются нижнекембрийские синие глины лонтовасского горизонта (сиверской свиты), которые были взяты за образец исследования.

Отбор образцов производился на карьере кембрийских глин Чекаловского месторождения, располагающегося в Тосненском районе Ленинградской области (городское поселение Никольское).

У города Никольское кристаллический фундамент образует Никольско-Тосненское структурное поднятие. Лонтовасские глины залегают здесь под маломощными четвертичными отложениями, образуя Чекаловское и Красноборское месторождения. На базе глин Чекаловского месторождения работает ряд крупнейших в Ленинградской области предприятий керамической промышленности.

Территория Санкт-Петербурга располагается в пределах северо-западной части крупной региональной структуры – Русской плиты, которая имеет двухэтажное строение (рис.9) (Дашко,2011).

Фундамент сложен кристаллическими породами архей-протерозойского возраста (AR-PR) – это граниты, гнейсы, диориты и другие магматические и метаморфические породы. В пределах города породы фундамента залегают на достаточно большой глубине 180-240 м, реже глубже. Кристаллический фундамент перекрыт отложениями осадочного чехла, которые составляют верхний этаж плиты.

В разрезе осадочного чехла необходимо выделять две толщи отложений – верхнюю и нижнюю.

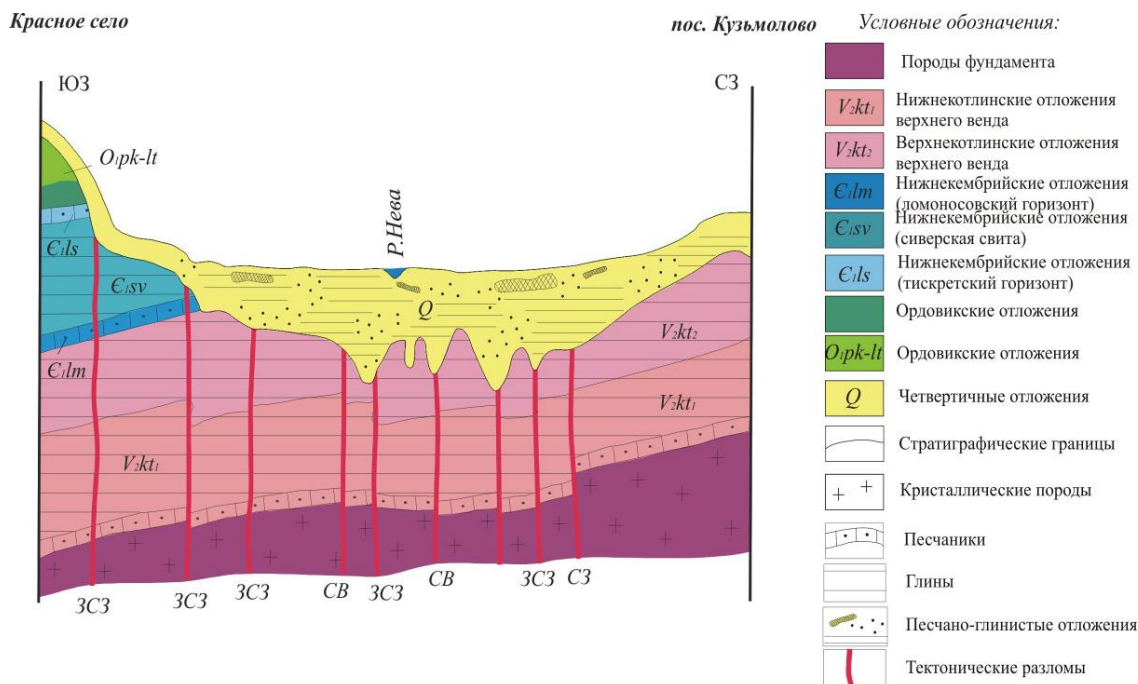


Рисунок 9. Схематический геолого-литологический разрез Санкт-Петербурга (Дашко, 2011)

Верхняя толща состоит из песчано-глинистых грунтов четвертичного возраста Q (390 тыс. лет и моложе), происхождение которых связано с тремя ледниковыми, двумя межледниковыми, позднеледниковым и послеледниковым периодами в геологической истории развития рассматриваемой территории. Это самые молодые и наиболее слабые отложения в разрезе осадочного чехла. Мощность четвертичной толщи зависит от подземного рельефа кровли нижней толщи, которая имеет большой перепад абсолютных отметок за счет размыва пород дочетвертичного возраста палеореками с высокими скоростями их течения, происходившего с начала ледникового периода.

Нижняя толща в Санкт-Петербурге представлена коренными породами, имеющими возраст 550-650 млн. лет и прошедшими несколько стадий литификации, что определило их высокую степень уплотнения и обезвоживания. В разрезе толщи снизу вверх выделяются:

- 1) нижнекотлинский горизонт песчаников с прослоями алевролитов и глин (V2kt1) полной мощностью 40-70 м, к которому приурочены напорные минерализованные воды вендского водоносного комплекса (нижнекотлинского или гдовского водоносного горизонта);

2) верхнекотлинский горизонт глин с прослоями песчаников (V2kt2) суммарной мощностью от 12-20 до 95-126 м (минимальная мощность отмечается в пределах глубоких палеодолин);

3) маломощный ломоносовский горизонт глинистых песчаников (Є11m), к которому приурочен напорный ломоносовский водоносный горизонт (прослеживаются на юге города);

4) нижнекембрийские «синие» глины лонтовасского горизонта (сиверской свиты) (Є1sv) мощностью от первых метров до 100 м и более (появляются в разрезе на юге города) (Дашко, 2000).

Сводный стратиграфический разрез рассматриваемой территории представлен на рисунке 10.

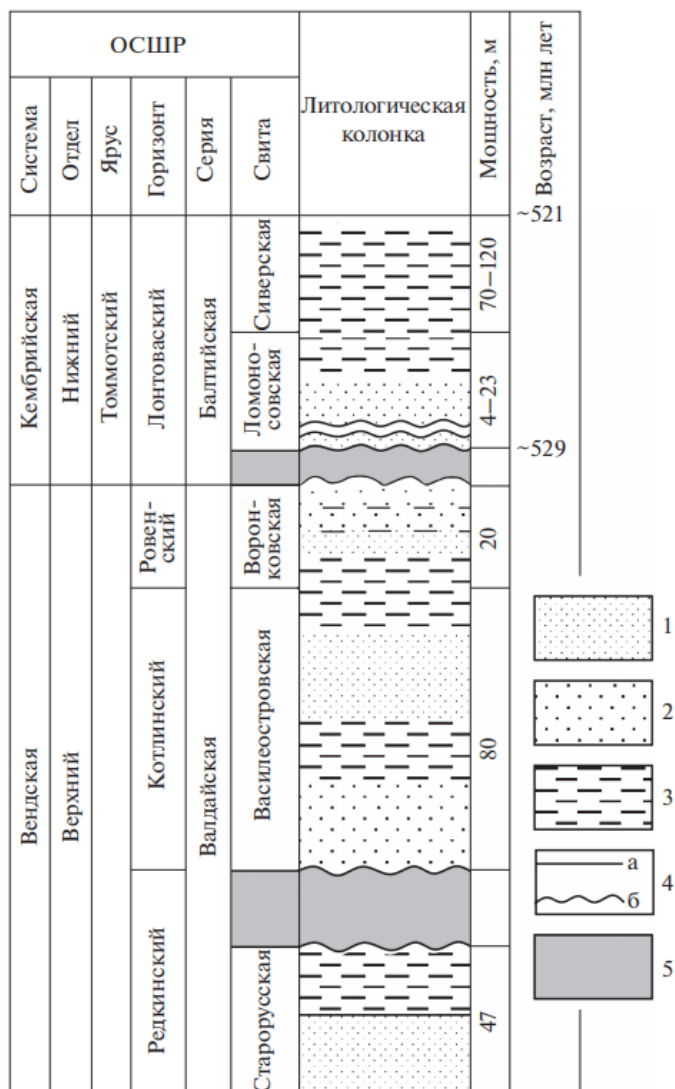


Рисунок 10. Сводный стратиграфический разрез отложений верхнего венда и нижнего кембрия северо-востока Балтийской моноклинали. 1 – песчаники; 2 – алевролиты; 3 – глины; 4 – стратиграфические контакты (а – согласный, б – несогласный); 5 –

стратиграфические перерывы. ОСШР – общая стратиграфическая шкала России
(Подковыров, 2017)

В рамках работы более подробно остановимся на разборе основных характеристик и свойств синих кембрийских глин.

Отложения нижнекембрийских глин широко распространены в разрезе южной части территории Санкт-Петербурга и Ленинградской области. Исключение - узкая полоса вдоль южного берега Финского залива, где они были размыты и эродированы в предчетвертичное время. Мощность рассматриваемых глин постепенно увеличивается от 2-10 метров в зоне размыва до 100-200 метров в юго-западной части рассматриваемой территории. В пределах Предглинтовой низменности, расположенной в южной части Санкт-Петербургского региона между южным берегом Финского залива и Балтийско-Ладожским глинттом, глины, мощностью 20-50 метров, выходят на дневную поверхность, либо перекрыты маломощным покровом четвертичных отложений (рис.11).

Лонтоваский горизонт. Сиверская свита (Є1sv). Сиверская свита представлена относительно однообразной толщей глин, содержащих в общей массе неравномерные тонкие прослои голубовато-серых кварц-глауконитовых песчаников и светло-серых или зеленоватых кварцевых слюдистых алевролитов. Цвет глин в нижней части сиверской свиты голубовато-зеленый, иногда с лиловыми и красными пятнами и разводами, внизу обычно темно-зеленый и серовато-зеленый. Глины в различной степени алевролитистые и песчанистые, массивные и неравномернослоистые, пластичные. В верхней части свиты преобладают зеленовато-серые с фиолетово-бурыми пятнами, однородные, тонкодисперсные, пластичные глины, в различной степени слюдистые, алевролитистые и песчанистые. В естественных обнажениях эти глины имеют яркий синевато-голубоватый оттенок, за что и получили название «синие». Слоистость обусловлена присутствием тончайших, в доли миллиметра, слюдисто-алевровитовых пропластков и присыпок на плоскостях напластования. Характерным признаком глин является присутствие присыпок темно-бурого порошковидного пирита, образующих короткие лентовидные прерывистые полосы миллиметровой ширины. Пирит встречается, кроме того, по всей толще глин в отдельных кристаллах или в конкрециях. В сухом состоянии глины сланцеватые, но наряду с этим встречаются и массивные с полураковистым изломом. Глины

гидрослюдистые, реже монтмориллонитовые (Дашко, 2011; Геология СССР, том I, 1971).

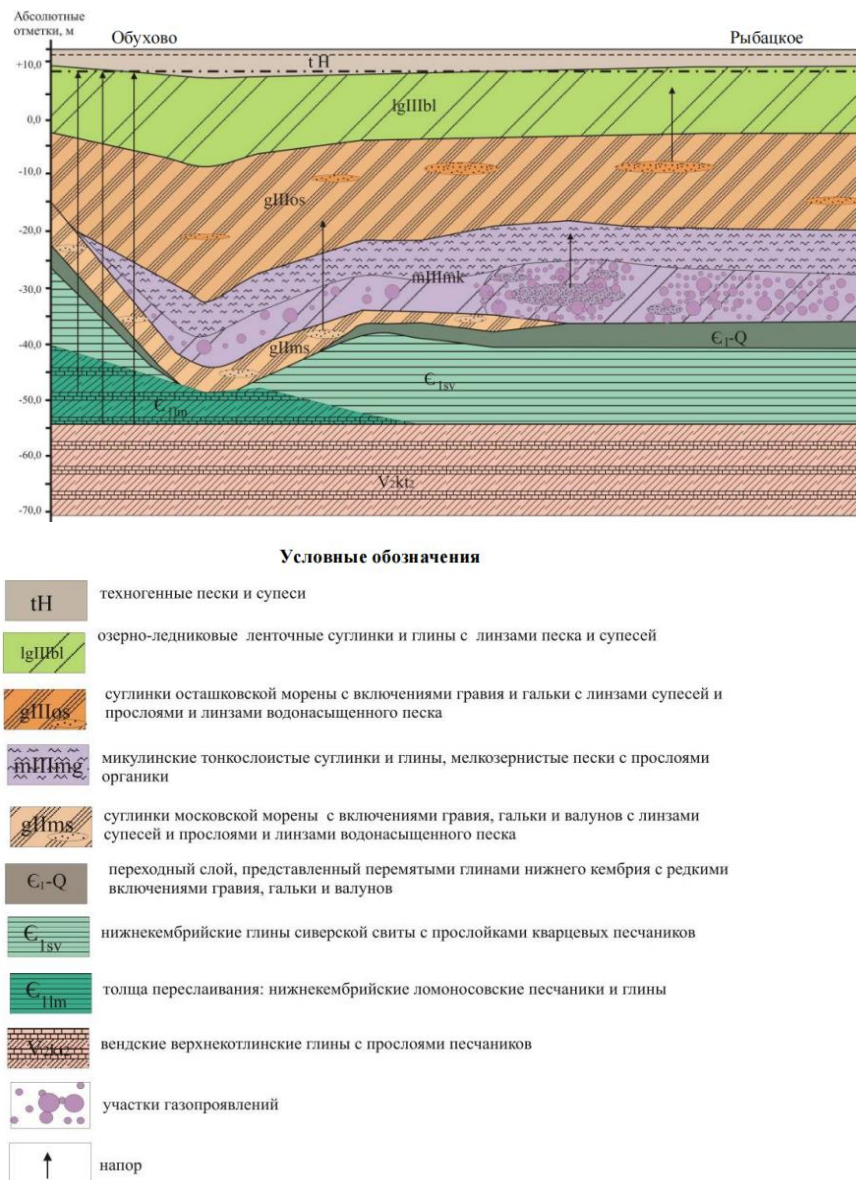


Рисунок 11. Схематический геолого-литологический разрез юго-восточной части Санкт-Петербурга (Дашко, 2011)

В глинах содержится примесь алевритовых зерен; алеврит также составляет линзы и прослои различной мощности. Алеврит преимущественно кварцевый, с примесью слюды и калиевого полевого шпата; в малых количествах содержатся хлорит, глауконит, рудные минералы, отдельные зерна циркона, рутила и турмалина. Биотит и хлорит частично изменены в гидрослюду. Песчаники и алевролиты, образующие прослои и линзы мощностью от 2—3 мм до 10—30 см преимущественно в

нижней части толщи глин, имеют светло-серую, иногда с зеленоватым оттенком окраску, тонкогоризонтально- и косослоистую текстуру, различную степень цементации. Они состоят в основном из зерен кварца, с подчиненным количеством полевых шпатов, слюды и хлорита. Характерно также присутствие аутогенного глауконита. Кроме того, встречаются, как правило, пирит и железистые карбонаты. Цемент глинистый, глинисто-кремнистый, реже карбонатный (Верзилин, 2008).

Специфической чертой «синих» глин нижнего кембрия является чрезвычайное постоянство цвета (во влажном, не измененном виде, однородно серо-голубого), состава и строения по разрезу и площади, наряду со значительной мощностью (100–120 метров) (Тарасенко, 2018). Глины тонкодисперсные, однородные, пластичные, массивные, иногда нечетко тонкослоистые. Однородность глин нередко проявляется в приобретении ими крупноскольчатого строения при вскрытии неизмененных современными процессами их горизонтов. Слойки и линзочки мелкозернистых песчаников и алевролитов очень редки. Характерны рассеянная тонкая вкрапленность, кристаллы, мелкие конкреции, выделения и стяжения пирита и марказита. Иногда встречаются кристаллы вторичного гипса.

Выдержанная мощность, монотонность состава и строения глин указывают на то, что они формировались в гидродинамически спокойных условиях. Они образовались на дне достаточно обширного водоема в обстановке существования малоподвижных придонных вод, в зоне жаркого влажного климата, обеспечивавшего интенсивное выветривание на суше. Толща глин накопилась за 4–7 миллионов лет. Это довольно высокая скорость для Восточно-Европейской платформы. Для сравнения - точно такой же интервал времени понадобился для накопления нескольких десятков сантиметров глауконитовых песчаников и известняков лезтесской свиты нижнего ордовика.

История формирования «синих» глин определяется тремя этапами: доледниковый, ледниковый и послеледниковый.

Как известно, нижнекембрийские глины в исследуемом регионе относятся к морским образованиям и выделяются в особый класс отложений - гемипелагических синих глин, формирование которых происходило в выраженной восстановительной обстановке из голубых илов в теплом климате. Исходный осадок глин (голубые илы) накапливался в спокойной тектонической обстановке, о чем свидетельствуют выдержанность мощности толщи глин по площади (от 80 до 100 метров), отсутствие складок подводного оползания и ярко выраженной слоистости, а также сравнительная

однородность минерального и гранулометрического состава глин по глубине и площади их развития. На континенте в сиверское время господствовал умеренный климат, отличавшийся от современного климата умеренных широт отсутствием ярко выраженной сезонности. Этот факт также объясняет отсутствие в глинах слоистости, следов штормов и сильных течений.

В теплых морских условиях получила активное развитие органическая жизнь, которая повлияла на специфику формирования состава нижнекембрийских глин. Значительное содержание органического вещества служило причиной возникновения восстановительной среды, которая способствовала генерации сероводорода. На стадии диагенеза, в осадке, интенсивная бактериальная деятельность способствовала пиритизации макроскопических ископаемых организмов и следов их жизнедеятельности, а также образованию сульфидных конкреций. Кроме того, по данным многочисленных исследований, в таких условиях отмечается формирование минералов группы гидрослюд и в малых количествах присутствуют минералы типа монтмориллонита.

Стоит отметить, что характерной особенностью предполагаемых следов захоронения остатков организмов является то, что почти все они при сохранении общих контуров замещены мельчайшими кристалликами пирита и марказита, изредка с пестрой индиговой побежалостью. Скорее всего, образование сульфидов явилось результатом взаимодействия постоянно возникавшего в тонкодисперсных илах гидротроилита со свободной серой, образующейся в осадке благодаря жизнедеятельности бактерий.

Катагенетические преобразования синих глин происходили за счет комплекса следующих процессов:

- 1) гравитационного уплотнения осадков под действием давления перекрывающих пород;
- 2) действия тектонических сил в области сочленения Русской платформы с Балтийским щитом;
- 3) изменения термодинамических и физико-химических условий по мере погружения толщи пород на глубину и формирования цементационных связей при повышении концентраций солей поровых растворов.

Процессы прогрессивного катагенеза синих глин сменялись длительными периодами разгрузки и регрессивных литогенетических преобразований пород.

Первый этап регрессивного литогенеза связан с периодом образования Балтийско-Ладожского уступа (глинта), который по данным ряда исследователей рассматривался как результат тектонических движений в доледниковое время.

В палеозое синие глины были перекрыты отложениями кембрийскими, силурийскими и девонскими общей мощностью 300—350 м, создающими нагрузку примерно 60—70 кг/см. Впоследствии они оказались в области размыва и в этот этап претерпевали постепенную разгрузку.

В ледниковый период глинистая толща оказалась под мощным ледниковым покровом (более 1 км). К началу четвертичного периода весь покров палеозойских отложений был размывт и в четвертичное время ледник эродировал, а ледниковые воды размывали уже непосредственно кембрийские глины. Таким образом, в течение всего периода оледенения уже сформировавшиеся синие глины подвергались нескольким циклам разгрузки - нагрузки, отвечающим периодам оледенения и межледниковым стадиям. В период оледенения временная нагрузка на кембрийские глины достигала 80 - 90 кг/см (Дашко, 2000).

В послеледниковое время кембрийские глины северо-западной части Русской платформы оказались под покровом четвертичных отложений мощностью от 5 - 10 до 50 - 100 м, т. е. под нагрузкой от 1 - 2 до 10 - 20 кг/см. В послеледниковое и в настоящее время рассматриваемые отложения в Санкт-Петербургском регионе находятся на стадии регрессивного литогенеза. Как уже отмечалось ранее, они залегают под маломощным чехлом четвертичных отложений различного генезиса (моренных, озерно-ледниковых и техногенных), либо выведены на дневную поверхность.

Следовательно, кембрийские глины дважды после отложения испытывали нагрузку: первую, меньшую по величине, но продолжительную, — в палеозое и вторую, большую по величине, но весьма кратковременную, — в ледниковое время. В течение же значительного геологического времени они были разгружены, подвергались разуплотнению, которое сопровождалось явлениями гидратации.

Несмотря на то, что отложения ниже- и верхнепалеозойские создавали дополнительное давление на «синие» глины, такой нагрузки было недостаточно, чтобы значительно уплотнить и, соответственно, дегидратировать мощную толщу глинистых отложений. По всей видимости, ведущую роль в уплотнении глинистого осадка сыграли тектонические силы, активно действующие в регионе сочленения Русской платформы с Балтийским щитом.

Одной из основных особенностей строения толщи синих глин предглинтовой зоны является трещиноватость, формирование которой тесно связано с историей их развития и определяется влиянием тектонических и нетектонических факторов. В настоящее время установлено, что толщу коренных глинистых отложений нижнего кембрия следует оценивать как трещиновато-блочную среду.

Активность тектонического фактора и соответственно трещинообразование обусловлено положением данного региона, который, как уже указывалось выше, находится на сочленении Русской платформы с Балтийским щитом. Тектонические трещины образуют в синих глинах две системы северо-западного и северо-восточного простирания, угол между которыми составляет практически 90 градусов. Кроме того, отмечаются также тектонические трещины субширотного и субмеридионального направления. Падение трещин вертикальное, либо крутопадающее под углом 70-80 градусов. Тонкие трещины в толще синих глин иногда заполнены порошкообразным пиритом (мельниковитом). В трещинах могут встречаться также пленки и щетки мелкокристаллического гипса, образование которого связано со стадиями регрессивного литогенеза.

Интенсивность тектонической трещиноватости в толще синих глин неодинаковая, и наиболее активно она проявляется в зоне так называемых тектонических узлов - местах пересечения тектонических разломов.

В толще синих глин отчетливо прослеживается литогенетическая трещиноватость, причем мощность слоев между отдельными горизонтальными трещинами уменьшается от подошвы к кровле этих отложений.

Нетектоническая трещиноватость, в основном, характерна для верхней зоны разреза синих глин, и ее формирование происходило как на стадии прогрессивного, так и регрессивного литогенеза.

На стадиях регрессивного литогенеза, когда глинистая толща испытывала разгрузку, в верхней зоне разреза синих глин шло образование трещин упругого отпора и выветривания при знакопеременном воздействии температур, за счет кристаллизации новообразований, таких как гипс, который формировался при окислении пирита и марказита при инфильтрации по трещинам растворов, содержащих соединения кальция. В ледниковый период формирование трещин происходило за счет морозобойного растрескивания (клиновидные трещины, прослеживающиеся до глубины 20-25 метров), морозного выветривания (микротрещиноватость), а также гляциотектоники. Гляциотектонические трещины образуют три системы трещин, одна

из которых имеет простирание по направлению движения ледника, а две другие - перпендикулярно ей. Интенсивность появления трещин разгрузки и выветривания тесно связано с действием тектонического и гляциотектонического факторов. В зонах тектонических нарушений, где отмечается высокая степень дезинтегрированности синих глин, фиксируется наибольшая глубина зон выветривания и разрушения. Нетектоническая трещиноватость накладывается на тектоническую, создавая мелко- и крупнообломочное строение толщи синих глин с различной степенью раскрытия трещин.

Таким образом, история формирования синих глин в доледниковое, ледниковое и послеледниковое время определило их современное состояние, состав и физико-механические свойства, которые различаются по разрезу толщи.

«Синие» глины полиминеральны: в их состав входит 18 минералов (Ломтадзе, 1958). Основное число их – легкие минералы, такие как кварц, полевой шпат, хлорит, глауконит, слюда и др. Среди минералов тяжелой фракции глин встречаются пирит, турмалин, циркон, роговая обманка и некоторые другие. Тонкая фракция представлена типичными глинистыми минералами (в порядке убывания) – гидрослюдой, каолинитом, монтмориллонитом. В составе легких минералов преобладает кварц, а среди тяжелых – пирит (табл. 1). Минеральный состав тонкодисперсной части синих глин существенно отличен от состава грубодисперсной части. Некоторые исследования синих глин из Саблинского месторождения дают информацию о том, что тонкодисперсная их часть состоит из гидрослюды и монтмориллонита (бейделлита) с незначительной примесью кварца. Так же важным фактором, влияющим на минеральный состав, считается глубина. Для верхних горизонтов толщи синих глин характерны гидрослюды, а для более глубоких – монтмориллонит. Таким образом, лонтоваские глины кембрия можно отнести к типу монтмориллонитово гидрослюдистых.

Гранулометрический состав синих глин чрезвычайно однообразен. Обычно в глинах содержится в пределах 77–85 % фракций размером менее 0,01 мм, алевритовых — около 15–22 %, причем более 90 % частиц алевритовой размерности приходится на фракцию 0,01–0,04 мм; песчаные зерна практически отсутствуют (0,2–0,4 %). Глины, если судить по составу фракций размером менее 0,01 мм, в основном сложены диоктаэдрической гидрослюдой (более 50 %) и хлоритом. В меньшем количестве отмечаются каолинит (в верхних частях разрезов) и смешанослойные минералы гидрослюдисто-монтмориллонитового типа.

Минеральный состав фракции 0,05 - 0,01 мм синих глин (Ломтадзе, 1958)

Легкая фракция 99,25, %		Тяжелая фракция 0,75, %	
Кварц	74,0	Пирит	96,0
Полевой шпат	15,3	Турмалин	0,3
Глауконит	1,0	Циркон	1,9
Бесцветные слюды	5,0	Роговая обманка	0,3
Бурые слюды	0,2	Апатит	0,3
Хлорит	2,1	Эпидот	0,2
Выветрелые материалы	2,4	Выветрелые материалы	1,0
	100		100

Химический состав (табл. 2) синих глин отличается постоянством. Это малоглиноземистые глины с избыточным содержанием кремнезема, который представлен главным образом кварцем, составляющим алевритовую часть глин. Коэффициент, выражающий отношение процентного содержания SiO_2 к R_2O_3 , у синих глин изменяется от 2,7 до 3,8, что указывает на преимущественно гидрослюдистый состав кембрийских синих глин.

Кембрийские глины по причине повышенной уплотненности имеют сравнительно малую естественную влажность. Среднее арифметическое значение естественной влажности синих глин равно 16-17 % при максимальном 28% и минимальном 10%. Такие значения могут говорить о достаточно стабильной степени влажности глин на территории Ленинградской области, т.к. показатели изменяются довольно в узких пределах.

Обращая внимание на повышенную уплотненность кембрийских глин, необходимо отметить и относительно значительную однородность их состояния. На это указывают незначительные изменения максимальных и минимальных значений объемного веса и объемного веса скелета глин. Среднее арифметическое значение объемного веса синих глин равно $2,16 \text{ г/см}^3$. Среднее арифметическое значение объемного веса скелета кембрийских глин можно считать равным $1,86 - 1,90 \text{ г/см}^3$ (Ломтадзе, 1958).

Химический состав синих глин (Ломтадзе, 1958)

Окислы	Химический состав синих глин, взятых из района				
	Пулково	г. Пушкина	г. Павловска	Саблинского месторождения	р. Нарова
SiO ₂	59,45	60,64	61,20	61,87	58,06 – 60,22
Al ₂ O ₃	20,55	18,00	22,65	18,35	15,83 – 16,92
Fe ₂ O ₃	3,16	4,79	5,02	3,40	7,98 – 10,86
FeO	2,54	2,61		2,69	
CaO	2,82	0,41	0,82	0,41	0,49 – 0,99
MgO	1,89	2,52	2,43	2,69	2,46 – 2,75
K ₂ O	2,20	4,18	2,91	5,72	-
Na ₂ O	0,64	0,17	-	0,04	-
SO ₃	0,60	1,26	-	0,37	-

На повышенную уплотненность и однородность состояния синих глин указывает и показатель пористости. Среднее арифметическое значение пористости 30-33 %, а коэффициенты пористости 0,42-0,49.

Синие глины имеют чаще всего тугопластичную или полутвердую консистенцию. Они с трудом разминаются и растираются в руках. Естественная влажность синих глин обычно ниже предела пластичности. Из этого следует, что и при нарушении естественного сложения глин и, особенно при своем естественном сложении они должны иметь полутвердую консистенцию. Фактически это наблюдается при вскрытии глин разведочными и горными выработками. Разрабатываются почти только ударным или взрывным способом. Глины в тугопластичном состоянии встречаются редко и главным образом в приповерхностных горизонтах или в увлажненных зонах. Консистенция глин является также показательным признаком, указывающим на их однородность.

Степень размокания синих глин зависит от текстуры. Если преобладает массивная или неяснослоистая, то такие образцы при хранении в воде в течение 10-12 суток почти не изменяют первоначального вида. Иногда такие образцы могут

распадаться на 2-3 куска по скрытым трещинам или плоскостям слоистости, далее в таком виде они сохраняются долгое время без видимых изменений, хотя влажность по сравнению с естественной увеличивается до 4-6 % (Ломтадзе, 1958).

Если в образцах в большей степени выражена слоисто-ленточная текстура, то они считаются менее водостойчивыми. При погружении образца в воду наблюдается медленное отделение частиц от поверхности монолита, затем более четко обозначается слоистость, по которой образец разваливается на мелкие или крупные куски. Общая продолжительность размокания составляет от 15 до 20 часов, чаще это время составляет от 30 до 40 часов, т.е. не превышает 2 суток.

В целом, можно сказать, что синие глины обладают относительной водостойчивостью – медленно размокают в воде и сравнительно слабо набухают. Общее набухание синих глин достигает 27-31 %.

Считается, что в естественных условиях залегания синие глины можно отнести к породам весьма слабосжимаемым и обладающим, главным образом, упругими деформациями. Как показывают лабораторные исследования, средний модуль деформации синих глин равен 276 кг/см^3 при испытании на сжатие кубиков и 922 кг/см^3 при испытаниях на компрессионных приборах.

Синие глины, отличаясь значительной уплотненностью, имеют сравнительно повышенную прочность. Средняя прочность – $5-6 \text{ кг/см}^2$ (отдельные образцы до $10-12 \text{ кг/см}^2$) (Ломтадзе, 1958).

Кембрийские глины обладают высоким сопротивлением сдвигу, но при насыщении водой этот показатель заметно падает. При испытании на сдвиг деформации синих глин обычно имеют пластический характер и развиваются быстро при повышенных сдвигающих усилиях. Поверхность «сдвига» обычно имеет неровный раковистый излом.

4.2 Методика измерений

Измерения проводились с помощью аппаратуры SIP Fuchs III (Radic Research) (рис. 12). Система позволяет получить значения модуля и фазы комплексного импеданса в диапазоне частот от 0.00143 до 20000 Гц, распределенных в логарифмическом масштабе.

Аппаратура состоит из базового блока и двух удаленных блоков (рис. 13). Удаленные блоки выполняют роль приемной и токовой линии. Базовый блок

соединяется кабелями как с дистанционными блоками, так и с компьютером, на котором выполняется запись и хранение данных, полученных в ходе измерений. Питание базового блока происходит от аккумулятора (напряжением 12 В), также блок содержит встроенный генератор мощностью 50 Вт.

В ходе измерений использовалась симметричная установка, которая изображена на рисунке 14. Она представляет собой два отсека из органического стекла, между которыми помещена ячейка с отверстиями для электродов. В ячейку помещается изучаемый образец, а два отсека предназначены для заполнения равновесным раствором. Для измерений использовались 5 электродов – 2 питающих и 3 приемных. Приемные электроды – неполяризуемые хлорсеребряные, изготовленные специально для работы с лабораторной установкой. Питающие электроды подключаются к медным пластинам, находящимся в отсеках.



Рисунок 12. Аппаратура SIP Fuchs III и измерительная установка

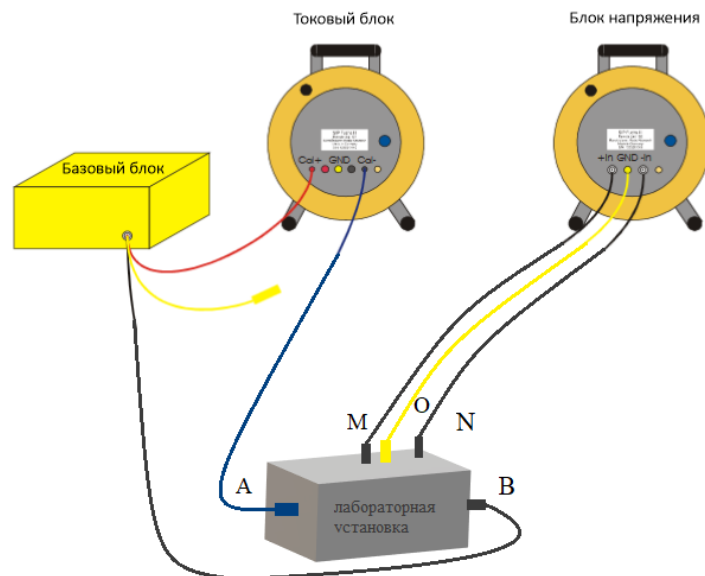


Рисунок 13. Схема конфигурации SIP Fuchs III для лабораторных измерений

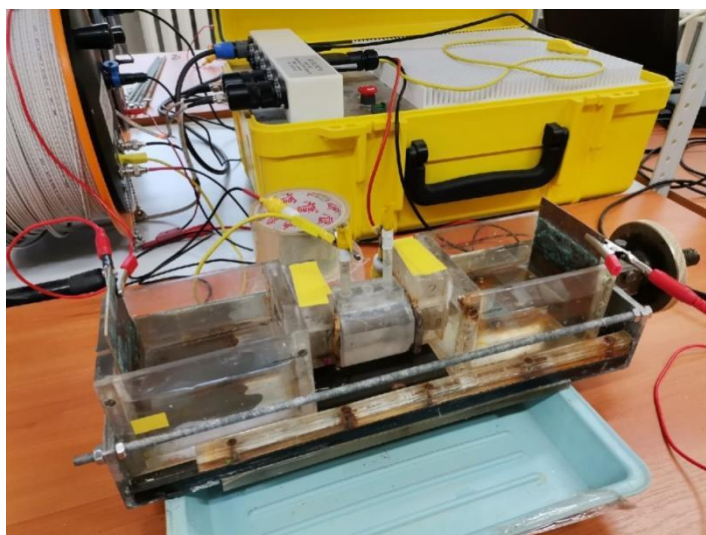


Рисунок 14. Лабораторная симметричная установка

Перед началом измерений образцов глины были проведены тестовые измерения трех водных растворов NaCl для проверки исправности аппаратуры и вычисления геометрического коэффициента установки.

Растворы готовились из дистиллированной воды путем добавления необходимой навески NaCl. Значения электропроводности измерялись с помощью лабораторных кондуктометров Hanna DIST-3 и DIST-4. Электропроводность трех растворов составляла – 440, 1080, 2250 мкСм /см.

Измерения проводились в диапазоне частот от 91,55 мГц до 20 кГц, который задавался в меню конфигурации программного обеспечения, предназначенного для работы с SIP Fuchs III.

В главном меню в режиме реального времени во время измерения отображается зависимость амплитуды и фазы комплексного импеданса от частоты, что позволяет контролировать получаемые результаты.

На рисунке 15 показан полученный на водных растворах фазовый спектр.

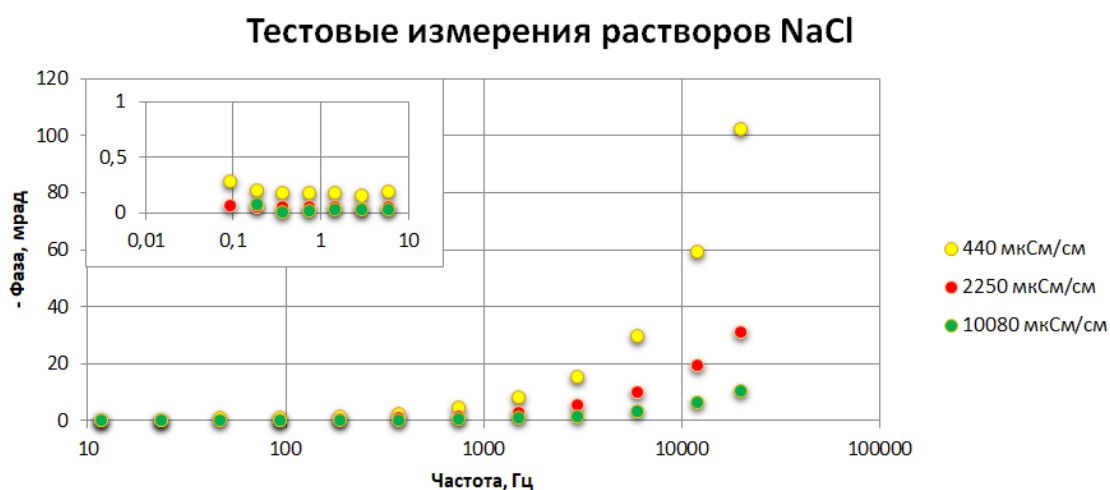


Рисунок 15. Фазовый спектр водных растворов NaCl
(погрешность не превышает 0,1 мрад)

Тестовые измерения позволили определить коэффициент установки: $k_{уст} = 0,0135$. Кроме того, на графиках видно, что значения фазы в диапазоне частот от 0,01 до 10 Гц колеблются около нуля, что говорит об исправности работы системы. Это позволило в дальнейшем провести корректные измерения образцов глины.

В качестве образцов для измерения комплексной электропроводности использовались синие кембрийские глины сиверской свиты. Отбор образцов производился на карьере в Никольском из 5-го горизонта (первый от дневной поверхности горизонт в разрабатываемом карьере).

Для измерений были вырезан один образец в форме цилиндра (рис. 16) и помещен в ячейку. Перед каждым новым циклом ячейка с образцом помещалась в чашу с новым раствором, электропроводность которого была меньше, чем у предыдущего раствора насыщения. Около 10-14 дней отводилось на введение в равновесное состояние образца с новым раствором насыщения. Спектры были получены для пяти

растворов с электропроводностью – 19900, 12000, 4900, 4550, 1100 мкСм/см.



Рисунок 16. Образец глины, использовавшийся для измерений

Достижение равновесия контролировалось лабораторным кондуктометром. Когда значения электропроводности становились практически постоянными при повторных измерениях, ячейка с цилиндром помещалась обратно в установку, а отсеки заполнялись соответствующим каждому образцу водным раствором. Цикл на каждом растворе состоял из трех повторных измерений. Полученные значения усреднялись.

В результате измерений были получены начальные данные – спектры амплитуды $|Z(f)|$ и фазы $\varphi(f)$ комплексного импеданса. С помощью полученного ранее $k_{уст}$ вычислялись значения комплексного УЭС:

$$\rho^* = k_{уст} \cdot Z^*(f) . \quad (1)$$

В качестве примера на рисунке 17 представлены спектры амплитуды и на рисунке 18 спектры фазы и комплексного УЭС для трех повторных измерений:

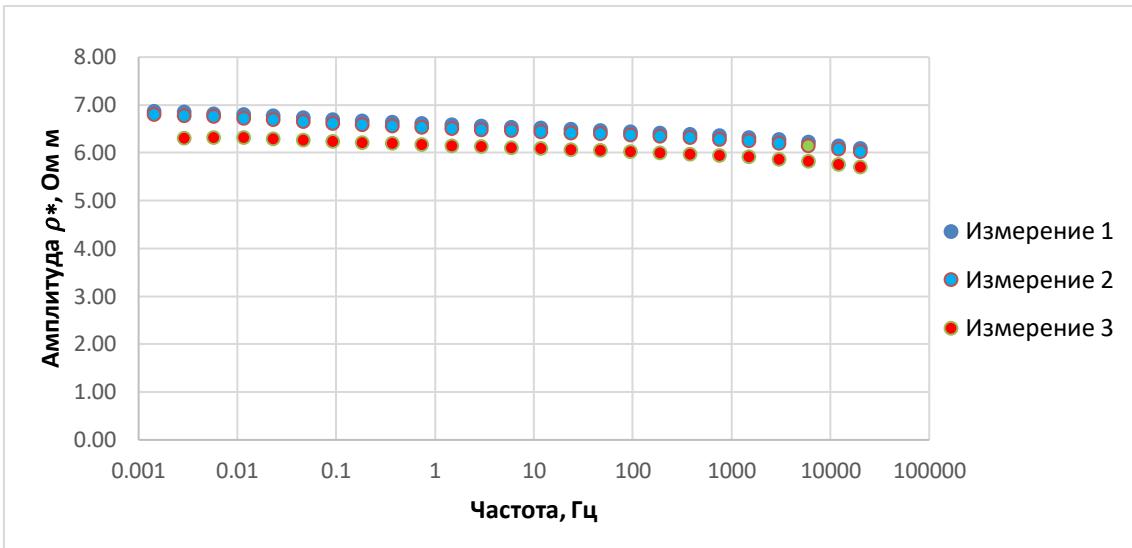


Рисунок 17. Спектр амплитуды комплексного УЭС для изучаемого образца глины с электропроводностью порового раствора 1100 мкСм/см

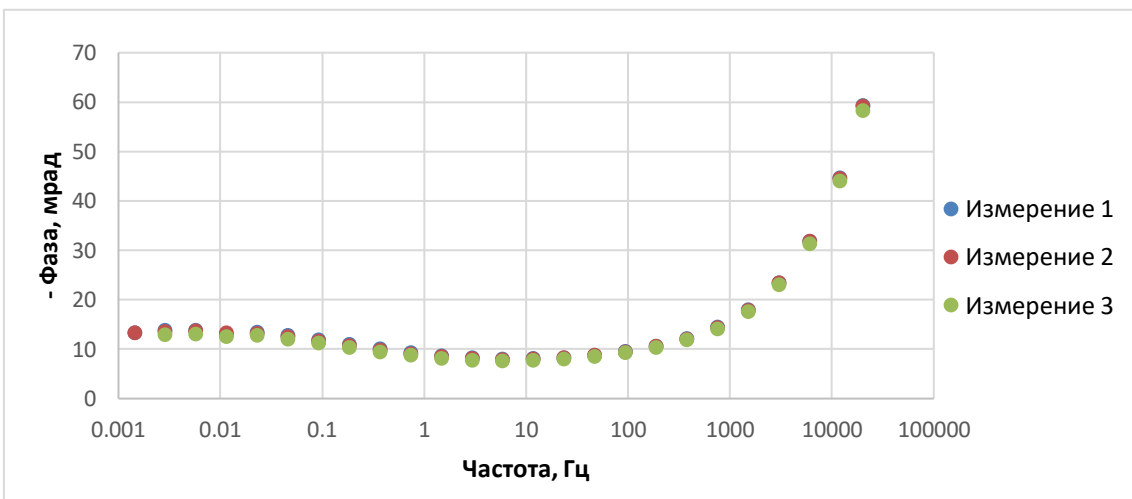


Рисунок 18. Спектр фазы комплексного УЭС для изучаемого образца глины с электропроводностью порового раствора 1100 мкСм/см

5 РЕЗУЛЬТАТЫ

Электропроводность в капиллярах и порах ионопроводящих пород можно разделить на объемную проводимость (порового раствора), которую отражает вещественная (σ') часть комплексной электропроводности и поверхностную проводимость, за которую отвечает мнимая (σ'') часть комплексной электропроводности.

Электропроводность глины определяется не только объемной электропроводностью (водного раствора), но и в значительной степени поверхностной проводимостью. Поверхностная проводимость глинистых частиц обусловлена прохождением электрического тока по слою воды, покрывающего частицу. Поверхностная проводимость проявляется значительнее, когда минерализация порового раствора небольшая. Значение электропроводности раствора, заполняющего капилляр или поры капиллярных систем, оказывается больше, чем в окружающем и равновесном с ним растворе, за счет проводимости избыточных ионов ДЭС.

Таким образом, следует, что мнимая часть электропроводности (σ'') и фазовая характеристика спектра отвечают в данном случае за поверхностную проводимость глинистого образца.

Важно отметить, что спектр амплитуды комплексного УЭС и вещественная часть комплексной электропроводности (σ') в своей форме отражают больше проводимость среды, а фазовый спектр комплексного УЭС и мнимая часть электропроводности (σ'') отражают поляризационные свойства пород.

5.1 Спектры амплитуды и фазы комплексного удельного электрического сопротивления

На рисунке 19 представлены графики зависимости амплитуды комплексного УЭС от частоты для пяти циклов измерений образца глины. Значения комплексного УЭС уменьшаются с частотой, что не противоречит известным закономерностям. С увеличением электропроводности порового раствора комплексное УЭС уменьшается.

На рисунке 20 представлена зависимость фазы комплексного УЭС для изучаемого образца глины. Для циклов измерений с высокой электропроводностью порового раствора (19900, 12000 мкСм/см) фазовый угол линейно уменьшается с уменьшением частоты.

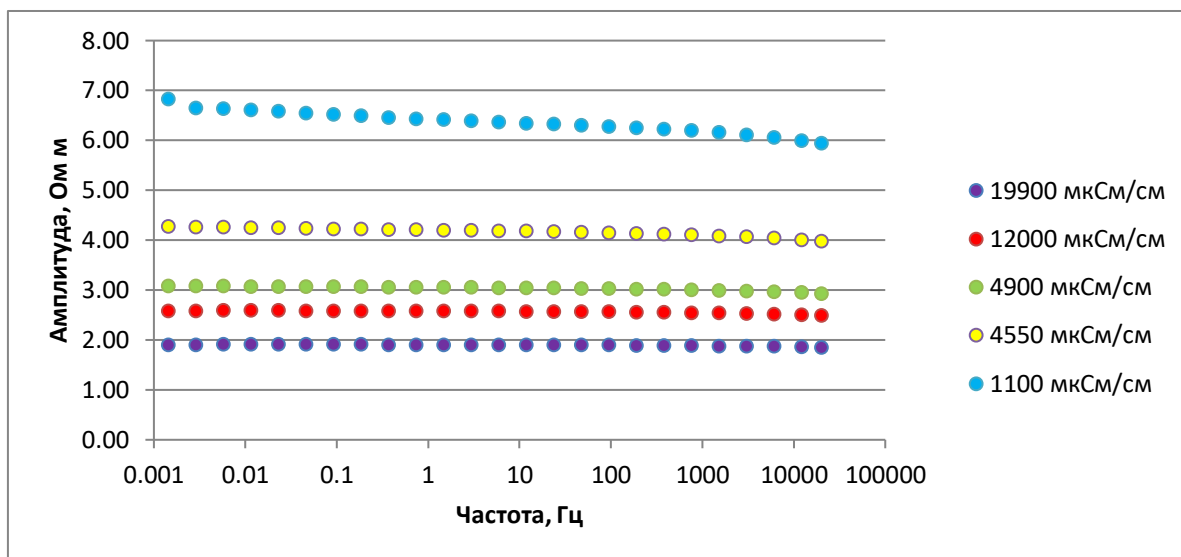


Рисунок 19. Спектры амплитуды комплексного УЭС пяти циклов измерений для образца глины

С постепенным уменьшением электропроводности порового раствора (4900, 4550, 1100 мкСм/см), а особенно хорошо это становится заметно при наименьшей для всех циклов измерений электропроводности порового раствора 1100 мкСм/см, спектр принимает нелинейную зависимость и значения фазового угла увеличиваются с уменьшением частоты, появляется пик. Интенсивность поляризации повышается с уменьшением частоты. Максимальные значения отмечаются в диапазоне частот от 0,001 до 0,05 Гц, минимальные – от 5 до 10 Гц.

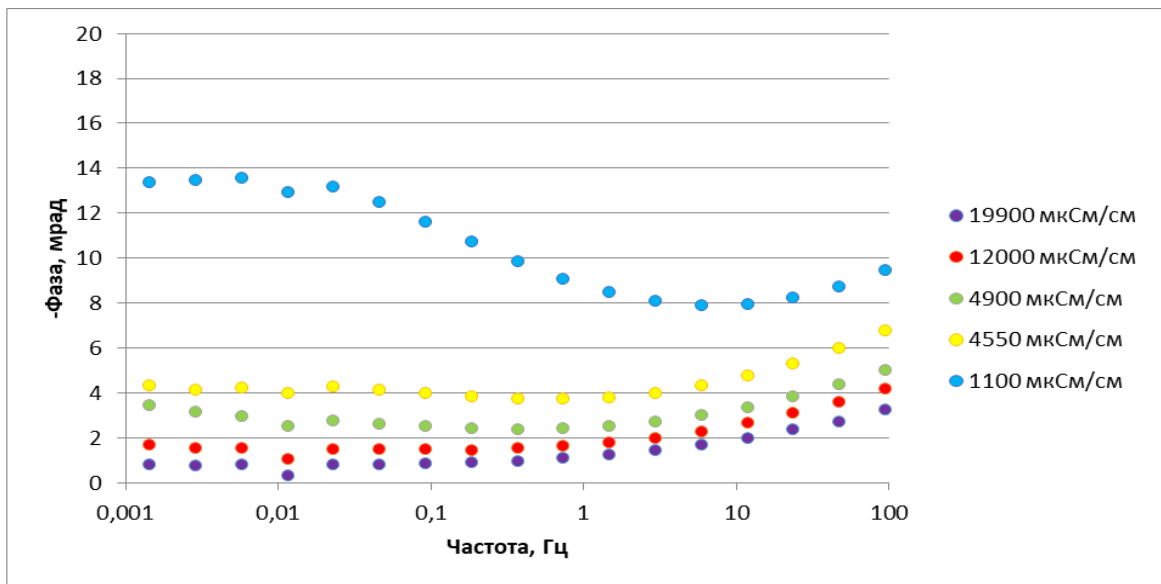


Рисунок 20. Спектр фазы комплексного УЭС пяти циклов измерений для образца глины

5.2 Спектры вещественной и мнимой частей электропроводности образца

По результатам лабораторных измерений был получен набор спектров вещественной (σ') и мнимой (σ'') частей электропроводности для образца глины с пятью различными значениями электропроводности порового раствора. Спектры, изображенные на рисунках 21 и 22, получены по значениям комплексного УЭС (ρ^*), величины которого обратно пропорциональны значениям комплексной электропроводности (σ^*), и по полученной в результате измерений фазы импеданса.

В целом, рассматривая пять циклов измерений на образце, можно сказать, что, во-первых, вещественная часть (σ') электропроводности уменьшается с понижением частоты. Во-вторых, значения вещественной части электропроводности (σ') уменьшаются со снижением электропроводности порового раствора.

Для первого цикла (рис. 21, 19900 мкСм/см) значения вещественной части (σ') электропроводности линейно увеличиваются с ростом частоты. Минимальное значение вещественной части электропроводности (σ') - 0,523 См/м, максимальное - 0,538 См/м.

Для второго цикла (рис. 21, 12000 мкСм/см) минимальное значение вещественной части электропроводности (σ') - 0,383 См/м, максимальное - 0,34 См/м.

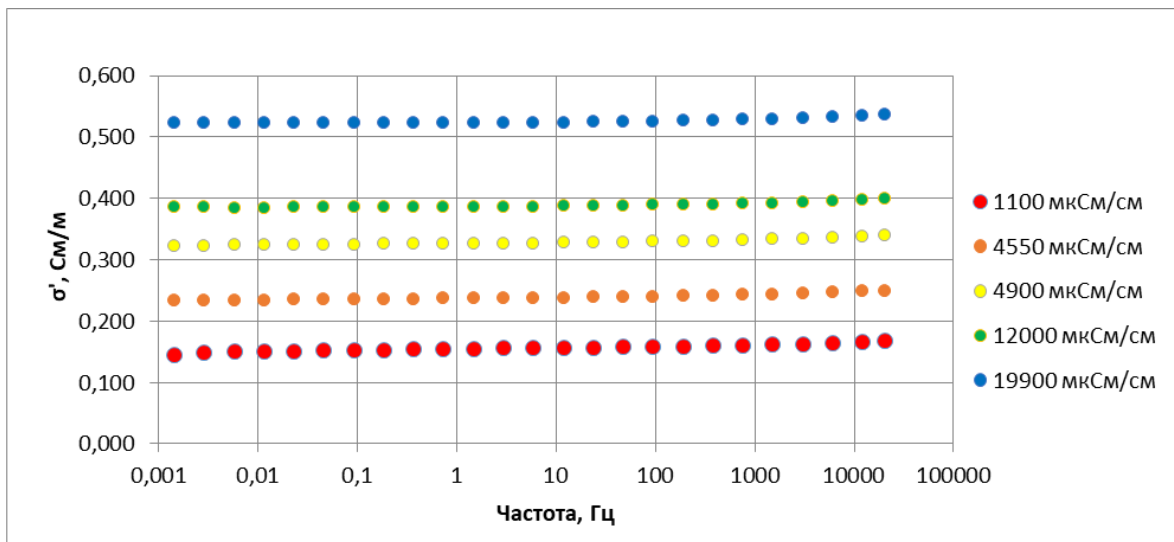


Рисунок 21. Спектры вещественной части электропроводности (σ') пяти циклов измерений для образца глины

В третьем цикле (рис. 21, 4900 мкСм/см) значения вещественной части электропроводности (σ') изменяются в диапазоне от 0,324 до 0,251 См/м.

Для четвертого цикла (рис. 21, 4550 мкСм/см) получены значения вещественной части электропроводности (σ') от 0,234 до 0,251 См/м.

В пятом цикле (рис.21, 1100 мкСм/см) с минимальными для всех измерений значениями электропроводности порового раствора диапазон изменения значений вещественной части электропроводности (σ') от 0,146 до 0,168 См/м.

Спектр мнимой части электропроводности (σ'') для всех циклов измерений имеет практически одинаковый характер (рис. 22) – уменьшение значений мнимой части электропроводности с понижением частоты происходит ровно, без сильных скачков. Изменения электропроводности порового раствора на мнимую часть влияют минимально. Небольшие различия в показателях мнимой части электропроводности (σ'') пяти циклов проявляются на частотах от 0,001 до 10 Гц. В диапазоне частот от 0,001 до 10 Гц значения мнимой части колеблются в диапазоне от 0,0004 до 0,002 См/м, но для высокой электропроводности порового раствора показатели наименьшие (< 0,001 См/м), а для низкой электропроводности раствора значения наибольшие (0,001 – 0,002 См/м).

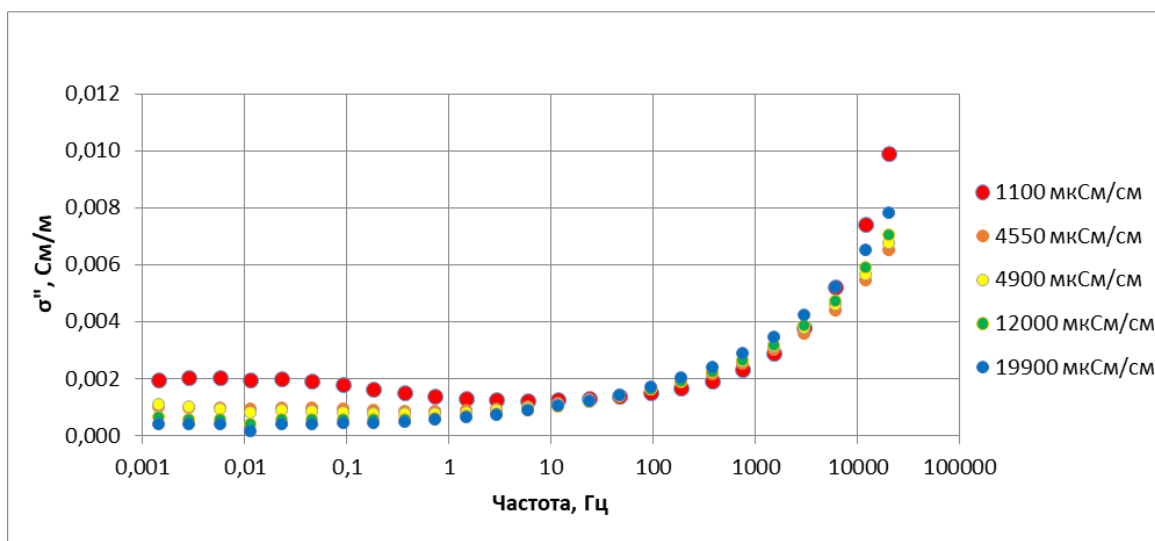


Рисунок 22. Спектры мнимой частей электропроводности (σ'') пяти циклов измерений для образца глины

5.3 Описание параметров, связанных с электропроводностью изучаемого образца

Анализируя полученные в результате измерений спектры комплексной электропроводности (рис. 21, рис. 22) для глинистого образца, можно сделать вывод о том, что чем меньше значения вещественной части комплексной электропроводности и меньше электропроводность порового раствора, тем более заметным становится вклад мнимой части комплексной электропроводности и увеличение ее значений. Поверхностная проводимость понижает значения УЭС в глинистом образце и ее влияние заметно при насыщении образца слабоминерализованным раствором. Таким образом, максимальных значений мнимая часть электропроводности в нашем случае достигает при минимальной электропроводности порового раствора 1100 мкСм/см.

Соответственно, если электропроводность порового раствора в образце возрастает (в нашем случае до максимального значения 19900 мкСм/см), то вклад поверхностной проводимости уменьшается, и значения мнимой части электропроводности падают до минимальных значений в пределах взятого диапазона электропроводности поровой влаги.

На рисунке 23 представлена зависимость вещественной части комплексной электропроводности (σ') на частоте 1,46 Гц от электропроводности порового раствора глинистого образца (σ_B). Красным цветом показана линия равной электропроводности породы и раствора (линия изопроводимости). Слева от линии изопроводимости точка отвечает состоянию, когда отмечаются более высокая электропроводность породы по

сравнению с поровым раствором. Точки справа от линии отвечают ситуации, когда электропроводность породы меньше, чем у порового раствора.

Точка слева от линии изопроводимости отражает 5 цикл измерений глинистого образца и характеризуется наименьшей электропроводностью порового раствора – 1100 мкСм/см. Наличие поверхностной проводимости обуславливает такое явление как капиллярная сверхпроводимость. Оно проявляется в том случае, когда при добавлении слабоминерализованной воды (в нашем случае минерализация около 0,55 г/л) УЭС капиллярной системы уменьшается.

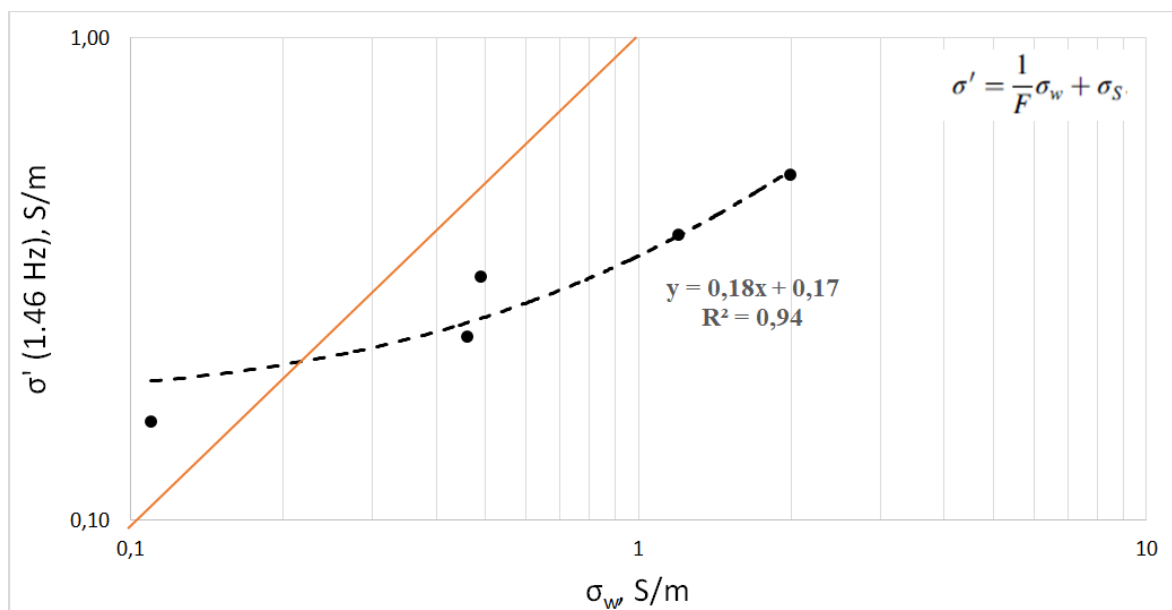


Рисунок 23. Зависимость вещественной части комплексной электропроводности (σ') на частоте 1,46 Гц от электропроводности порового раствора глинистого образца (σ_B). Красным цветом показана линия равной электропроводности породы и раствора (линия изопроводимости)

Учитывая имеющиеся параметры, для глинистого образца были посчитаны значения кажущегося параметра пористости (F_k) по формуле (1):

$$F_k = \frac{\sigma_B}{\sigma_{обр}}, \quad (1)$$

где σ_B — электропроводность порового раствора, См/м, $\sigma_{обр}$ — электропроводность глинистого образца на частоте 1,46 Гц, См/м.

Полученная зависимость (рис. 24) отражает линейное возрастание параметра пористости (F_k) с увеличением электропроводности раствора. Значения F_k меньше единицы могут быть связаны с явлением поверхностной проводимости.

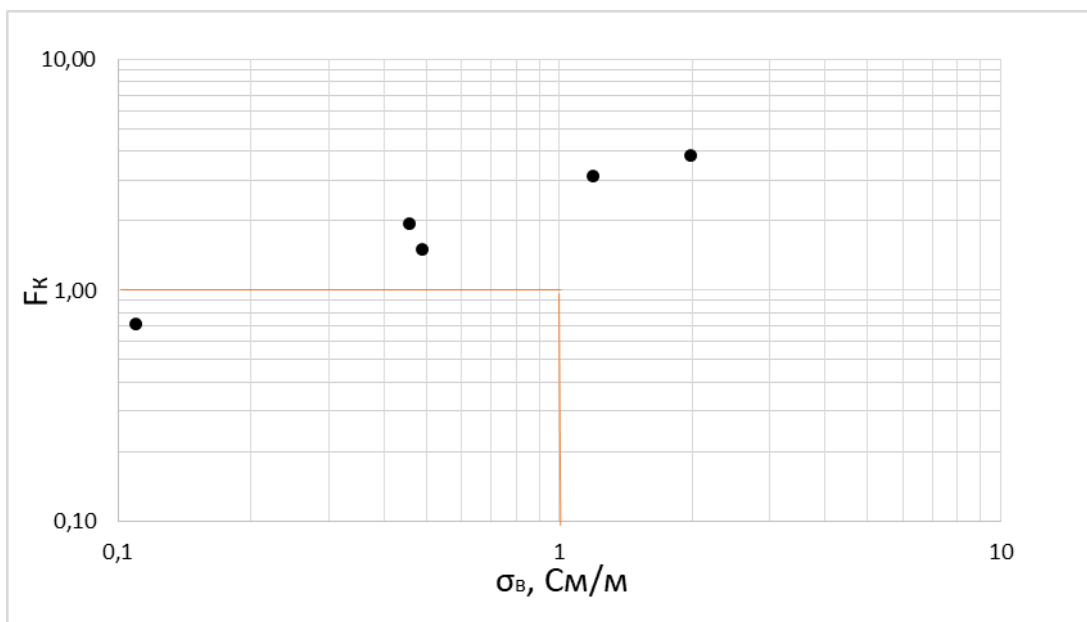


Рисунок 24. Зависимость параметра пористости (F_k) от электропроводности порового раствора для глинистого образца

Сравнение зависимости мнимой части электропроводности (σ'') изучаемого образца глины от электропроводности порового раствора (σ_v) с аналогичными данными для различных песчаников (Weller and Slater, 2012) представлено на рисунке 25. Характер зависимости и значения мнимой части (σ'') заметно отличаются – значения для глин находятся в пределах от 10^{-4} до 10^{-2} См/м, в то время как значения для песчаников изменяются в пределах от 10^{-6} до 10^{-3} См/м. Значения мнимой части электропроводности (σ'') уменьшаются с увеличением электропроводности порового раствора (σ_v) для изучаемого образца глин. В случае песчаников зависимость обратная – значения мнимой части электропроводности (σ'') возрастают с увеличением (σ_v).

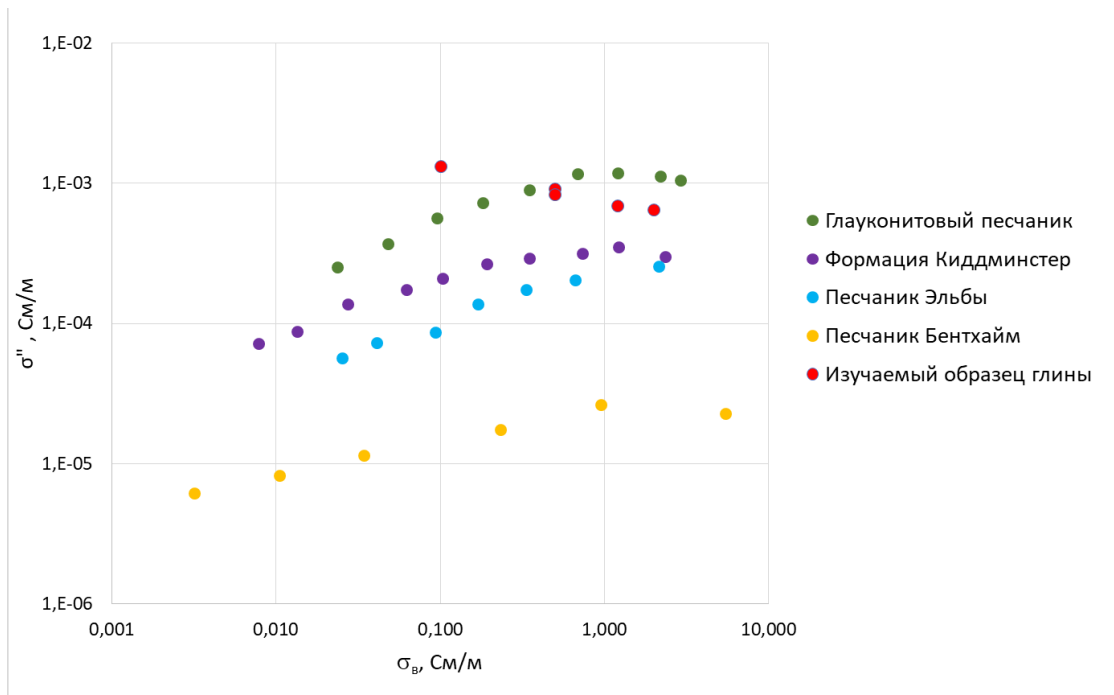


Рисунок 25. Сравнение зависимости мнимой части электропроводности (σ'') изучаемого образца глины от электропроводности порового раствора (σ_b) с аналогичными данными для различных видов песчаника (Weller and Slater, 2012)

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассматривая спектры фазы комплексного УЭС и мнимой части электропроводности изучаемого образца, можно сказать, что процессы вызванной поляризации вносят заметный вклад на полученные значения. Интенсивность поляризации усиливается с уменьшением частоты и электропроводности порового раствора.

Были проанализированы значения мнимой части комплексной электропроводности от электропроводности порового раствора для изучаемого образца с аналогичными данными для песчаников. Различия в показателях мнимой части электропроводности доходят до нескольких порядков: для глин значения изменяются в пределах от 10^{-4} до 10^{-2} См/м, в то время как для песчаников - в пределах от 10^{-6} до 10^{-3} См/м. Это может быть объяснено явлением поверхностной проводимости в глинах. Кроме того, отмечается, что зависимость имеет разный характер - для глин значения мнимой части уменьшаются с увеличением электропроводности порового раствора, для песчаников ситуация обратная.

Такие результаты позволяют сделать вывод о том, что мнимая часть электропроводности является одним из самых показательных параметров в случае, когда УЭС практически не отличается для разных по литологии пород. Результаты сравнения также указывают на то, что вклад вызванной поляризации в глинах выше, чем в большинстве осадочных горных породах (при исследуемом в данной работе диапазоне электропроводности порового раствора).

При низкой электропроводности поровой влаги возникает явление капиллярной проводимости, которое обуславливается значительной поверхностной проводимостью глинистых минералов. В таком случае УЭС системы уменьшается. Этот эффект важно учитывать при анализе дальнейших результатов на образцах глин.

Кажущийся параметр пористости в некоторых случаях принимает значения меньше единицы, что может быть также объяснено явлением поверхностной проводимости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью методики спектральной вызванной поляризации с использованием аппаратуры SIP Fuchs III (Radic Research) в рамках данной работы были проведены лабораторные измерения образца глины и получены спектры вещественной и мнимой частей электропроводности. Анализ полученных спектров позволил сделать следующие выводы:

1) электропроводность глины определяется не только объемной электропроводностью (водного раствора), но и в значительной степени поверхностной проводимостью;

2) поверхностная проводимость проявляется интенсивнее, когда минерализация порового раствора небольшая - значение электропроводности раствора, заполняющего капилляр или поры капиллярных систем, оказывается больше, чем в окружающем и равновесном с ним растворе, за счет проводимости избыточных ионов ДЭС;

3) процессы вызванной поляризации в глинах вносят значительный вклад в показатели мнимой части комплексной электропроводности, особенно заметно проявляются на низких частотах (до 10 Гц) и при низкой минерализации порового раствора;

4) значение мнимой части электропроводности является одним из самых показательных параметров в случае, когда УЭС в разрезе практически не отличается для различных типов пород;

5) вклад вызванной поляризации в глинах выше, чем в большинстве осадочных горных породах (в исследуемом в данной работе диапазоне электропроводности порового раствора).

Таким образом, стоит отметить, что изучение процессов вызванной поляризации в глинах особенно важно на низких частотах и при низкой минерализации порового раствора. В настоящее время таких исследований недостаточно, чтобы сформировать модель, включающую в себя все механизмы поляризации, вносящие вклад в изменение электропроводности системы. Кроме того, важно проводить исследования на различных типах глинистых минералов, которые отличаются друг от друга размером удельной поверхности (к примеру, монтмориллонит обладает большей удельной поверхностью по сравнению с иллитом). В результате этого площадь диффузионного слоя, занимающего поровое пространство в случае монтмориллонита,

каолинита или иллита, может быть различной (Leroy, 2009). Это напрямую влияет на величину вызванной поляризации и поверхностную проводимость глинистых минералов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вахромеев Г.С., Л.Я Ерофеев, В.С. Канайкин, Г.Г. Номоконова. Петрофизика: Учебник для вузов. Томск: Изд-во Том. гос. ун-та., 1997, 462 с.
2. Верзилин Н.Н., Калмыкова Н.А. О возможном влиянии биокосного взаимодействия на формирование «синих» нижнекембрийских глин Ленинградской области // Вестник Санкт-Петербургского университета, 2008, № 1. С. 87 – 94.
3. Геология СССР. Том I. Ленинградская, Псковская и Новгородская области. Геологическое описание. Северо-Западное территориальное ГУ. «Недра», М., 1971, 504 с.
4. Гурин Г.В. Спектральная характеристика вызванной поляризации вкрапленных руд. Диссертация на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук. СПбГУ, Институт наук о Земле, 2015, 132 с. (Кафедра геофизики Института наук о Земле СПбГУ).
5. Дашко Р.Э, Александрова О.Ю., Котюков П.В., Шидловская А.В. Особенности инженерно-геологических условий Санкт-Петербурга//Развитие городов и геотехническое строительство, 2011. №1. С. 1-30.
6. Дашко Р.Э. Геотехническая диагностика коренных глин Санкт-Петербургского региона (на примере нижнекембрийской глинистой толщи)// Реконструкция городов и геотехническое строительство, 2000. № 1. С. 95-100.
7. Задорожная В.Ю., Хаугер М. Математическое моделирование мембранной поляризации, возникающей в горных породах при наложении электрического поля // Физика Земли, 2009. №12. С. 4 – 21.
8. Комаров В.А. Электроразведка методом вызванной поляризации. Ленинград: «Недра», 1980, 391 с.
9. Кудымов Б.Я., Котов П.Т. Сравнительные исследования вызванной поляризации осадочных горных пород // Прикл. геофизика, 1957. № 16. С. 213 -226.
10. Куликов В.А., Яковлев А.Г. Аппаратурно-методический практикум по курсу «Электроразведка». Учебно-методическое пособие. – М.: МГУ, 2020, 55 с.

11. Латышова М. Г. О зависимости между вызванными потенциалами и проницаемостью песчаников // Труды Моск. нефт. ин-та, 1953. № 12. С. 75 -79.
12. Ломтадзе В.Д. Физико-механические свойства нижнекембрийских глин Северо-Западной окраины Русской платформы // Записки Горного Института, 1958. Том 34. №2. С.154-188.
13. Матвеев Б.К. Электроразведка: Учеб. для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Недра, 1990, 368 с.
14. Подковыров В.Н., Маслов А.В., Кузнецов А.Б., Ершова В.Б. Литостратиграфия и геохимия отложений верхнего венда – нижнего кембрия северо-востока балтийской моноклинали // Стратиграфия. Геологическая корреляция, 2017. Том 25. №1. С. 3-23.
15. Постельников А. Ф. К. вопросу о природе вызванной поляризации в осадочных горных породах // Изв. вузов. Сер. Геология и разведка, 1959. № 2. С. 126 -136.
16. Тарасенко А.Б., Голубкова Е.Ю. Литолого-генетические особенности пограничных отложений верхнего венда – нижнего кембрия ленинградской области. 12 Уральское литологическое совещание, 2018.
17. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии: Учеб. для вузов. –2-е изд., испр. – СПб.: Химия, 1984.
18. Фридрихсберг Д.А., Сидорова М.П. Исследования связи явления вызванной поляризации с электрокинетическими свойствами капиллярных систем // Вестник ЛГУ. Сер. Химия, 1961. № 4. С. 222-226.
19. Kemna A., Binley A., Cassiani G., Niederleithinger E., Revil A., Slater L., Williams K., Orozco A., Haegel F., Hördt A., Kruschwitz S., Leroux V., Titov K., and Zimmermann E. An overview of the spectral induced polarization method for near-surface applications// Near Surface Geophysics, 2012. № 10. p. 453–468.
20. Leroy P., and Revil A. Spectral induced polarization of clays and clay-rocks: Journal of Geophysical Research, 2009. № 114. 21 p.
21. Leroy P., Revil A., Kemna A., Cosenza P. and Ghorbani A. Complex conductivity of watersaturated packs of glass beads // Journal of Colloid and Interface Science, 2008, № 321. p. 103–117.

22. Leroy P., A. Revil. A. A triple-layer model of the surface electrochemical properties of clay minerals // *J. Colloid Interface Sci.*, 2004. №270 (2). p. 371-380.
23. Marshall D.J., and Madden Th.R. Induced polarization, a study of its causes // *Geophysics*, 1959. №26. p. 790 – 816.
24. Okay G., P. Leroy, A. Ghorbani, P. Cosenza, C. Camerlynck, J. Cabrera, N. Florsch, and A. Revil. Spectral induced polarization of clay-sand mixtures: Experiments and modeling // *Geophysics*, 2014. №79. p. 353 – 375.
25. Osterman G., Sugand, M., Keating, K., Binley, A. and Slater, L. Effect of clay content and distribution on hydraulic and geophysical properties of synthetic sand-clay mixtures // *Geophysics*, 2019. №84 (4). p. 65.
26. Revil A., and Glover P.W.J., Nature of surface electrical conductivity in natural sands, sandstones, and clays // *Geophysical research letters*, 1998. № 25 (5). p. 691-694.
27. Revil A., et al. Complex conductivity of soils. // *Water Resour. Res.*, 2017. №53. p. 7121–7147.
28. Weller A., and Slater, L. Salinity dependence of complex conductivity of unconsolidated and consolidated materials: Comparisons with electrical double layer models // *Geophysics*, 2012. № 77. p. 185–198.