Министерство образования и науки Российской Федерации
Южно-Уральский государственный университет

Ч48
Н34

НАУКА ЮУрГУ

Материалы 68-й научной конференции

СЕКЦИИ ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК

Челябинск
Издательский центр ЮУрГУ
2016

ББК Ч481.46.я43 + Ч215.1.я43
Н34

Оргкомитет 68-й научной конференции
Ваулин С.Д. (председатель), Рождественский Ю.В., Ульрих Д.В., Шабиев С.Г., Сафонов Е.В., Карпов А.Н., Радченко Г.И., Шестеркина Л.П., Парфентьева Н.Д., Хомутова Т.Н., Келлер А.В., Горшенин В.П., Гузеев В.И., Майсак В.Н., Казаринов Л.С., Солдатова Е.Л., Кундикова Н.Д., Михайлов Г.Г., Авдин В.В., Шиндина Т.А., Баев И.А., Ганджа С.А., Классен А.Н., Волошина И.А., Ангеловский А.А., Демин А.А., Эрлих В.В., Окольнишникова И.Ю., Чванова Е.Е., Чуманов В.И., Довгалюк И.М., Серко И.А., Борщенюк В.Н., Давыдова О.И., Романов Е.В., Кравцов А.И., Орлова Е.Ю., Шкерина Г.А.

Ответственный за выпуск Ваулин С.Д.

Н 34 **Наука ЮУрГУ** [Электронный ресурс]: материалы 68-й научной конференции. Секции естественных наук. – Электрон. текст. дан. (7,66 Мб). – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2016. – 1 электрон. опт. диск (DVD); 12 см – Системные требования: PC не ниже класса Pentium I; ОЗУ 512 Mb; ОС Windows 2000/XP/Vista/7; Adobe Acrobat Reader; DVD-ROM дисковод. – Загл. с экрана.

Представлены материалы 68-й научной конференции профессорско-преподавательского состава, аспирантов и сотрудников, которая состоялась в апреле 2016 года.

Отпечатано с авторских оригиналов.

ББК Ч481.46.я43 + Ч215.1.я43

ISBN 978-5-696-04838-3 © Издательский центр ЮУрГУ, 2016

СОДЕРЖАНИЕ

ФАКУЛЬТЕТ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ МАТЕМАТИКИ И ИНФОРМАТИКИ

Коржова М.Е., Марков Б.А. Об одном частном решении оператора Лизеганга…… 7
Табаринцева Е.В. О решении задачи наиточнейшего нагрева стержня с нелинейными источниками…….... 12

ФАКУЛЬТЕТ МАТЕМАТИКИ, МЕХАНИКИ И КОМПЬЮТЕРНЫХ НАУК

Абдрахимова Д.И. Педагогическая диагностика математической подготовки как средство развития рефлексии студентов…….. 17
Брагина А.А. К задаче управления динамической системой в условиях неполноты информации……... 22
Бычков Е.В., Аль Ани Я.О. Неоднородная система уравнений Буссинеска в квазисоболевых пространствах…….... 26
Гереншейн А.В. Вырожденная поперечная волна в тонкой растяжимой нити…… 30
Карачик В.В. Об одной коэффициентной задаче для бигармонического уравнения……... 33
Кириллов Е.В. О резольвентном тождестве для операторов с неядерной резольвентой…… 39
Медведев С.В. Разложимые и кусочно-непрерывные отображения метризуемых пространств…… 42
Осмоловский В.И. Потенциал религии в ценностно-ориентированном обучении…….. 45
Пермина А.Н. Кластерный анализ морфофункциональных показателей здоровья спортсменок…… 50
Прокудина Л.А. Математическое моделирование неустойчивых режимов течения жидкой пленки в тепло-массообменных аппаратах… 54
Шелудько А.С., Ширяев В.И. Использование результатов гарантированного алгоритма при нахождении точечной оценки параметра хаотического отображения методом множественной стрельбы…….... 59
Эвнин А.Ю. К выводу обобщённой формулы включения – исключения……... 66

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Морозов С.И., Вяткин Г.П. Квантово-механическое моделирование диссоциации частиц CH_x на поверхности сплавов $Ni_{20-x}Fe_x$..... 70
Гусев А.В., Морозов С.И. Совместная поверхностная сегрегация серебра и олова в сплаве $Cu_{98}Ag_1Sn_1$..... 74
Воронцов А.Г. Статистика столкновений в молекулярной динамике с парными потенциалами..... 80
Созыкин С.А., Бескачко В.П. Закономерности адсорбции лития на внешней поверхности углеродной нанотрубки (7,7)..... 85
Ридный Я.М., Мирзоев А.А. Расчёт активности углерода в ГЦК-железе методом Монте-Карло..... 93
Поляков А.А. Использование фрактала из пятиконечных звезд для построения структуры с локально действующими плоскостями зеркального отражения и осями симметрии..... 99
Мирзоев А.А., Чирков П.В. Компьютерное моделирование диффузии углерода в мартенсите стали..... 107
Толипов Х.Б., Клещев Д.Г. Контроль толщины тонких металлических пленок с использованием волн Лэмба..... 112
Шульгинов А.А., Корюкалов Ю.И. Применение тонких платиновых плёнок для регистрации излучений человека..... 116

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Антошкина Е.Г., Смолко В.А. Фрактальный подход к анализу поверхностей дисперсных материалов..... 119
Варламова Т.В., Мальцева А.О., Вилков А.Н. Наноуглеродные материалы в полимерных и углерод-углеродных композитах..... 122
Григорьева Е.А., Барташевич Е.В. **В**лияние учета растворителя на качество моделирования основности для азотсодержащих соединений по шкале йода..... 127
Груба О.Н., Германюк Н.В., Рябухин А.Г. Структурные и термохимические характеристики кристаллических сульфатов щелочных и щелочноземельных металлов..... 132
Данилина Е.И. Фотометрическое определение пероксида водорода с фуксинсернистым реагентом и бромид-ионом..... 139
Дыскина Б.Ш., Вилинская С.И., Мордухович В.Э. О зольности природного графита..... 146
Гофман В.Р. К вопросу об экологической сфере хозяйственной деятельности промышленного предприятия..... 150
Зыбалов В.С. Регулирование почвенного плодородия с использованием биологических посредников в Челябинской области..... 157

Ракова О.В., Антошкина Е.Г., Сурков М.Д. Исследование поглотительной способности бентонитовых глин Зыряновского месторождения по отношению к ионам меди (II)..... 164
Ленская О.Ю., Абдуллаев С.М. Предварительные результаты валидации модели атмосферного приземного слоя г. Челябинска в дни с экстремальным уровнем загрязнения..... 168
Негуторов Н.В., Гацембилер А.В., Пыхова Н.В. Возможность униполярной электрохимической очистки вторичной воды ТЭС от меди 175
Нонишнева Н.П., Мордухович В.Э., Сафина Г.Ф. Исследования в области формирования пористой структуры графита для силицирования..... 180
Хныкина К.А., Шарлай Е.В. Электрохимическое поведение аморфного сплава 2НСР в сильнощелочной среде..... 186
Негуторов Н.В., Пыхова Н.В., Панчу П.В. Влияние степени анизотропии коксов на скорость распространения ультразвуковых волн... 190

МАШИНОСТРОИТЕЛЬНЫЙ ФАКУЛЬТЕТ В г. МИАСС

Волкова Л.В., Петухов В.С. Лицензирование деятельности в области обращения с отходами..... 196
Куянцева Н.Б., Чащина О.Е., Молчанова Д.А. Оценка природоохранной эффективности Ильменского государственного заповедника..... 203
Куянцева Н.Б. Фиторазнообразие растительного покрова переувлажненных местообитаний в Ильменском государственном заповеднике..... 211
Кравченко С.Н. Уровни физической реальности в структуре ноосферы..... 217
Валиев Б.Г., Кравченко С.Н., Лопатин В.М., Бережко Л.Н. Возможности использования роторных диспергаторов в производстве шоколадных продуктов..... 221
Петухов В.С. Биогаз – источник альтернативной энергии..... 227

ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ В г. МИАСС

Масленников В.В., Целуйко А.С., Масленникова С.П., Сафина Н.П. Типохимизм сульфидов колчеданных месторождений Урала..... 231
Анкушева Н.Н., Целуйко А.С., Штенбер М.В. Условия формирования Юбилейного месторождения (Южный Урал) по данным термобарогеохимии и колебательной спектроскопии..... 239
Сафина Н.П., Кабанова Л.Я. Особенности минерального состава метаморфизованных сульфидных руд проявления меди «Лучистое», Южный Урал..... 247

Аминов П.Г., Удачин В.Н., Филиппова К.А. Микроэлементный состав почв Карабашской техногенной геохимической аномалии….. 253
Аюпова Н.Р. Минералы висмута в госсанитах Александринского медно-цинково-колчеданного месторождения (Южный Урал)…… 261
Муфтахов В.А., Юминов А.М., Зайков В.В. Минеральный состав и геохимические особенности глин Александровского золоторудного поля (Южный Урал)…….. 264
Макагонов Е.П., Муфтахов В.А. Новые данные по минералогии Вишнёвых гор на Урале…… 270
Кабанова Л.Я. Симплектиты как показатели декомпрессионных условий образования…… 275

ФИЛИАЛ В г. УСТЬ-КАТАВ

Усиевич Т.Н. Проблемы утилизации твердых бытовых отходов……. 284
Чернова Т.С., Лебедев Н.А. Методы оптической обработки графических моделей на ЭВМ…… 286
Филатова Л.Ю. Применение дистанционных технологий для очной формы обучения…… 289
Мартынова И.В. Использование информационных технологий в процессе обучения студентов…… 291
Иршин А.В., Есарева Е.Н. Система e-learning: преимущества, проблемы, прогнозы…… 293
Юдин С.Н., Шурупов Н.И. Влияние компьютера на здоровье человека…….. 296

ФАКУЛЬТЕТ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ МАТЕМАТИКИ И ИНФОРМАТИКИ

УДК 517.951 + 544.77.051

ОБ ОДНОМ ЧАСТНОМ РЕШЕНИИ ОПЕРАТОРА ЛИЗЕГАНГА

М.Е. Коржова, Б.А. Марков

В коллоидной химии распространено явление колец Лизеганга. Полагая, что коллоид оксигидратов редких металлов подчиняется уравнению диффузии с оператором Лизеганга в правой части, получаем набор задач с подвижной границей – задач Флорина. Для каждой из них в частном случае удаётся подобрать несложное решение.

Ключевые слова: коллоид оксигидратов, кольца Лизеганга, оператор Лизеганга, задача Флорина.

В коллоидной химии мы часто сталкиваемся с явлением, что представляет собой так называемые кольца Лизеганга [1], открытые Лизегангом в 1897-м году. Для их описания школа [2] предложила ряд методов, однако в коллоидной химии в силу обилия химических веществ, превращающихся друг в друга, эти методы затруднительно применить. В силу этого необходимо искать иные методы, позволяющие решать задачу, или же каким-то образом обосновать применение методов [2] в коллоидной химии.

С нашей точки зрения удобно пойти по первому пути: будем применять иные методы, отличные от методов школы [2]. Для этой цели мы воспользуемся следующим. Пусть всё коллоидное вещество может быть разделено на собственно мицеллы и межмицеллярную жидкость. Межмицеллярную жидкость мы рассматривать не будем, полагая, что мицеллы просто берут из неё в нужном количестве необходимые вещества или, наоборот, выбрасывают избыточные вещества в межмицеллярную жидкость. При этом веществ оказывается столько, сколько нужно и там, где это требуется.

Само же поведение коллоида подчиним так называемому оператору Лизеганга, который обозначим как $L[u]$. Мы будем считать, что оператор Лизеганга внутренне присущ мицеллам геля. Обоснование нашего утверждения следует из большого количества экспериментальных данных.

Далее, для описания поведения мицелл коллоида воспользуемся обычным уравнением диффузии, к которому добавим оператор Лизеганга. И будем считать, что тем самым поведение мицелл в коллоиде задано полностью.

Строгое математическое определение оператора Лизеганга предложено А.М. Ильиным в работе [3].

Определение. Оператором Лизеганга $L[u]$ называется величина, равная $\alpha u(x_0,t)$, $\alpha>0$, в точке x_0 для всех моментов времени $t>t_0$, при условии, что $u(x_0,t)<u_{\max}$, и $-\alpha u(x_0,t)$ в точке x_0 для всех моментов времени $t>t_1$, таких, что $u(x_0,t_1)=u_{\max}$ и $u(x_0,t)>u_{\min}$.

Соответственно, общее уравнение поведения мицелл имеет вид:

$$\begin{cases} \dfrac{\partial u}{\partial t} = D\Delta u + L[u], \\ u|_{x\to\infty} = 0,\ u|_{t=0} = f(x). \end{cases} \tag{1}$$

Для дальнейшего необходимо разбить область решения на интервалы, где знак оператора Лизеганга остаётся неизменным, и решать каждое из уравнений отдельно. В результате [3] мы получим набор краевых задач Флорина, каждую из которых нужно решать на определённом промежутке, границы которого подвижны.

Для дальнейшего выделим начальный момент: пусть есть некая «удобная» функция $f(x)$, задающая поведение $u(x,t)$ в начальный момент времени, пусть задача симметрична относительно начала координат и пусть нам необходимо построить решение задачи на полубесконечной части прямой:

$$\begin{cases} \dfrac{\partial u}{\partial t} = D\Delta u + L[u], \\ \left.\dfrac{\partial u}{\partial x}\right|_{x=x_0(t)} = 0,\ x\in\left[x_0(t);+\infty\right),\ t\in\left[0;+\infty\right) \\ u|_{t=0} = f(x), \\ u|_{x=x_0(t)} = u_{\max}. \end{cases} \tag{2}$$

Рассмотрим эту задачу отдельно. Отметим, что с точки зрения коллоидно-химической практики, численное решение задачи Флорина никакого интереса не представляет. Гораздо важнее найти простое решение, хотя бы и частное, которое было бы обозримым или хотя бы его было возможно написать на листе бумаги.

Перепишем задачу (2) с учётом её одномерности. Получим:

$$\begin{cases} \dfrac{\partial u}{\partial t} = D\dfrac{\partial^2}{\partial x^2}u + \alpha u, \\ \left.\dfrac{\partial u}{\partial x}\right|_{x=x_0(t)} = 0,\ x\in\left[x_0(t);+\infty\right),\ t\in\left[0;+\infty\right) \\ u|_{t=0} = f(x),\ u|_{x=x_0(t)} = u_{\max}. \end{cases}$$

Выполним замену переменного [4]: $x' = x - x_0(t)$, $t' = t$. В результате замены и переобозначения $x' = x$, $t' = t$, получим уравнение в виде:

$$\begin{cases} \dfrac{\partial u}{\partial t} = D\dfrac{\partial^2}{\partial x^2}u + x_0'(t)\dfrac{\partial u}{\partial x} + \alpha u, \\ \left.\dfrac{\partial u}{\partial x}\right|_{x=0} = 0,\ x \in [0;+\infty),\ t \in [0;+\infty) \\ u|_{t=0} = f(x),\ u|_{x=0} = u_{\max}. \end{cases} \quad (3)$$

Задача состоит в том, чтобы найти простое решение данной задачи, подобрав параметры.

Заметим, что наиболее простым решением задачи является решение стационарной задачи. Попробуем найти его. Для этого необходимо, чтобы решение не зависело от времени, следовательно, $x_0'(t) = const$.

Действительно, пусть решение для $x_0(t)$ имеет вид: $x_0(t) = v_0 t$. Тогда система (3) может быть записана в виде:

$$\begin{cases} 0 = D\dfrac{\partial^2}{\partial x^2}u + v_0\dfrac{\partial u}{\partial x} + \alpha u, \\ \left.\dfrac{\partial u}{\partial x}\right|_{x=0} = 0,\ x \in [0;+\infty),\ t \in [0;+\infty) \\ u|_{t=0} = f(x),\ u|_{x=0} = u_{\max}, \\ u|_{x\to+\infty} \to const. \end{cases} \quad (4)$$

и в любой момент времени должна совпадать с функцией $f(x)$.

Есть ли такое решение? Его несложно найти, если искать $u = Ae^{\beta x}$. Тогда мы получаем:

$$0 = D\beta^2 u + v_0\beta + \alpha,$$

откуда:

$$\beta_1 = \frac{-v_0 - \sqrt{v_0^2 - 4\alpha D}}{2D} \text{ или } \beta_2 = \frac{-v_0 + \sqrt{v_0^2 - 4\alpha D}}{2D}.$$

Условие стремления решения к нулю на бесконечности выполнено автоматически, так как решение имеет вид $u = A_1 e^{\beta_1 x} + A_2 e^{\beta_2 x}$, а показатели обеих экспонент отрицательны.

Далее:

$$\begin{cases} 0 = A_1\beta_1 + A_2\beta_2 \\ u_{\max} = A_1 + A_2 \end{cases},$$

откуда:

$$\begin{cases} A_1 = -A_2 \dfrac{\beta_2}{\beta_1} \\ u_{\max} = \dfrac{\beta_1 - \beta_2}{\beta_1} A_2 \end{cases},$$

и

$$\begin{cases} A_1 = -\dfrac{u_{\max}\beta_2}{\beta_1 - \beta_2} \\ A_2 = \dfrac{u_{\max}\beta_1}{\beta_1 - \beta_2} \end{cases}.$$

Заметим, что получается, что меньше нуля коэффициент A_1 у более быстро убывающей экспоненты, что позволяет сохранить физический смысл решения: у нас не будет отрицательной концентрации.

Соответственно, если выбрать $f(x) = u = A_1 e^{\beta_1 x} + A_2 e^{\beta_2 x}$, то решение, действительно, будет стационарно.

Отметим, что определённый интерес представляет решение, записанное для случая, когда $f(x)$ является другим. Ответить на этот вопрос в рамках настоящей работы не представляется возможным, как решение для коллоидной химии это большого интереса не представляет, но решение задачи для режима установления было бы интересно.

Теперь выясним, возможно ли такое решение в ячейках, где знак оператора Лизеганга сменится на противоположный.

В том случае, когда ячейка ещё только формируется, задачи Флорина как таковой нет: мы вполне можем записать обыкновенное уравнение для известной подвижной границы.

В том же случае, когда ячейка полностью сформировалась, мы можем предположить, что вторая граница малой ячейки движется также, как и первая её граница. Тогда с заменой [4] получаем задачу, которую допустимо решать как стационарную:

$$\begin{cases} 0 = D\dfrac{\partial^2}{\partial x^2}u + v_0\dfrac{\partial u}{\partial x} - \alpha u, \\ \left.\dfrac{\partial u}{\partial x}\right|_{x=0} = 0, \ x \in [0;+\infty), \ t \in [0;+\infty) \\ u|_{x=0} = u_{\min}, \ u|_{x=a} = u_{\max}, \\ u|_{x\to+\infty} \to const. \end{cases} \quad (5)$$

Несложно заметить, что решение будет иметь вид:

$$u = B_1 e^{\beta_1 x} + B_2 e^{\beta_2 x},$$

причём:

$$\beta_1 = \frac{-v_0 - \sqrt{v_0^2 + 4\alpha D}}{2D},\ \beta_2 = \frac{-v_0 + \sqrt{v_0^2 + 4\alpha D}}{2D} > 0.$$

Соответственно, условие существования решения примет вид:

$$\beta_2 e^{\beta_1 a} - \beta_1 e^{\beta_2 a} = \frac{u_{\max}}{u_{\min}}\left(\beta_2 - \beta_1\right).$$

Несложно увидеть, что это уравнение является трансцендентным, но решение у него есть всегда.

Следовательно, задача разрешима.

Заключение. Таким образом, мы построили простое решение задачи Флорина для коллоидного уравнения. Для решения задачи полностью нам необходимо выяснить вопрос о режимах установления как в малой ячейке Лизеганга, так и в большой. Однако в силу громоздкости такой задачи, это тема отдельной работы.

Библиографический список

1. Ostwald, W. Lehrbuch der Allgemeinen Chemie / W. Ostwald. – Engelmann, Leipzig, 1897.

2. Полежаев, А.А. Теория структур Лизеганга / А.А. Полежаев // Математика. Компьютер. Образование: сб. трудов X Международной конференции под общ. ред. Г.Ю. Ризниченко. – М., 2003. – Т. 2. – С. 307–319.

3. Ильин, А.М. Нелинейное уравнение диффузии и кольца Лизеганга / А.М. Ильин, Б.А. Марков // Доклады Академии наук. – 2011. – Т. 440. – № 2. – С. 164–169.

4. Самарский, А.А. Вычислительная теплопередача / А.А. Самарский, П.Н. Вабищевич. – М.: Едиториал УРСС, 2003. – 784 с.

К содержанию

УДК 517.956.4 + 517.98

О РЕШЕНИИ ЗАДАЧИ НАИТОЧНЕЙШЕГО НАГРЕВА СТЕРЖНЯ С НЕЛИНЕЙНЫМИ ИСТОЧНИКАМИ

Е.В. Табаринцева

Рассматривается задача восстановления граничного условия по данным о решении в заданный момент времени для нелинейного параболического уравнения. Поставленная обратная задача сводится к нелинейному интегральному уравнению. Получена оценка модуля непрерывности нелинейной обратной задачи на стандартных классах корректности через модуль непрерывности соответствующей линейной задачи. Полученные оценки дают возможность исследовать методы приближенного решения нелинейной обратной задачи на оптимальность.

Ключевые слова: параболическое уравнение, нелинейное уравнение, граничная обратная задача, модуль непрерывности обратного оператора.

Рассматривается задача наиточнейшего нагрева стержня в нелинейной постановке, т.е. задача восстановления параметра, входящего в граничное условие, для одномерного нелинейного параболического уравнения по данным о решении в заданный момент времени. Так как обратная граничная задача является неустойчивой в стандартных функциональных пространствах, то основными вопросами при ее исследовании являются вопросы построения устойчивых приближенных решений и оценки точности приближенных решений. Обратная задача сводится к нелинейному интегральному уравнению.

Рассматривается модуль непрерывности для нелинейной обратной задачи – основная оценочная функция, позволяющая исследовать методы приближенного решения на оптимальность. Получена двусторонняя оценка модуля непрерывности для нелинейной обратной задачи через модуль непрерывности соответствующей линейной обратной задачи.

Вопросы теплообмена имеют особое значение в таких областях техники, как авиационная и ракетно-космическая техника, энергетика, металлургия (см. [1]). Диагностика и идентификация процессов теплообмена могут быть связаны с решением обратных задач различных типов, однако, граничные обратные задачи – это один из наиболее важных и распространенных в тепловом моделировании классов задач. Граничные обратные задачи представляют и методический интерес, т.к. задачи данного типа, по сравнению с коэффициентными и геометрическими задачами, как правило, имеют большую склонность к искажению результатов, связанную с некорректностью постановок, априорная информация о точном решении граничных обратных задач бывает ограниченной.

Рассмотренная в данной работе одномерная постановка обратной граничной задачи является основной расчетной моделью, для которой должны быть построены эффективные методы обработки экспериментальных данных.

Постановка задачи

Рассматривается задача восстановления функции $h(t) \in L_2[0,T]$ (параметра, входящего в граничное условие), где функция $u(x,t)$ удовлетворяет условиям:

$$\begin{aligned} &\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + f(u) \quad (0 < x < l;\ 0 < t < T) \\ &u(x,0) = 0; \\ &u_x(0,t) = 0;\ u_x(l,t) + u(l,t) = h(t), \end{aligned} \tag{1}$$

и дополнительному условию:

$$u(x,T) = g(x),\ 0 < x < l. \tag{2}$$

Здесь $g(x) \in L_2[0;1]$ – заданная функция, $u(\bullet,t) \in W_2^2(0,1)$; $u(x,\bullet) \in W_2^1(0,T)$; $f(\cdot)$ – непрерывная функция, такая что отображение $f : L_2[0,1] \to L_2[0,1]$ удовлетворяет условию Липшица:

$$\|f(u) - f(v)\| \le L\|u - v\|.$$

Будем предполагать, что для заданной функции $g(x) \in L_2[0;l]$ поставленная обратная задача имеет решение $v(t)$, принадлежащее множеству:

$$M = \{h \in L_2[0;T];\ v' \in L_2[0;T]\ \ \|h\|^2_{L_2[0;T]} + \|h'\|^2_{L_2[0;T]} \le r^2\},$$

но точные значения функции $g(x)$ не известны. Известны уровень погрешности $\delta > 0$ и функция $g_\delta(x)$ такая, что $\|g - g_\delta\| \le \delta$. Требуется построить приближенное решение исходной обратной задачи и оценить его уклонение от точного решения.

Сведение нелинейной обратной задачи к интегральному уравнению

Применяя метод Фурье, функцию $u(x,t)$ будем искать в виде:

$$u(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty} T_n(t) X_n(x). \tag{3}$$

Здесь $X_n(x)$ – собственные функции, образующие полную ортонормированную систему в $L_2[0;l]$; $-\lambda_n^2$ – собственные значения задачи Штурма–Лиувилля:

$$\begin{aligned} &X''(x) = -\lambda^2 X(x) \\ &X'(0) = 0;\ X'(l) + X(l) = 0 \end{aligned}.$$

Обозначим $\lambda_n = \frac{\mu_n}{l}$. Тогда μ_n удовлетворяют уравнению:

$$\operatorname{ctg}\mu = \frac{\mu}{l}\ (\mu > 0).$$

Собственные функции имеют вид:

$$X_n(x) = \frac{\cos\lambda_n x}{\omega_n},$$

где ω_n – нормы собственных функций:

$$\omega_n^2 = \frac{l(l^2 + l + \mu_n^2)}{2(l^2 + \mu_n^2)}.$$

Функции $T_n(t)$ удовлетворяют уравнению:

$$T'_n(t) + \lambda_n^2 T_n(t) = h(t)\frac{\cos\lambda_n l}{\omega_n} + f_n(u),$$

и начальному условию $T_n(0) = 0$.
Здесь:

$$f_n(u) = \int_0^l f(u(\xi,t))X_n(\xi)d\xi.$$

Следовательно, функции $T_n(t)$ удовлетворяют интегральному уравнению:

$$T_n(t) = \int_0^t h(\tau)G(t-\tau,l)d\tau + \frac{2}{l}\int_0^t\int_0^l G(t-\tau,\xi)f(u(\xi,\tau))d\xi d\tau, \qquad (4)$$

$$G(t,x) = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\lambda_n^2 t}\frac{\cos\lambda_n x}{\omega_n}.$$

Из (2) и (4) следует, что функция $u(x,t)$ удовлетворяет интегральному уравнению:

$$u(x,t) = \int_0^t h(\tau)K(t-\tau,l,x)d\tau + \frac{2}{l}\int_0^t\int_0^l K(t-\tau,\xi,x)f(u(\xi,\tau))d\xi d\tau. \qquad (5)$$

Здесь $K(t,\xi,x) = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\lambda_n^2 t}\frac{\cos\lambda_n\xi}{\omega_n}\frac{\cos\lambda_n x}{\omega_n}$.

Обозначим $A_0 : L_2[0,T] \to L_2([0;l]\times[0,T])$ нелинейный оператор, заданный формулой (5), т.е. оператор «прямой» задачи.

Из (5) следует, что, искомая функция $h(t)$ удовлетворяет интегральному уравнению:

$$g(x) = \int_0^T h(\tau)K(t-\tau,l,x)d\tau + \frac{2}{l}\int_0^T\int_0^l K(t-\tau,\xi,x)f(A_0h(\tau))d\xi d\tau .$$

Оценка решений нелинейной задачи

Рассмотрим «прямую» задачу для нелинейного уравнения, т.е. задачу вычисления функции $u(x,t)$ удовлетворяющей условиям:

$$\begin{aligned} &\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + f(u) \quad (0<x<l;\ 0<t<T) \\ &u(x,0) = 0; \\ &u_x(0,t) = 0;\ u_x(l,t) + u(l,t) = h(t). \end{aligned} \tag{6}$$

И соответствующую линейную задачу, т.е. задачу вычисления функции $v(x,t)$ удовлетворяющей условиям:

$$\begin{aligned} &\frac{\partial v}{\partial t} = \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} \quad (0<x<l;\ 0<t<T) \\ &v(x,0) = 0; \\ &v_x(0,t) = 0;\ v_x(l,t) + v(l,t) = h(t). \end{aligned} \tag{7}$$

Выполняется следующая лемма.

Лемма. Пусть $u(x,t)$ – решение нелинейной задачи (5), $v(x,t)$ – решение соответствующей линейной задачи (6). Тогда выполняется неравенство:

$$e^{-Le^{LT}} \left\| v(x,t) \right\|_{L_2[0;l]} \le \left\| u(x,t) \right\|_{L_2[0;l]} \le e^{LT} \left\| v(x,t) \right\|_{L_2[0;l]}.$$

Оценка модуля непрерывности для нелинейной обратной задачи

Рассмотрим следующие величины, которые являются основными оценочными функциями при исследовании методов приближенного некорректно поставленных задач на оптимальность:

$$\omega(M,\delta) = \sup\{\| h_1 - h_2 \| : h_1, h_2 \in M, \| g_1 - g_2 \| \le \delta\} -$$

модуль непрерывности для нелинейной обратной задачи,

$$\tilde{\omega}(M,\delta) = \sup\{\| h_1 - h_2 \| : h_1, h_2 \in M, \| \tilde{g}_1 - \tilde{g}_2 \| \le \delta\} -$$

модуль непрерывности для соответствующей линейной обратной задачи.

Выполняется следующая теорема.

Теорема. Существует $\delta_0 > 0$, такое, что для всех $\delta < \delta_0$ выполняются неравенства

$$\hat{\omega}(M, e^{-LT}\delta) \le \omega(M, \delta) \le \hat{\omega}(M, e^{LTe^{LT}}\delta).$$

Из сформулированной теоремы следует, что метод приближенного решения нелинейной обратной задачи оптимален по порядку на множестве M тогда и только тогда, когда соответствующий метод приближенного решения нелинейной обратной задачи оптимален по порядку на множестве M.

Библиографический список

1. Алифанов, О.М. Экстремальные методы решения некорректных задач / О.М. Алифанов, Е.А. Артюхин, С.В. Румянцев. – М.: Наука, 1988.
2. Лаврентьев, М.М. О некоторых некорректных задачах математической физики / М.М. Лаврентьев. – Новосибирск: Наука, 1962.
3. Танана, В.П. Об оптимальном по порядку методе решения одной обратной задачи для параболического уравнения / В.П.Танана // Докл. РАН. – 2006. – Т. 407. – № 3. – С. 316–318.
4. Иванов, В.К. Дифференциально-операторные уравнения и некорректные задачи / В.К. Иванов, И.В. Мельникова, А.И. Филинков. – М.: Наука, 1995.
5. Ильин, А.М. Уравнения математической физики / А.М.Ильин. – Челябинск: Издательский центр ЧелГУ, 2005.
6. Табаринцева, Е.В. О решении некорректно поставленной задачи для нелинейного дифференциального уравнения / Е.В. Табаринцева // Труды Института математики УрО РАН. – 2015. – Т. 21, № 1. – С. 231–237.
7. Табаринцева, Е.В. Об оценке модуля непрерывности одной нелинейной обратной задачи / Е.В. Табаринцева // Труды Института математики УрО РАН. – 2013. – Т. 19, № 1. – С. 253–257.
8. Страхов, В.Н. О решении линейных некорректных задач в гильбертовом пространстве / В.Н. Страхов // Дифференциальные уравнения. – 1970. – Т. 6, № 8. – С. 1490–1495.
9. Tanana, V.P. Methods for solving of nonlinear operator equations / V.P. Tanana. – Utrecht, VSP, 1997. – 241 p.
10. Танана, В.П. Оптимальные по порядку методы решения нелинейных некорректно поставленных задач / В.П. Танана // ЖВМиМФ. – 1976. – Т. 16, № 2. – С. 503–507.

К содержанию

ФАКУЛЬТЕТ МАТЕМАТИКИ, МЕХАНИКИ И КОМПЬЮТЕРНЫХ НАУК

УДК 51-77 + 378.016:51

ПЕДАГОГИЧЕСКАЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ПОДГОТОВКИ КАК СРЕДСТВО РАЗВИТИЯ РЕФЛЕКСИИ СТУДЕНТОВ

Д.И. Абдрахимова

Математическая подготовка имеет своим результатом математическую компетентность студентов, которая состоит их трех взаимосвязанных частей – владения эвристическими приемами поиска решения задач; владения математическими фактами и методами; владения методами математического моделирования. Педагогическая диагностика той части математической компетентности, которая связана с эвристическими приемами поиска решения задач, направлена на обеспечение мотивации познавательной деятельности студентов, развитие у них умений рефлексии и самодиагностики. В статье показана взаимосвязь педагогической диагностики эвристических приемов рассуждения и рефлексии; доказано положительное влияние диагностики на развитие у студентов умений рефлексии.

Ключевые слова: педагогическая диагностика, рефлексия, математическая компетентность.

В Концепции развития математического образования в Российской Федерации [3] говорится о необходимости высокого уровня математического образования, без которого невозможны создание инновационной экономики, реализация долгосрочных целей и задач социально-экономического развития Российской Федерации. Диагностика математической подготовки будущих инженеров направлена на обеспечение качества их математического образования.

Под педагогической диагностикой мы понимаем познавательную и преобразующую деятельность, направленную на изучение педагогических процессов на основе сопоставления их с эталонными образцами с помощью алгоритма распознавания для обеспечения эффективного управления этими процессами.

Результат математического образования – математическую подготовку будущих бакалавров – можно определить через понятие математической компетентности, под которой мы будем понимать интегральное качество личности, характеризующее стремление и способность (готовность) реализовать свой потенциал (знания, умения, личностные качества и др.) для ус-

пешной деятельности в области математики. Структура математической компетентности как результата математического образования отражает структуру математической деятельности. Поэтому математическая компетентность включает три основные части: владение эвристическими приемами поиска решения задач; владение математическими фактами (определениями и теоремами), методами решения задач и доказательства теорем; владение методами математического моделирования (формализации и интерпретации), применения математики в других областях. Составные части математической компетентности конкретизируется перечнем компетенций. Например, в части владения эвристическими приемами поиска решения задач бакалавр должен:

– обладать математическим мышлением, математической культурой как частью профессиональной и общечеловеческой культуры;

– владеть методами анализа и синтеза изучаемых явлений и процессов;

– быть способен к реализации основных методов математических рассуждений как методов исследования и решения учебных и научных проблем.

Цели педагогической диагностики должны отражать структуру и содержание диагностируемого феномена – математической компетентности и соответственно подразделяться на цели диагностики трех ее основных частей. Диагностика владения эвристическими приемами поиска решения задач направлена на обеспечение мотивации познавательной деятельности студентов, развитие у них умений рефлексии и самодиагностики. Действительно, обучение в высшей школе требует высокого уровня рефлексии, т.е. сознательной регуляции студентом собственной учебной деятельности. Студент обязан уметь самостоятельно организовывать свою учебную работу, пользоваться методом рефлексии. Однако далеко не каждый пришедший на студенческую скамью способен к рефлексии. Поэтому при создании системы педагогической диагностики математической подготовки студентов мы опирались на представленную в работах Е.А. Суховиенко [7, 8] рефлексивно-обучающую модель педагогической диагностики, направленную на формирование стремления к самодиагностике, самоконтролю, рефлексии и соответствующих умений. В этой модели студент рассматривается не как объект педагогической деятельности, а как субъект самодиагностики.

Рефлексию В.В. Давыдов [1] определяет как умение субъекта выделять, анализировать и соотносить с предметной ситуацией собственные действия. О.К. Тихомиров [9] полагал, что мышление является необходимым компонентом рефлексии личности и одновременно само становится объектом этой рефлексии.

Рефлексия, по И.Г. Липатниковой [4], являясь одновременно и деятельностным, и сознательным мыслительным процессом, проявляется в качестве одного из важнейших механизмов, который обеспечивает реализа-

цию таких функций сознания, как отражение, понимание, отношение, целеполагания, планирование, прогнозирование, управление.

Рефлексия является источником внутреннего опыта, способом самопознания и необходимым инструментом мышления студента. Рефлексия как умственное действие представляет собой действие по выделению существенных оснований собственной мыслительной деятельности. Она является одной из опор теоретического мышления. Рефлексия начинается там, где возникает отклонение от образца, где осознается неудовлетворенность прежним знанием. Она приводит к сдвигу в образцах, к изменению схем деятельности и мысли.

С.Ю. Степанов и И.Н. Семенов [6] понимают механизм рефлексии как переосмысление и перестройку субъектом содержаний своего сознания, своей деятельности и общения. В процессе переосмысления выделяются пять этапов: 1) актуализация смысловых структур «я» при вхождении субъекта в проблемно-конфликтную ситуацию и при ее понимании; 2) исчерпание этих актуализировавшихся смыслов при апробировании различных стереотипов опыта и шаблонов действия; 3) их дискредитация вплоть до полного обессмысливания в контексте обнаруженных субъектом противоречий; 4) инновация принципов конструктивного преодоления этих противоречий через осмысление проблемно-конфликтной ситуации; 5) реализация заново обретенного целостного смысла через последующее действенное, адекватное преодоление противоречий проблемно-конфликтной ситуации.

И.Г. Липатникова [4] пишет, что в случае затруднения рефлексия предполагает переход ученика на позицию новой деятельности, которая требует мысленно проанализировать предшествующую деятельность, осознать и переосмыслить её результаты, разработать стратегию новой деятельности.

Ряд исследователей выделяет конструктивную, творческую функцию рефлексии – позитивную разработку ценностей, целей, программ и средств самой научной деятельности, в которой и добываются эти знания [5]. Рефлексия лежит в основе творческого воображения. Все действия, все акты интеллектуального творчества (креативности) относятся к процессам рефлексивной абстракции. В исследовании И.Г. Липатниковой [4] представлен рефлексивный подход к процессу обучения математике, предполагающий смену «рабочего поля» обучающегося, которым становится поле рефлексивной деятельности – овладение способами рефлексивного мышления, познавательными умениями.

Рефлексия требует логического мышления, умения сравнивать, выделять части и целое, отличать существенное от несущественного, видеть главное. Структурным компонентом рефлексии является также абстрагирование. Явное соответствие той части математической компетентности,

к которой относится владение эвристическими приемами поиска решения задач, с признаками и компонентами рефлексии, отвечающими за творчество, позволяет утверждать, что педагогическая диагностика владения эвристическими приемами поиска решения задач будет способствовать развитию рефлексии студентов.

Создание средств педагогической диагностики математической подготовки требует диагностичного представления компетенций. Например, сформированность компетенции «быть способен к реализации основных методов математических рассуждений как методов исследования и решения учебных и научных проблем» может быть описана на уровне знания следующим образом: *знает* (может назвать) основные методы математических рассуждений; *умеет* распознавать методы по алгоритму их применения, применять методы математических рассуждений для поиска решения несложных учебных задач; *владеет* методами анализа и синтеза, аналогии и индукции и т.д. как методами исследования и решения учебных и научных проблем. Тестовые задания, направленные на диагностику этой компетенции, способствуют развитию умений рефлексии. Например, задание:

«Установите соответствие интеграла и метода его вычисления

1. $\int \frac{\cos x\,dx}{4+\sin^2 x}$; *A. Интегрирование по частям.*

2. $\int (2x+3)\cos 4x\,dx$ *B. Введение вспомогательной переменной.*

3. $\int \frac{x^2+2}{x^2+1}dx$; *C. Непосредственное интегрирование.*

Ответ:1.___2.___3.___»,

требует от студента проведения сравнения (выявления сходства и различия) интегралов, которые требуется вычислить, и методов нахождения неопределенного интеграла. Сравнение является обязательным атрибутом всех методов рефлексивного мышления.

При выполнении задания: *«Укажите, какую замену переменной нужно выполнить при вычислении интеграла* $\int 3xe^{-x^2}dx$;

1. $y = e^{-x^2}$. *2.* $y = -x^2$. *3.* $x = -y^2$. *4.* $x = e^{-y^2}$*»,*

студент должен выполнить мысленный эксперимент – продифференцировать обе части равенств из каждого дистрактора и сопоставить полученное равенство с подынтегральным выражением данного интеграла.

В ходе опытно-поисковой работы отслеживалось развитие у студентов умений рефлексии по методике А.В. Карпова [2], которая направлена на диагностику не только рефлексивности как психического свойства, но и рефлексии как процесса. Сравнительный анализ уровня рефлексивности

студентов в начале и в конце опытно-поисковой работы позволяет утверждать, что применение тестовых заданий для диагностики эвристической части математической подготовки способствует развитию у студентов умений рефлексии.

Библиографический список

1. Давыдов, В.В. Теория развивающего обучения / В. В. Давыдов. – М.: ИНТОР, 1996. – 544 с.

2. Карпов, А.В. Рефлексивность как психическое свойство и методики её диагностики / А.В. Карпов // Психологический журнал. – 2003. – Т. 24. – № 5. – С. 45–57.

3. Концепция развития математического образования в Российской Федерации. – URL: http://www.rg.ru/2013/12/27/matematika-site-dok.html.

4. Липатникова, И.Г. Рефлексивный подход к обучению математике учащихся начальной и основной школы в контексте развивающего обучения: дис. ... д-ра пед. наук / И.Г. Липатникова. – Екатеринбург, 2005. – 395 с.

5. Семенов, И.Н. Типы и функции рефлексии в научном мышлении / И.Н. Семенов, С.Ю. Степанов // Проблемы рефлексии в научном познании. – Куйбышев, 1983. – С. 76–82.

6. Степанов, С.Ю. Психология рефлексии: проблемы и исследования / С.Ю. Степанов, И.Н. Семенов // Вопросы психологии. – 1985. – № 3. – С. 31–40.

7. Суховиенко, Е.А. Информационные технологии педагогической диагностики в обучении: теория и практика: монография / Е.А. Суховиенко. – Челябинск: Южно-Уральское кн. изд-во, 2005. – 238 с.

8. Суховиенко, Е.А. Рефлексивно-обучающая модель информационных технологий педагогической диагностики / Е.А. Суховиенко, Г.Н. Воробьева // Вестн. Челябинского государственного пед. ун-та. Сер. 3. Актуальные проблемы образования подрастающего поколения. – 2005. – № 27. – С. 269–273.

9. Тихомиров, О.К. Психология мышления / О. К. Тихомиров. – М.: Изд-во МГУ, 1984. – 272 с.

К содержанию

УДК 681.51.011+519.87

К ЗАДАЧЕ УПРАВЛЕНИЯ ДИНАМИЧЕСКОЙ СИСТЕМОЙ В УСЛОВИЯХ НЕПОЛНОТЫ ИНФОРМАЦИИ

А.А. Брагина

Предложен подход к решению задачи устойчивого управления динамической системой в условиях неопределенности: приведен алгоритм получения оценок вектора состояния системы, для обеспечения достаточных условий устойчивости движения предложено на каждом шаге алгоритма с учетом выбираемого вектора управления, находить множества прогнозов и вычислять на этих множествах требуемые значения функции Ляпунова.

Ключевые слова: управление, неопределенность, устойчивость, функции Ляпунова, гарантированное оценивание.

В работах [1–3] рассмотрены вопросы синтеза устойчивого управления движением манипуляционного робота (МР) по программной траектории методом функций Ляпунова. Математическая модель динамической системы получена для МР с распределенными массами звеньев и электроприводами. Найденное управление, обеспечивая устойчивое движение МР в точку программной траектории, не устраняет того факта, что рассматриваемая динамическая система функционирует в условиях неопределенности: наряду с внешними воздействиями на качество управления влияют также помехи, обусловленные ошибками измерения составляющих вектора состояния системы.

Функционирование МР в различных средах не позволяет получить полную информацию, характеризующую его работу. Учтем наличие возмущений в уравнениях динамики системы. Так как невозможно построить точную математическую модель неопределенных величин, будем рассматривать их как некоторые функции, для которых существуют в каждом конкретном случае ограниченные множественные оценки.

Алгоритм управления должен гарантировать величину отклонений составляющих вектора состояния системы от заданных значений в пределах, допустимых для реализации качественной работы МР при любых возмущениях, действующих на систему. Получение оценок качества управления динамической системой непосредственно связано с задачей оценивания ее вектора состояния [1–5].

Рассмотрим задачу оценивания вектора состояния динамической системы, функционирующей при действии внешних возмущений и наличии ошибок измерений в условиях неполной и неточной информации, создающих неопределенность. Алгоритм решения такой задачи является

сложным по структуре и объему вычислений, поэтому модель динамической системы представим в виде векторного разностного уравнения:

$$x_{k+1} = A_k x_k + B_k u_k + \Gamma_k w_k + C_k \xi_k, \quad k = 0,..., N-1. \qquad (1)$$

Примем, что измерение вектора состояния x и реализация вектора управления u осуществляются в дискретные моменты времени, вектор состояния измеряется полностью, но с помехами, с результатом измерений – вектором y:

$$y_k = G_k x_k + H_k v_k + \eta_k, \quad k = 1,..., N. \qquad (2)$$

Здесь u_k – вектор управления, ξ_k – возмущения и ошибки измерений, η_k – независимые гауссовские последовательности с положительно определенными матрицами ковариаций Q_k, R_k и нулевыми математическими ожиданиями. Неопределенные детерминированные воздействия $w_k \in F_k$ и ошибки измерений $v_k \in T_k$ заранее неизвестны, известны лишь множества F_k, T_k которые являются выпуклыми компактами. Матрицы $A_k, B_k, C_k, \Gamma_k, G_k, H_k$ также будем считать известными, а систему (1), (2) управляемой и наблюдаемой. Начальное состояние x_0 системы (1) будем считать гауссовским вектором, не зависящим от ξ_k и η_k с известной положительно определенной матрицей ковариаций P_0, но с неизвестным заранее математическим ожиданием $Mx_0 \in X_0$, где X_0 – известный выпуклый компакт.

Для данных условий на каждом k-том шаге необходимо найти оценку x_k^* вектора x_k по совокупности измерений $y_k(\cdot) = \{y_1,..., y_k\}$. Гарантированное оценивание состояния динамической системы состоит в построении последовательности информационных множеств $\bar{X}_k$ и оценок x_k^*, за которые принимается чебышевский центр информационного множества $\bar{X}_k$ [4]:

$$\bar{X}_k = X_{k/k-1} + \Lambda_k \left(y_k - G X_{k/k-1} - H_k T_k \right), \qquad (3)$$
$$X_{k/k-1} = A_{k-1} \bar{X}_{k-1} + B_{k-1} u_{k-1} + \Gamma_k F_k, \quad k = 1, 2,...,$$

где $X_{k+1/k}$ – множество прогнозов, $\Lambda_k = P_k G^T R_k^{-1}$ – коэффициент усиления фильтра Калмана.

Приведем (3) к виду, удобному для расчетов в реальном времени. Для симметричных множеств $\bar{X}_0$, F_k, T_{k+1}, $k = 0,1,...,$ с учетом обозначений $\bar{A}_{k-1} = (I - \Lambda_k G_k) A_{k-1}$, $\bar{\Gamma}_{k-1} = (I - \Lambda_k G_k) \Gamma_{k-1}$, получим уравнения эволюции множеств $\bar{X}_k$ и оценок x_k^*:

$$\bar{X}_k = \breve{X}_k + z_k, \quad k = 1, 2,...,$$

$$\breve{X}_k = \bar{A}_{k-1}\breve{X}_{k-1} + \bar{\Gamma}_{k-1}F_{k-1} + \Lambda_k H_k(-T_k), \quad k = 1,2,...,$$

$$\breve{X}_0 = \bar{X}_0,$$

$$x_k^* = \breve{x}_k + z_k, \quad k = 1,2,..., \tag{4}$$

$$\breve{x}_k = \bar{A}_{k-1}\breve{x}_{k-1} + B_{k-1}u_{k-1}, \quad k = 1,2,..., \quad x_0^* = \bar{x}_0,$$

$$z_k = \bar{A}_{k-1}z_{k-1} + \Lambda_k y_k, \quad k = 1,2,..., \quad z_0 = 0. \tag{5}$$

Таким образом, для получения оценок x_k^* вектора состояния системы x_k, $k-1,2,...$, в реальном времени необходимо выполнять только операции в соответствии с (4), (5). Матрицы A_{k-1}, Γ_{k-1}, могут быть вычислены заранее, а множество $\breve{X}_k$ также заранее построено по априорным данным.

Возмущения, действующие на систему, далеко не всегда имеют стохастический характер. Поэтому рассмотрим с целью упростить изложение случай, когда в уравнениях (1) и (2) отсутствуют стохастические составляющие ξ_k и η_k. Тогда информационное множество и множество прогнозов даются выражениями:

$$\bar{X}_{k+1} = X_{k+1/k} \cap X[y_{k+1}],$$

$$X_{k+1/k} = A\bar{X}_k + B_k u_k + \Gamma_k F_k, \tag{6}$$

$$X[y_{k+1}] = \left\{ x_k \in R^n \mid G_k x + H_k v = y_{k+1}, \forall v \in T_k \right\}, \quad k = 1,2,....$$

Функцию Ляпунова представим в разностной форме записи:

$$V_k = x_k^T L_k x_k + \rho x_k^T M_k x_k,$$

где L_k, M_k матрицы, определяемые параметрами системы, при этом информационные множества гарантированно содержат значения вектора состояния $x_{k+1} \in \bar{X}_{k+1}$, а для множества прогнозов $X_{k+1/k}$ верно:

$$X_{k+1/k} = A\bar{X}_k + B_k u_k + \Gamma_k F_k, \quad k = 1,2,... \ .$$

Так как выражение функции Ляпунова определяется вектором состояния системы, то при наличии неопределенности точные значения функции Ляпунова V и ее производной $\dot{V}$ неизвестны. Поэтому приращение функции Ляпунова примем в виде $\Delta V_k = V_{k+1/k} - V_k$, где $V_{k+1/k}$ и V_k – ее значения, вычисленные по векторам состояния $x_{k+1/k}$ и x_k, соответственно.

В качестве цели управления, обеспечивающей достаточное условие устойчивости системы (1), примем выполнение неравенства:

$$V_{k+1/k} - V_k \le 0. \tag{7}$$

Так как значения x_k и x_{k+1} известны лишь с точностью до множеств $\bar{X}_k$ и $X_{k+1/k}$, то приращение функции Ляпунова ΔV_k будем рассматривать на этих множествах. Очевидно, для гарантированного выполнения неравенства (7) должно выполняться условие:

$$\breve{V}_{k+1} - \hat{V}_k \le 0, \tag{8}$$

где $\breve{V}_{k+1}$ и $\hat{V}_k$ следует искать из соотношений:

$$\breve{V}_{k+1} = \min_{x \in X_{k+1/k}} V_{k+1/k}, \quad \hat{V}_k = \max_{x \in \bar{X}_k} V_k, \quad k = 1,2,\ldots. \tag{9}$$

Для реализации неравенства (8) на k-ом шаге должно быть выбрано такое управление u_k, при котором вектор состояния, найденный на построенном по соотношению (6) множестве прогнозов $X_{k+1/k}$ должен определять значение функции $\breve{V}_{k+1}$, не превышающее значения $\hat{V}_k$ по вектору состояния на множестве $\bar{X}_k$.

Библиографический список

1. Брагина, А.А. Обратная задача в управлении динамической системой / А.А. Брагина // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Математическое моделирование и программирование». – 2012. – № 40. – С. 159–163.

2. Ширяев, В.И. Синтез алгоритма сигнальной адаптивной стабилизации манипуляционного робота с электроприводами / В.И. Ширяев, А.А. Брагина // Тр. Междунар. конф. с элементами научной школы для молодежи. – СПб.: Изд-во «Политехника-сервис», 2010. – С. 219–227.

3. Ширяев, В.И. Об управлении манипуляционным роботом в условиях неопределенности / В.И. Ширяев, А.А. Брагина // Робототехника и техническая кибернетика. – 2014. – № 1(2). – С. 18–21.

4. Ширяев, В.И. Задачи управления динамическими системами при неполной информации / В.И. Ширяев // Мехатроника. – 2001. – № 8. – С. 2–5.

5. Кунцевич, В.М. Инвариантные множества семейств линейных и нелинейных дискретных систем с ограниченными возмущениями / В.М. Кунцевич, А.В. Кунцевич // Автоматика и телемеханика. – 2012. – № 1. – С. 92–106.

К содержанию

УДК 517.95 + 517.9

НЕОДНОРОДНАЯ СИСТЕМА УРАВНЕНИЙ БУССИНЕСКА В КВАЗИСОБОЛЕВЫХ ПРОСТРАНСТВАХ

Е.В. Бычков, Я.О. Аль Ани

В статье система уравнений Буссинеска с условиями Шоуолтера – Сидорова в квазисоболевых пространствах. Система уравнений Буссинеска в банаховых пространствах моделирует колебания в молекуле ДНК. В статье применяется метод фазового пространства и теория p-ограниченных операторов, разработанная Г.А. Свиридюком и Т.Г. Сукачевой, для уравнений первого порядка. Мы также опираемся на теорему о разрешимости задачи Коши для линейного уравнения соболевского типа высокого порядка в квазибанаховых пространствах. Строится фазовое пространство системы линейных уравнений Буссинеска.

Ключевые слова: уравнения соболевского типа, квазисоболевское пространство, задача Шоуолтера – Сидорова.

Введение

Система уравнений:

$$\begin{cases} \dfrac{\rho}{a}u_{tt} = \beta u_{xx} + \dfrac{\beta}{2}(w^2)_{xx} + \dfrac{\rho}{a}\dfrac{l^2}{12}u_{\lambda} \\ \dfrac{\rho}{a}w_{tt} = \dfrac{\beta}{2}(w^3)_{xx} + \dfrac{\rho}{a}\dfrac{l^2}{12}w_{xxtt}, \end{cases} \tag{1}$$

с начальными:

$$\begin{aligned} u(x,0) = u_0(x), \quad \dot{u}(x,0) = u_1(x), \\ v(x,0) = v_0(x), \quad \dot{v}(x,0) = v_1(x), \end{aligned} \quad x \in \tag{2}$$

и краевыми условиями:

$$u(x,t) = v(x,t) = 0, \quad (x,t) \in \partial\Omega\times \tag{3}$$

описанная в [1], моделирует колебания в молекуле ДНК. Авторы модели при выводе системы уравнений использовали метод разложения по малому параметру. Также они сохранили члены третьего порядка малости. В качестве физической модели силы взаимодействия между нуклеотидами использован потенциал Тоды $(a/b)e^{-bx}$. Функции $u(x,t)$ и $w(x,t)$ описывают продольную и поперечную деформацию соответственно, а константы ρ, β, a, l характеризуют такие свойства как линейную плотность, силу межмолекулярного взаимодействия в начальный момент времени, размеры молекулы.

В статье рассматривается линеаризованный аналог задачи (1)–(3) в квазисоболевых пространствах с условиями Шоуолтера – Сидорова, являющихся обобщением условий Коши. Условия Шоуолтера – Сидорова являются более естественными для уравнений соболевского типа.

$$\begin{cases}(\lambda+\Lambda)u_{tt} = a\Lambda u + f(t),\\ (\lambda+\Lambda)v_{tt} = b\Lambda v + g(t),\end{cases} \tag{4}$$

с начальными:

$$\begin{aligned} P(u(0)-u_0)=0, \quad P(\dot{u}(0)-u_1)=0,\\ P(v(0)-v_0)=0, \quad P(\dot{v}(0)-v_1)=0,\end{aligned} \tag{5}$$

где Λ – квазиоператор Лапласа, λ, a, b – числовые параметры, $g(t)$, $f(t)$ – неоднородности.

Задача (5), (6) в операторном форме имеет вид:

$$P(w(0)-w_0)=0, \quad P(\dot{w}(0)-w_1)=0, \tag{6}$$

$$L\ddot{w} = Mw + F(t), \tag{7}$$

где U, F – квазибанаховы пространства, операторы $L, M \in L(U;F)$. В случае когда U, F – банаховы пространства задача (1)–(2) подробно изучена в работе А.А. Замышляевой [3].

Предварительные сведения

Пусть U – вещественный линеал **0** его нуль, упорядоченная пара $(_U\|\cdot\|, U)$ называется квазинормируемым пространством если выполнены три аксиомы:

- $\forall u \in U \;\; {}_U|u| \geq 0$, ${}_U|u| = 0 \;\Leftrightarrow\; u = 0$;
- $\forall u \in U$, $a \in R \;\; {}_U|au| = |a|_U|u|$;
- $\forall \;\; u, w \in U \;\; {}_U|u+w| \leq C({}_U|u| + {}_U|w|)$, причем $C \geq 1$.

Квазинормированное пространство не нормируемо, но метризуемо. Поэтому в квазинормированном пространстве можно определить метрику и ввести понятия сходимости, фундаментальной последовательности и полноты. Полное квазинормированное пространство будем называть квазибанаховым пространством. Важнейшим примером квазибанаховых пространств являются пространства последовательностей $u = (u_1, u_2, ...)$ действительных чисел l_q, $q \in R_+$, снабженные квазинормой:

$${}_q|u| = \left(\sum_{k=1}^{\infty} |u_k|^q\right)^{(1/q)}.$$

Возьмем монотонную последовательность $\{\lambda_k\} \subset R_+$ такую, что $\lim\limits_{k\to\infty} \lambda_k = +\infty$, и построим пространства:

$$l_q^m = \left\{ u = (u_1, u_2, ...) : \sum_{k=1}^{\infty} (\lambda_k^{\frac{m}{2}} | u_k |)^q < \infty \right\},\ m \in R, q \in R_+.$$

Пространства l_q^m – квазибанаховы с квазинормой:

$$\|u\| = (\sum_{k=1}^{\infty} (\lambda_k^{\frac{m}{2}} | u_k |)^q)^{\frac{1}{q}},$$

причем вложение $l_q^m \rightarrowtail l_q^n$ плотно и непрерывно при $m \geq n$ [4] поэтому построенное пространство называют квазисоболевым.

Коме того, мы активно используем теорию (L, p)-ограниченных операторов, разработанную для банаховых пространств. Пусть U, F квазибанаховы пространства.

Введем в рассмотрение L-резольвентное множество $\rho^L(M) = \{\mu \in C : (\mu L - M)^{-1} \in L(F;U)\}$ и L-спектр $\sigma^L(M) = C \setminus \rho^L(M)$ оператора M. Если L-спектр $\sigma^L(M)$ оператора M ограничен, то оператор M называется (L, σ)-ограниченным. Если оператор M (L, σ)-ограничен, то существуют проекторы:

$$P = \frac{1}{2\pi i} \int_\gamma R_\mu^L(M) d\mu \in L(U), \quad Q = \frac{1}{2\pi i} \int_\gamma L_\mu^L(M) d\mu \in L(F).$$

Здесь $R_\mu^L(M) = (\mu L - M)^{-1} L$ – *правая L-резольвента*, а $L_\mu^L(M) = L(\mu L - M)^{-1}$ – *левая L-резольвента* оператора M, а замкнутый контур $\gamma \subset C$ ограничивает область, содержащую $\sigma^L(M)$. Положим $U^0 (U^1) = \ker P (\mathrm{im} P)$, $F^0 (F^1) = \ker Q (\mathrm{im} Q)$ и через $L_k (M_k)$ обозначим сужение оператора $L (M)$ на U^k, $k = 0,1$.

Теорема 1. (теорема о расщеплении [5]) *Пусть оператор M (L, σ) – ограничен, тогда*

(i) операторы L_k, $M_k : U^k \rightarrow F^k$, $k = 0,1$;

(ii) существует оператор M_0^{-1} $L(F^0, U^0)$;

(iii) существует оператор L_1^{-1} $L(F^1, U^1)$;

(iv) оператор M_1^{-1} $L(F^1, U^1)$.

Построим операторы $H = M_0^{-1} L_0 \in L(U^0)$, $S = L_1^{-1} M_1 \in L(U^1)$. Оператор M называется (L, p)-*ограниченным*, $p \in \{0\} \cup N$, если ∞ – устранимая особая точка (т.е. $H \equiv O, p = 0$) или полюс порядка $p \in N$ (т.е. $H^p \neq O$, $H^{p+1} \equiv O$) L – *резольвенты* $(\mu L - M)^{-1}$ оператора M.

Редукция модели к уравнению соболевского типа

Определение. Множество P называется фазовым пространством уравнения (5), если:

(i) для любых $(w_0, w_1) \in P$ существует единственное решение задачи (4), (5);

(ii) любое решение $w = w(t)$ уравнения (5) лежит в P как траектория, т.е. $u(t) \in P$ при $t \in (-\tau, \tau)$.

Введем пространства пусть $U = l_q^{m+2}$, $F = l_q^m$ – квазисоболевы пространства последовательностей. Зададим квазиоператор Лапласа $\Lambda u = (\lambda_1 u_1, \lambda_2 u_2, ...)$ $\Lambda : l_q^{m+2} \to l_q^m$, причем если $q \in R_+$ и $m \in R$, тогда оператор $\Lambda \in L(l_q^{m+2}; l_q^m)$ [4]. Зададим в выбранных пространствах вектор-функцию:

$$w = \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix},$$

и построим операторы L, M, $F(t)$:

$$L = \begin{pmatrix} \lambda + \Lambda & 0 \\ 0 & \lambda + \Lambda \end{pmatrix}, \quad M = \begin{pmatrix} a\Lambda & 0 \\ 0 & b\Lambda \end{pmatrix}, \quad F(t) = \begin{pmatrix} f(t) \\ g(t) \end{pmatrix}.$$

В работе [6] доказана

Лемма 1. *Пусть оператор* M (L, p)*-ограничен,* $p \in \{0\} \cup N$. *Тогда фазовым пространством уравнения (5) служит подпространство* U^1.

В работе [7] доказана

Лемма 2. *При любых* $\lambda \in R$ *оператор* M *является* $(L,0)$*-ограниченным.*

В той же статье на основе леммы 1 была доказана теорема о существовании единственного решения задачи Коши для однородной системы уравнений Буссинеска.

Для существования решения задачи Коши для неоднородного уравнения соболевского типа необходимо выполнения условий согласования для рассматриваемой задачи они имеют вид:

$$w_0^0 = -(I - Q)F(0),$$

где $w_0^0 = Pw_0$. Очевидно, что для задачи Шоуотера – Сидорова данное условие вседа выполняется. Таким образом, справедлива:

Теорема 1. *Пусть оператор* M (L, p)*-ограничен,* $p \in \{0\} \cup N$ *и* $a^2 + b^2 \neq 0$ *. Тогда существует единственное решение задачи (4), (5).*

Библиографический список

1. Cristiansen P.L., Muto V., Lomdahl P.S. On a Toda Lattice Model with a Transversal Degree of Freedom. Nonlinearity. – 1990. – №. 4. – Pp. 477–501.

2. Замышляева, А.А. Фазовое пространство модифицированного уравнения Буссинеска / А.А. Замышляева, Е.В. Бычков // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Математическое моделирование и программирование». – 2012. – № 18 (277). – С. 13–19.

3. Замышляева, А.А. Исследование одного класса линейных уравнений соболевского типа высокого порядка: дис. … канд. физ.-мат. наук / А.А. Замышляева. – Челябинск, 2003.

4. Свиридюк, Г.А. Теорема о расщеплении в квазибанаховых пространствах / Г.А. Свиридюк, Дж.К. Аль Делфи // Математические заметки СВФУ. – 2012. – № 2, Т. 20. – С. 180–185.

5. Замышляева, А.А. Об одной математической модели соболевского типа в квазибанаховых пространствах / А.А. Замышляева, Х.М. Аль Хелли // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Математическое моделирование и программирование». – 2015. – № 1. – Т. 15. – С. 137–142.

6. Замышляева, А.А. Фазовое пространство одного класса уравнений соболевского типа высокого порядка в квазибанаховых пространствах / А.А. Замышляева, Х.М. Аль Хелли // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Математика, Физика. – 2014. – №. 4. – С. 131–138.

7. Бычков Е.В. Линеаризованная модель колебаний в молекуле днк в квазибанаховых пространствах / Е.В. Бычков, Я.О. Аль Ани // Journal of Computational and Engineering Mathematics. – 2016. – Т. 3, № 1. – С. 20–26.

К содержанию

УДК 531.391.1

ВЫРОЖДЕННАЯ ПОПЕРЕЧНАЯ ВОЛНА В ТОНКОЙ РАСТЯЖИМОЙ НИТИ

А.В. Гереншейн

В работе в векторном виде исследованы вопросы распространения сильных разрывов в гибкой растяжимой нити. Кроме общеизвестных случаев поперечной и продольной волн обнаружен еще один случай – случай вырожденной поперечной волны, чему и посвящена данная работа.

Ключевые слова: гибкая растяжимая нить, сильные разрывы, продольная волна, поперечная волна.

Введение. В работах [1] и [2] подробно исследованы вопросы распространения сильных разрывов в гибкой растяжимой нити. Было показано, что при поперечном или косом ударе по нити сперва побежит продольная волна, не изменяющая форму нити, но изменяющая натяжение и продольную составляющую скорости. Вслед за нею с меньшей скоростью побежит поперечная волна, не изменяющая натяжение в нити, но меняющая ее форму. Эти исследования велись в координатной форме, вследствие чего не удалось исследовать случай, который формально возможен, но физически нереален: одна часть нити поворачивается на 180 градусов, т.е. нить складывается пополам, и одна ее часть скользит по второй. Ниже мы кос-

немся результатов работ [1] и [2], изложив их в векторной форме, а затем укажем формальные предпосылки возникновения этой вырожденной волны.

Математическая модель. Пусть в начальный момент времени нить не деформирована (отсутствуют напряжения и удлинения). Обозначим через t время, через s – расстояние данной точки нити от ее начала в недеформированном состоянии, т.е. s – лагранжева координата (длина) нити. r – радиус-вектор текущей точки нити в трехмерном пространстве с декартовыми координатами, причем $r = r(s,t)$. ε – деформация (относительное удлинение) нити, т.е. $\varepsilon = \left|\frac{\partial r}{\partial s}\right| - 1$, v – вектор скорости текущей точки нити, τ – единичный вектор касательной к нити. При этом $\frac{\partial r}{\partial t} = v$, $\frac{\partial r}{\partial s} = (1+\varepsilon)\cdot\tau$, $|\tau| = 1$. T – продольное натяжение в нити, при этом предполагается, что $T = T(\varepsilon)$. D – скорость распространения скачка (сильного разрыва) относительно недеформированной нити, при этом $ds = D\cdot dt$. ρ – плотность нити в недеформированном состоянии.

Обозначим через v_0, τ_0, ε_0, T_0 значения скорости, единичного вектора касательной, деформации и натяжения непосредственно перед прохождением скачка. Эти величины считаются известными. Через v_1, τ_1, ε_1, T_1 обозначим значения тех же величин после прохождения скачка. Уравнения движения нити в векторной форме примут вид ([3], [4]):

$$\frac{\partial}{\partial t}((1+\varepsilon)\cdot\tau) = \frac{\partial}{\partial s}v. \tag{1}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}((1+\varepsilon)\cdot\tau) = \frac{\partial}{\partial s}v. \tag{2}$$

$$\rho\cdot\frac{\partial}{\partial t}v = \frac{\partial}{\partial s}(T\cdot\tau). \tag{3}$$

$$|\tau| = 1. \tag{4}$$

$$T = T(\varepsilon). \tag{5}$$

Интегрируя обе части каждого из уравнений (1)–(3) по прямоугольнику со сторонами dt (по вертикали) и ds (по горизонтали), где $ds = D\cdot dt$, причем последнее соотношение является уравнением траектории сильного разрыва, после простейших преобразований приходим к соотношениям:

$$D\cdot((1+\varepsilon_1)\cdot\tau_1) - (1+\varepsilon_0)\cdot\tau_0) = v_0 - v_1, \tag{6}$$

$$(\frac{T_0}{\rho} - D^2\cdot(1+\varepsilon_0))\cdot\tau_0 = (\frac{T_1}{\rho} - D^2\cdot(1+\varepsilon_1))\cdot\tau_1. \tag{7}$$

Соотношения (4)–(7) позволяют установить связь между параметрами до и после прохождения скачка и получить волновую картину явления. Рассмотрим векторное уравнение (7). Возникают следующие возможности:

1. $\tau_0 \neq \tau_1$ и $\tau_0 \neq -\tau_1$.

Тогда в соотношении (7) коэффициенты при τ_0 и τ_1 должны равняться нулю. Для квадрата скорости волны сильного разрыва получим:

$$D^2 = \frac{T_0}{\rho \cdot (1+\varepsilon_0)} = \frac{T_1}{\rho \cdot (1+\varepsilon_1)}.$$

Это случай поперечной волны. Из последнего равенства следует, что если T и $\frac{T}{1+\varepsilon}$ – строго монотонные функции деформации ε, то $\varepsilon_0 = \varepsilon_1$ и $T_0 = T_1$. Это означает, что натяжение при прохождении такой волны не меняется. Скачком меняется угол наклона нити. Соотношение между скоростями таково:

$$v_0 - v_1 = \sqrt{\frac{T_0 \cdot (1+\varepsilon_0)}{\rho}} \cdot (\tau_1 - \tau_0).$$

2. $\tau_0 = \tau_1$.

Тогда $D^2 = \frac{T_1 - T_0}{\rho \cdot (\varepsilon_1 - \varepsilon_0)}$.

Это случай продольной волны. При этом форма участка нити не меняется, но скачком меняется натяжение. Проекция скачка скорости, как это следует из соотношения (6), такова:

$$D \cdot (\varepsilon_1 - (\varepsilon_0).$$

Эти результаты и были получены в работах [1] и [2]. Но оказывается, возможен и третий случай:

3. $\tau_0 = -\tau_1$.

Тогда $D^2 = \frac{T_1 + T_0}{\rho \cdot (2 + \varepsilon_1 + \varepsilon_0)}$.

Это и есть случай вырожденной поперечной волны. Проекция скачка скорости на вектор касательной, как это следует из соотношения (6), такова:

$$D \cdot (2 + \varepsilon_1 + \varepsilon_0).$$

Выводы. Получена новая поперечная волна. Заметим, что в данном рассмотрении нить считалась гибкой, т.е. не сопротивлялась изменению формы. Но в реальности нить (проволока, канат) имеют ненулевую толщину, которая и не позволит нити согнуться пополам. В реальности в этом случае в точке изгиба должно возникнуть закругление, поэтому применимость такого подхода требует отдельного исследования.

Библиографический список

1. Рахматулин, Х.А. Прочность при интенсивных кратковременных нагрузках / Х.А. Рахматулин, Ю.А. Демьянов. – М.: ФМ, 1961. – 399 с.

2. Павленко, А.Л. О распространении разрывов в гибкой нити / А.Л. Павленко // Изв. АН СССР, 1959. – ОТН. – Механика и машиностроение. – № 4. – С. 112–122.

3. Гереншгейн, А.В. Обобщенные уравнения движения нити / А.В. Гереншгейн // Вестник МГУ. – 1969. – Математика, механика. – № 2. – С. 63–65.

4. Гереншгейн, А.В. О скоростях распространения слабых возмущений в тросе / А.В. Гереншгейн // Вестник МГУ. – 1969. – Математика, механика. – № 3. – С. 74–75.

К содержанию

УДК 517.575

ОБ ОДНОЙ КОЭФФИЦИЕНТНОЙ ЗАДАЧЕ ДЛЯ БИГАРМОНИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЯ

В.В. Карачик

Исследованы существование и единственность решений одной коэффициентной задачи для неоднородного бигармонического уравнения в единичном шаре. Доказана теорема единственности решения, теоремы существования решений для однородного и неоднородного бигармонического уравнения. Рассмотрены иллюстративные примеры.

Ключевые слова: бигармоническое уравнение, задача Робена, гармонические функции.

1. Введение. Для бигармонического уравнения хорошо известной является задача Дирихле (см., например, [1, 2]). В последнее время стали активно изучать и другие типы краевых задач, такие как задача Рикье [3], задача Неймана [4–7], задачи типа Робена [8, 9], задачи с нормальными производными высокого порядка [10, 11] и т.д. В спектральной теории актуальной является спектральная задача Стеклова [12].

Для эллиптических уравнений и систем уравнений установлено, что краевые задачи для этих уравнений фредгольмовы, и поэтому их разрешимость при однородных краевых условиях гарантируется ортогональностью правых частей всем решениям однородного сопряженного уравнения. Настоящая работа является продолжением исследований [13].

2. Постановка задачи. Пусть $S=\{x\in\mathbb{R}^n:|x|<1\}$ единичный шар в $\mathbb{R}^n$. В S рассмотрим следующую краевую задачу для бигармонического уравнения:

$$\Delta^2 u = f(x), \quad x\in S, \tag{1}$$

$$\begin{aligned} &L_1 u \equiv a_{00}u + a_{01}\frac{\partial}{\partial\nu}u + a_{02}\Delta u\,\big|_{\partial S} = \varphi_1(s), \quad s\in\partial S,\\ &L_2 u \equiv a_{11}\frac{\partial}{\partial\nu}u + a_{12}\Delta u + a_{13}\frac{\partial}{\partial\nu}\Delta u\,\big|_{\partial S} = \varphi_2(s), \quad s\in\partial S, \end{aligned} \tag{2}$$

где $\dfrac{\partial}{\partial\nu}$ - внешняя нормальная производная к ∂S, коэффициенты a_{0j} при $j=0,1,2$ и a_{1j} при $j=1,2,3$ - действительные и постоянные, а $f(x),\varphi_1(x),\varphi_2(x)$ - заданные функции. Решением задачи (1)–(2) будем считать бигармоническую в S функцию $u(x)$ из класса $u\in C^4(S)\cap C^3(\bar{S})$, удовлетворяющую на границе ∂S условиям (2).

Если в задаче (1)–(2) $a_{02}=a_{11}=0$, а все остальные коэффициенты положительные, то задача (1)–(2) обобщает задачу Робена [8].

3. Предварительные результаты и примеры. В работе [13] получен следующий результат относительно единственности решения задачи (1)–(2). Обозначим $\mathbb{N}_0=\mathbb{N}\cup\{0\}$.

Теорема 1. Решение задачи (1)–(2) при произвольных функциях $\varphi_1\in C^2(\partial S)$ и $\varphi_2\in C^1(\partial S)$ единственно тогда и только тогда, когда полином вида:

$$\begin{aligned} &\Delta(\lambda) = 2a_{00}(a_{11}+na_{12}) + 2(2a_{00}a_{12}+na_{00}a_{13}+na_{01}a_{12}-na_{02}a_{11})\lambda + \\ &+2(2a_{00}a_{13}+2a_{01}a_{12}+na_{01}a_{13}-2a_{02}a_{11})\lambda^2 + 4a_{01}a_{13}\lambda^3 \end{aligned}$$

не имеет корней в $\mathbb{N}_0$. Если $\Delta(m)=0$ для $m\in\mathbb{N}_0$, то однородная задача (1)–(2) имеет ненулевое решение $u(x)=\left(C_1-C_2+C_2|x|^2\right)H_m(x)$, где $H_m(x)$ - произвольный однородный гармонический полином степени m, а постоянные C_1,C_2 находятся из системы алгебраических уравнений:

$$\begin{pmatrix} a_{00}+ma_{01} & 2a_{01}+(2n+4m)a_{02} \\ ma_{11} & 2a_{11}+(2n+4m)(a_{12}+ma_{13}) \end{pmatrix}\begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} = 0. \tag{3}$$

Исследуем существование решения задачи (1)–(2) при $f=0$. Если полином $\Delta(\lambda)$ не имеет корней в $\mathbb{N}_0$, то решение задачи (1)–(2) существует при любых $\varphi_1\in C^2(\partial S)$ и $\varphi_2\in C^1(\partial S)$. Более общий случай, когда некоторое $m\in\mathbb{N}_0$ является нулем полинома $\Delta(\lambda)$ исследован ниже.

Теорема 2. Решение однородного уравнения (1) из класса $u \in C^3(\bar{S})$ при граничных условиях (2), в которых $\varphi_1 \in C^2(\partial S)$, $\varphi_2 \in C^1(\partial S)$ и когда при некотором $m \in \mathbb{N}_0$ имеет место равенство $\Delta(m) = 0$, существует тогда и только тогда, когда функции φ_1 и φ_2 удовлетворяют равенству:

$$\int_{\partial S} \left(q_m^{(1)} \varphi_1(x) + q_m^{(2)} \varphi_2(x) \right) H_m(x)\, ds_x = 0, \qquad (4)$$

где $H_m(x)$ - произвольный однородный гармонический полином степени m, а числа $q_m^{(1)}$ и $q_m^{(2)}$ являются решением системы уравнений:

$$\begin{aligned} &(a_{00} + m a_{01}) q_m^{(1)} + m a_{11} q_m^{(2)} = 0, \\ &[a_{00} + (m+2) a_{01} + (4m + 2n) a_{02}] q_m^{(1)} + [(m+2) a_{11} + (4m + 2n) \qquad (5) \\ &(a_{12} + m a_{13})] q_m^{(2)} = 0. \end{aligned}$$

Этот результат получен совместно с Торебеком Б.Т.

Пример 1. Задача Робена - это задача (1)–(2) при $a_{02} = a_{11} = 0$, а все остальные коэффициенты положительные. Она имеет вид:

$$\Delta^2 u = 0, \quad x \in S,$$
$$a_{00} u + a_{01} \frac{\partial}{\partial \nu} u \Big|_{\partial S} = \varphi_1(s), \quad a_{12} \Delta u + a_{13} \frac{\partial}{\partial \nu} \Delta u \Big|_{\partial S} = \varphi_2(s), \quad s \in \partial S.$$

Для этой задачи полином $\Delta(\lambda)$ имеет вид:

$$\Delta(\lambda) = \begin{vmatrix} a_{00} + a_{01}\lambda & 2a_{01} \\ 0 & (2n + 4\lambda) a_{12} + \lambda (2n + 4\lambda) a_{13} \end{vmatrix} =$$
$$= (a_{00} + a_{01}\lambda)(2n + 4\lambda)(a_{12} + a_{13}\lambda),$$

и значит $\Delta(\lambda) \neq 0$ при $\lambda \in \mathbb{N}_0$. Поэтому по теоремам 1 и 2 задача Робена безусловно разрешима и ее решение единственно.

Пример 2. Рассмотрим задачу Рикье-Неймана. Она получается из задачи (1)–(2) при $a_{01} \neq 0$, $a_{13} \neq 0$, а все остальные коэффициенты равны нулю:

$$\Delta^2 u = 0, x \in S; \quad a_{01} \frac{\partial}{\partial \nu} u \Big|_{\partial S} = \varphi_1(s), a_{13} \frac{\partial}{\partial \nu} \Delta u \Big|_{\partial S} = \varphi_2(s), \quad s \in \partial S. \qquad (6)$$

Условие единственности этой задачи следует из теоремы 1. Нетрудно видеть, что:

$$\Delta(\lambda) = \begin{vmatrix} a_{01}\lambda & 2a_{01} \\ 0 & \lambda (2n + 4\lambda) a_{13} \end{vmatrix} = \lambda^2 (2n + 4\lambda) a_{01} a_{13},$$

и значит, уравнение $\Delta(\lambda)=0$ имеет в $\mathbb{N}_0$ единственный нуль $\lambda=0$. По теореме 1 решение задачи (6) не единственно. Найдем решение однородной задачи (6). Для этого рассмотрим систему алгебраических уравнений (3) при $m=0$:

$$\begin{pmatrix} 0 & 2a_{01} \\ 0 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix}=0.$$

Ее решение записывается в форме $C_2=0$, C_1 - любое. Тогда решение задачи (6) единственно с точностью до константы $u(x)=C_1H_0(x)=C_1$. Для исследования существования решения задачи Рикье-Неймана, согласно теореме 2, рассмотрим систему (5) при $m=0$:

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 2a_{01} & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} q_0^{(1)} \\ q_0^{(2)} \end{pmatrix}=0.$$

Из нее следует, что $q_0^{(1)}=0$ и пространство нулей системы (5) в этом случае натянуто на вектор $q_0=\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$. Поэтому условие существования решения задачи (6) имеет вид $\int_{\partial S}\varphi_2(x)\,ds_x=0.$ Например, при $a_{01}=a_{13}=1$ и $\varphi_1=0$, $\varphi_2=1$ полученное условие существования решения задачи не выполнено, а значит решение задачи не существует.

Убедимся, что это действительно так. Если это не так, т.е. решение задачи существует, то из второго граничного условия задачи (6) следует, что для решения этой задачи $u(x)=u_0(x)+|x|^2\,u_1(x)$, где $u_0(x)$ и $u_1(x)$ - гармонические в S функции должны быть выполнены равенства:

$$\omega_n\equiv\int_{\partial S}ds_x=\int_{\partial S}\frac{\partial}{\partial\nu}\Delta u(x)ds_x=\int_{\partial S}\frac{\partial}{\partial\nu}(2n+4\Lambda)u_1(x)\,ds_x=4\int_{\partial S}\frac{\partial^2}{\partial\nu^2}u_1(x)\,ds_x=0,$$

что неверно. Здесь было учтено, что $\Delta(|x|^2\,u_1(x))=(2n+4\Lambda)u_1(x)$, где оператор Λ имеет вид $\Lambda u=\sum_{i=1}^{n}x_iu'_{x_i}$ и интеграл от нормальных производных первого и второго порядка от гармонической в S функции по ∂S равен нулю [14]. Поэтому эта задача действительно не имеет решения.

4. Основные результаты. Пусть $n\geq 3$. Докажем результат, обобщающий теорему 2. Обозначим вектор коэффициентов при нормальной производной в граничных условиях (2) как $a_1=(a_{01},a_{11})^T$.

Теорема 3. Решение задачи (1)–(2) из класса $u \in C^3(\bar{S})$ существует, тогда и только тогда, когда функции $f \in C^1(\bar{S})$, $\varphi_1 \in C^2(\partial S)$ и $\varphi_2 \in C^1(\partial S)$ удовлетворяют равенству:

$$\int_{\partial S}\left(q_m^{(1)}\varphi_1(x)+q_m^{(2)}\varphi_2(x)\right)H_m(x)\,ds_x =$$

$$=\int_S\left(\frac{a_1\cdot q_m}{2(2m+n)}(|\tau|^2-1)+a_{13}q_m^{(2)}\right)f(\tau)H_m(\tau)\,d\tau,$$

при всяком $m \in \mathbb{N}_0$ таком, что $\Delta(m)=0$, где $H_m(x)$ - произвольный однородный гармонический полином степени m, а вектор $q_m=(q_m^{(1)},q_m^{(2)})^T$ - решение системы алгебраических уравнений (5).

Доказательство теоремы основано на использовании полной системы однородных гармонических полиномов из [15] и методе построения решений из [16].

Пример 3. Если вернуться к примеру 2, то при неоднородном бигармоническом уравнении в (6) условие существования решения задачи (6) будет иметь вид:

$$\int_{\partial S}\varphi_2(x)\,ds_x = a_{13}\int_S f(\tau)\,d\tau,$$

поскольку $q_0=\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$, $a_1=\begin{pmatrix}a_{01}\\0\end{pmatrix}$ и значит $q_0\cdot a_1=0$.

Пример 4. Пусть в задаче (1)-(2) $a_{02}=0$, $a_{11}=0$. В этом случае нетрудно подсчитать, что:

$$\Delta(\lambda)=\begin{vmatrix}a_{00}+a_{01}\lambda & 2a_{01}\\ 0 & (2n+4\lambda)a_{12}+\lambda(2n+4\lambda)a_{13}\end{vmatrix}=$$

$$=(2n+4\lambda)(a_{00}+\lambda a_{01})(a_{12}+\lambda a_{13}).$$

Предположим для определенности, что $a_{00}=-2$, $a_{01}=1$, $a_{12}=-4$, $a_{13}=1$, т.е. рассмотрим конкретную задачу:

$$\Delta^2 u = f(x), x\in S;\quad -2u+\frac{\partial u}{\partial \nu}\Big|_{\partial S}=\varphi_1(s), -4\Delta u+\frac{\partial \Delta u}{\partial \nu}\Big|_{\partial S}=\varphi_2(s), s\in\partial S. \quad (7)$$

Полином $u_2(x)=C_1H_2(x)$ является решением однородной задачи (7). Кроме того, полином $u_4(x)=C_2(|x|^2-2)H_4(x)$ тоже является решением однородной задачи (7). Задача (7) имеет решение, если:

$$\int_{\partial S}((2n+8)\varphi_1(x)+\varphi_2(x))H_2(x)\,ds_x=\int_S|\tau|^2\ f(\tau)H_2(\tau)\,d\tau,$$
$$\int_{\partial S}\varphi_2(x)H_4(x)\,ds_x=\int_S f(\tau)H_4(\tau)\,d\tau,$$

где $H_2(x)$ и $H_4(x)$ - произвольные однородные гармонические полиномы степеней 2 и 4, соответственно.

Библиографический список

1. Карачик, В.В., Полиномиальные решения задачи Дирихле для бигармонического уравнения в шаре / В.В. Карачик, Н.А. Антропова // Дифференциальные уравнения. – 2013. – Т. 49, № 2. – С. 250–254.

2. Карачик, В.В. Решение задачи Дирихле для полигармонического уравнения в шаре при полиномиальных данных / В.В. Карачик // Дифференциальные уравнения. – 2015. – Т. 51, № 8. – С. 1038–1047.

3. Karachik, V.V. Normalized system of functions with respect to the Laplace operator and its applications / V.V. Karachik // Journal of Mathematical Analysis and Applications. – 2003. – V. 287, № 2. – Pp. 577–592.

4. Матевосян, О.А. О решениях задачи Неймана для бигармонического уравнения в неограниченных областях / О.А. Матевосян // Математические заметки. – 2015. – Т. 98, № 6. – С. 944–947.

5. Карачик, В.В. Об условиях разрешимости задачи Неймана для полигармонического уравнения в единичном шаре / В.В. Карачик // Сибирский журнал индустриальной математики. – 2013. – Т. XVI, № 4(56). – С. 61–74.

6. Dang Q.A. Iterative method for solving the Neumann boundary problem for biharmonic type equation // J. Comput. Appl. Math. – 2006. – V. 196(2). – Pp. 634–643.

7. Карачик, В.В. Условия разрешимости задачи Неймана для однородного полигармонического уравнения / В.В. Карачик // Дифференциальные уравнения. – 2014. – Т. 50, № 11. – С. 1455–1461.

8. Gomez-Polanco A., Guevara-Jordan J. M., Molina B. A mimetic iterative scheme for solving biharmonic equations // Mathematical and Computer Modelling. – 2013. – V. 57, Issues 9–10. – Pp. 2132–2139.

9. Quang A. Dang, Xuan Thao Mai Iterative method for solving a problem with mixed boundary conditions for biharmonic equation arising in fracture mechanics // Boletim da Sociedade Paranaense de Matematica. – 2013. – V. 31(1). – Pp. 65–78.

10. Соколовский, В.Б. Об одном обобщении задачи Неймана / В.Б. Соколовский // Дифференциальные уравнения. – 1988. – Т. 24, № 4. – С. 714–716.

11. Карачик, В.В. Об одной задаче для полигармонического уравнения в шаре / В.В. Карачик // Сибирский математический журнал. – 1991. – Т. 32, № 5. – С. 51–58.

12. Gazzola F., Sweers G. On positivity for the biharmonic operator under Steklov boundary conditions // Arch. Rat. Mech. Anal. – 2008. – V. 188. – Pp. 399–427.

13. Karachik V.V., Sadybekov M.A., Torebek B.T. Uniqueness of solutions to boundary-value problems for the biharmonic equation in a ball // Electronic Journal of Differential Equations. – 2015. – No. 244. – Pp. 1–9.

14. Карачик, В.В. О свойстве среднего для полигармонических функций в шаре / В.В. Карачик // Математические труды. – 2013. – Т. 16, № 2. – С. 69–88.

15. Karachik V.V. On one set of orthogonal harmonic polynomials // Proceedings of American Mathematical Society. – 1998. – V. 126. – No. 12. – Pp. 3513–3519.

16. Карачик, В.В. Метод построения решений линейных обыкновенных дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами / В.В. Карачик // Журнал вычислительной математики и математической физики. – 2012. – Т. 52, № 2. – С. 237–252.

К содержанию

УДК 517.98

О РЕЗОЛЬВЕНТНОМ ТОЖДЕСТВЕ ДЛЯ ОПЕРАТОРОВ С НЕЯДЕРНОЙ РЕЗОЛЬВЕНТОЙ

Е.В. Кириллов

Исследуется прямая спектральная задача для возмущенного оператора, имеющего неядерную резольвенту. Рассматривается L-спектр и L-резольвента оператора. С помощью резольвентного метода получено спектральное тождество.

Ключевые слова: возмущенный оператор, неядерная резольвента, L-спектр, L-резольвента, уравнение Дзекцера, спектральное тождество.

1. Введение

Прямые спектральные задачи состоят в нахождении спектра оператора. В данной работе будет рассматриваться задача нахождения спектра оператора M, возмущенного оператором P. Ранее такие задачи рассматривались для оператора M с ядерной резольвентой и для ограниченного возмущения P. Также были решены задачи, где возмущающий оператор был неограниченным, но в некотором смысле «подчинен» оператору M. Для решения прямых спектральных задач для оператора с неядерной резольвентой было предложено использовать не собственные числа оператора, а функцию от этих собственных чисел. Но этот метод имеет существенные недостатки. В настоящей работе для решения прямой спектральной задачи для оператора с неядерной резольвентой, предлагается использовать L-спектр и L-резольвенту оператора M. Для решения задачи метод регуляризованных следов, разработанный В.А. Садовничим, будет применен к L-резольвенте возмущенного оператора. Существует большое количество приложений, в которых возмущенный оператор не является ядерным. Предложенный метод существенно расширяет класс операторов, для которых можно решать прямые спектральные задачи.

Отличие данной работы состоит в том, что на резольвенту оператора не накладывается никаких условий, вместо нее изучается относительная резольвента. Возмущающий оператор полагается ограниченным.

2. Постановка задачи

Большой практический интерес в теории движения грунтовых вод представляет уравнение:

$$(\lambda - \Delta)u_t = \alpha\Delta u - \beta\Delta^2 u + f, \quad (1)$$

которое является обобщением уравнения движения грунтовых вод со свободной поверхностью и моделирует эволюцию свободной поверхности фильтрующейся жидкости [3]. Здесь параметры $\alpha, \beta > 0$, $\lambda \in \mathbb{R}$ характеризуют среду, свободный член $f = f(x)$ соответствует источникам, стокам жидкости. В данной работе рассматривается одномерный случай, т.е. $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2}$.

Зададим операторы $M, L: \mathfrak{X} \to \mathfrak{Y}$ формулами:

$$M = \alpha\Delta - \Delta\beta^2, \; L = \lambda - \Delta, \quad (2)$$

причем:

$$\mathfrak{X} = \left\{u \in W_2^{k+2}(0;\pi): u(0) = u(\pi)\right\}, \quad \mathfrak{Y} = \left\{u \in W_2^{k}(0;\pi)\right\}: k \in \{0\} \cup \mathbb{N}. \quad (3)$$

P – ограниченный оператор, такой что $P: \mathfrak{X} \to \mathfrak{Y}$ Через $\{\lambda_n\}_{n=1}^{\infty}$ обозначим собственные числа оператора M, $\{\mu_n\}_{n=1}^{\infty} = \sigma^L(M)$ – L-спектр оператора M, $\{\nu_n\}_{n=1}^{\infty} = \sigma^L(M+P)$ – L-спектр оператора M+P. Прямая спектральная задача заключается в том, чтобы найти $\{\nu_n\}_{n=1}^{\infty}$.

3. Основной результат

Введем следующие определения.

Определение. $\rho^L(T) = \{\mu \in \mathbb{C} : (\mu L - T) \in \mathcal{L}(\mathfrak{X};\mathfrak{Y})\}$ – L-резольвента оператора T.

Определение. $R_0(\mu) = (\mu L - T)^{-1}$ – L-резольвента оператора T.

Определение. $R(\mu) = (\mu L - T - P)^{-1}$ – L-резольвента оператора $T + P$.

Операторы $R_0(\mu), LR_0(\mu)$ при $\mu \in \rho^L(T)$ являются ядерными.

Лемма 1

Если при $\mu \in \gamma_n$, $\|PR_0(\mu)\| < 1$, то справедливо равенство:

$$LR(\mu) = LR(\mu) + \sum_{k=1}^{\infty} [R_0(\mu)P]^k LR_0(\mu),$$

где

$$\gamma_n = \{\mu \in C : |\mu - \mu_n| = r_n\},$$

$$r_n = \frac{1}{2}\min(\mu_n - \mu_{n-1}, \mu_{n+1} - \mu_n),\ r_0 = \inf r_n.$$

Доказательство основано на разложении L-резольвенты в ряд Неймана, а затем обе части равенства умножаются на оператор L слева.

Лемма 2

Если $\mu \in C\ \ \sigma^L(M)$, тогда справедлива оценка:

$$\|LR_0(\mu)\| \le \frac{1}{d(\mu)},$$

где $d(\mu)$ – это расстояние от точки μ L-спектра оператора M.

Доказательство

Пусть $\lambda \in \rho^L(M)$. Известно представление -резольвенты оператора M в виде ряда Неймана:

$$R_0(\lambda) = R(\mu)\sum_{k=0}^{\infty}(\mu-\lambda)^k(LR_0(\mu)).$$

Ряд в правой части абсолютно сходится для тех λ, которые $|\lambda - \mu| < \frac{1}{\|LR_0(\mu)\|}$. Получаем, что:

$$\|LR_0(\mu)\| \le \frac{1}{d(\mu)}.$$

Лемма 3

Если $R_0(\mu) = (\mu L - M)^{-1}$ – компактный оператор и:

$$\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{\mu_n},,$$

$$\frac{n}{\mu_n} \ge \frac{(n+1)}{\mu_{n+1}},$$

тогда существует $a_n \to \infty$ при $n \to \infty$, такая что $\|R_0(a_n)\| \to 0$.

Теорема

Пусть M – дискретный самосопряженный положительный оператор, L – линейный, замкнутый, непрерывно обратимый оператор. $R_0(\mu) = (\mu L - M)^{-1}$ – ядерный оператор и $\|P\| \le \frac{r}{q}$, где $q > 2$, то для любого $n \in N$ имеет место спектральное тождество:

$$\nu_n = \mu_n + \frac{2}{\pi(a^2 - \lambda_n)}\int_0^{\pi} p(x)dx + \alpha_n,$$

где

$$\alpha_n = \sum_{k=2}^{\infty}\frac{(-1)^k}{2\,\pi i}\mu[R_0(\mu)P]^k LR_0(\mu).$$

Библиографический список

1. Садовничий, В.А. Об одной абстрактной теореме теории возмущений, о формулах регуляризованных ледов и дзета-функции операторов / В.А. Садовничий, В.В. Дубровский // Дифф. уравнения. – 1999. – Т. 34. № 4. – С. 1264–1271.
2. Закирова, Г.А. Регуляризованный *L*-след одного возмущенного оператора / Г.А. Закирова, Е.В. Кириллов // Вестник Одесского национального университета. Математика и механика. – 2013. – Т. 18. Вып. 2 (18). – С. 7–13.
3. Дзекцер, Е.С. Обобщенные уравнения движения грунтовых вод со свободной поверхностью / Е.С. Дзекцер // ДАН СССР. – 1972. – Т. 202, № 5. – С. 1031–1033.
4. Гельфанд, И.М. Об одном тождестве для собственных значений дифференциального оператора второго порядка / И.М. Гельфанд, Б.М. Левитан // ДАН СССР. – 1991. – Т. 84, № 4. – С. 593–596.
5. Садовничий, В.А. Регуляризованный след оператора с ядерной резольвентой, возмущенного ограниченным / В.А. Садовничий, С.В. Конягин, В.Е. Подольский // Доклады РАН. – 2000. – Т. 373, № 1. – С. 26–28.
6. Садовничий, В.А. Подольский В.Е. Следы операторов с относительно компактным возмущением / В.А. Садовничий, В.Е. Подольский // Матем. Сб. – 2002. – Т. 193. – № 2. – С. 129–152.
7. Sviridyuk, G.A. Linear Sobolev Type Equation and Degenerator Semigroups of Operators / G.A. Sviridyuk, V.E. Fedorov. – Utrecht, Boston:VSP. – 2003.

К содержанию

УДК 515.126

РАЗЛОЖИМЫЕ И КУСОЧНО-НЕПРЕРЫВНЫЕ ОТОБРАЖЕНИЯ МЕТРИЗУЕМЫХ ПРОСТРАНСТВ

С.В. Медведев

Рассматриваются вопросы, связанные с возможностью представления отображения $f: X \to Y$ в виде счётного объединения непрерывных функций $f_n: X_n \to Y$, $n \in \omega$, при условии, что множества $X_1, X_2, \ldots$ образуют покрытие пространства X.

Ключевые слова: счётно-непрерывные отображения, кусочно-непрерывные отображения, разложимые отображения, бэровское пространство.

Отображение $f: X \to Y$ называется *счётно-непрерывным*, если пространство X можно представить в виде счётного объединения своих подмножеств $X_1, X_2, \ldots$ таким образом, что сужение $f \mid X_n$ отображения f на каждое из этих подмножеств будет непрерывным.

В начале прошлого века Н.Н. Лузин предложил изучить следующую проблему: будет ли каждое измеримое отображение $f: X \to Y$ счётно-непрерывным? Ещё в 1934 г. Л.В. Келдыш построила пример отображения, дающий отрицательный ответ на этот вопрос. Поэтому в дальнейших исследованиях стали накладывать более жёсткие ограничения на свойства отображения f. Наибольший интерес вызвали функции, принадлежащие первому классу по классификации Бэра. Напомним, что отображение $f: X \to Y$ называется *функцией первого класса*, если функция $y = f(x)$ является поточечным пределом сходящейся последовательности непрерывных функций $f_n(x): X \to Y$, т.е. $f(x) = \lim\limits_{n\to\infty} f_n(x)$ для любой точки $x \in X$. Однако в 1958 г. Адян и Новиков построили полунепрерывную сверху функцию, определённую на отрезке $[0;1]$, которая не является счётно-непрерывной. Более того, ван Милл и Поль [1] доказали, что в банаховом пространстве ограниченных функций $f: [0;1] \to \mathbb{R}$ первого класса, определенных на отрезке $[0;1]$, счётно-непрерывные функции образуют множество первой категории.

В классе счётно-непрерывных отображений выделяется семейство кусочно-непрерывных отображений. Отображение $f: X \to Y$ называется *кусочно-непрерывным*, если пространство X можно представить в виде счётного объединения своих *замкнутых* подмножеств $X_1, X_2, \ldots$ таким образом, что сужение $f \mid X_n$ отображения f на каждое из этих подмножеств будет непрерывным. Другими словами, в определение счётно-непрерывных отображений добавляется дополнительное ограничение на тип множеств, на которые разбивается пространство X. Первый значительный положительный результат был получен в работе Джейна и Роджерса [2].

***Теорема* 1** [2]. *Пусть дано отображение $f: X \to Y$ первого класса абсолютного суслинского множества X в метризуемое пространство Y. Тогда отображение f будет Δ_2^0-измеримым тогда и только тогда, когда оно кусочно-непрерывно.*

Напомним, что *абсолютным суслинским множеством* называется пространство, которое получается в результате A-операции, примененной к некоторому семейству замкнутых подмножеств полного метрического пространства. Отображение $f: X \to Y$ называется Δ_2^0-*измеримым*, если прообраз любого открытого множества из пространства Y является множеством типа F_σ и G_δ (одновременно) в пространстве X.

Теорема 1 обобщалась разными авторами в разных направлениях. Например, Солецкий [3] получил критерий для выделения кусочно-непрерывных функций из функций первого класса Бэра.

Банах и Бокало [4] описали другой класс пространств, для которых верно утверждение, аналогичное теореме 1. Они показали, в частности, что теорема 1 остаётся верной, если X – метризуемое наследственно бэровское пространство. Напомним, что пространство называется *бэровским*, если в нём нет непустых открытых подмножеств первой категории. Пространство X называется *наследственно бэровским*, если любое непустое замкнутое подмножество X является бэровским пространством.

Множество E называется *разложимым* в пространстве X, если оно может быть представлено в следующем виде:

$$E = (E_1 \setminus E_2) \cup (E_3 \setminus E_4) \cup \ldots \cup (E_\alpha \setminus E_{\alpha+1}) \cup \ldots,$$

если семейство $\{E_\alpha : \alpha \in A\}$ образует убывающую трансфинитную последовательность замкнутых множеств в пространстве X. Как известно, в метризуемом пространстве любое разложимое множество является Δ_2^0-множеством.

Отображение $f : X \to Y$ называется *разложимо–измеримым*, если прообраз любого открытого множества из пространства Y является разложимым множеством в пространстве X.

В следующей теореме 2 мы показываем, что в теореме 1 условие на X может быть ослаблено до метризуемого пространства, однако это достигается за счёт дополнительного ограничения на тип отображения f.

***Теорема* 2.** *Любое разложимо-измеримое отображение $f : X \to Y$ метризуемого пространства X в регулярное пространство Y является кусочно-непрерывным.*

Следующее утверждение уточняет результат Банаха и Бокало [4]. В нём описывается класс пространств, в которых разложимо-измеримые отображения совпадают с кусочно-непрерывными отображениями.

***Теорема* 3.** *Для отображения $f : X \to Y$ метризуемого наследственно бэровского пространства X в регулярное пространство Y следующие условия эквивалентны*:

1) f *– разложимо-измеримое отображение*;

2) f *– кусочно-непрерывное отображение*.

Библиографический список

1. Mill, J. van. Baire 1 functions which are not countable unions of continuous functions / J. van Mill, R. Pol // Acta Math. Hungar. – 1995. – Vol. 66. – Pp. 289–300.

2. Jayne, J.E. First level Borel functions and isomorphisms / J.E. Jayne, C.A. Rogers // J. Math. pures et appl. –1982. – Vol. 61. – Pp. 177–205.

3. Solecki, S. Decomposing Borel sets and functions and the structure of Baire class 1 functions / S. Solecki // J. Amer. Math. Soc. – 1998. – Vol. 11. – Iss. 3. – Pp. 521–550.

4. Banakh, T. On scatteredly continuous maps between topological spaces / T. Banakh, B. Bokalo // Topol. Applic. – 2010. – Vol. 157. – Pp. 108–122.

К содержанию

УДК 2-42 + 378.035 + 378.034

ПОТЕНЦИАЛ РЕЛИГИИ В ЦЕННОСТНО-ОРИЕНТИРОВАННОМ ОБУЧЕНИИ

В.И. Осмоловский

В ценностно-ориентированном обучении опора на религию открывает потенциальные возможности использования идей религиозных мыслителей для повышения эффективности нравственного воспитания, а также преодоления односторонне материалистического представления о мире. Рассматриваются возможные пути реализации потенциала религии в ценностном ориентировании личности в процессе обучения.

Ключевые слова: нравственные ценности; вера и совесть; ценностно-ориентированное обучение.

Выводы рациональной науки не содержат в себе нравственного начала, а только рационально-логическое. Современному человеку, отмечает Б.В. Раушенбах, необходимо целостное мировоззрение, включающее не только научную картину мира, но и образное, чувственное восприятие его [11]. Рациональные знания и нравственные ценности всегда дополняли друг друга. Для верующего человека религиозное чувство есть дополнение к рациональным знаниям. Исследователи отмечают, что «человеческая психика требует объединения науки, искусства и религии в ценностно воспринимаемом образе» [10, с. 13].

История человеческого общества показывает, что задачу присвоения нравственных ценностей лучше всего решало религиозное воспитание, но при этом часто искажалась научная картина мира. Материалистическое представление об обучении и воспитании впадало в другую крайность – абсолютизировало рационально-логическое начало, истину, а нравственные ценности оставались невостребованными, не имели надежной опоры в душе ученика. Необходимость присвоения этих ценностей оставалась

для учеников абстрактным благим пожеланием, так как терялся личностный смысл. В свое время Н. Бердяев отмечал, что «смысл должен быть соизмерим с моей судьбой» [3, с. 552].

Религиозные философы и священники считают основным началом человеческой нравственности веру в Бога. «Бог вселяется в душу человека и становится в его совести незримым свидетелем его жизни, помыслов и дел. С ним, с Богом в совести, человек везде хорош и везде надежен» [7, с. 9]. Именно совесть обеспечивает прочность и незыблимость следования требованиям социальных норм, не нуждаясь ни в каких доказательствах, поскольку, по выражению З. Фрейда «она сама по себе несомненна» [13, с. 90]. Поскольку совесть лежит в основе оценки человеком нравственных норм и поступков, то трудно переоценить ее значение в ценностном ориентировании человека. Конечно, с педагогической точки зрения значительно легче ценностно ориентировать человека, верующего в Бога, в Добро и Справедливость. Вера – важное основание ценностного ориентирования не только религиозного человека, но и атеиста, поскольку и религия, и мораль предполагают веру и при этом мораль нуждается в прочной опоре. Здесь исключительно велика роль личности учителя, преподавателя, вообще воспитателя. Для перехода знаний о нравственных нормах в убеждение следовать им в жизни важны не только убедительность воспитательных воздействий, доказательность предъявляемых требований, но и вера воспитателя, передающаяся воспитанникам и его личный пример. Вера становится фундаментом совести как способности нравственного самоконтроля, соблюдения нравственных обязанностей, самооценки совершаемых поступков. Конечно, предполагается не слепая, а осознанная вера. Здесь намечается прямой выход на убежденность, подкрепляемую доказательной базой.

Вера и совесть – оценочные подсознательные состояния [8], которые закладываются еще в дошкольном возрасте, в семье. Однако в процессе обучения имеются средства их корректировки, что особенно важно для ценностного ориентирования. И.А. Ильин отмечал, что «формальная образованность вне веры, чести и совести создает не национальную культуру, а разврат пошлой цивилизации» [4, с. 143]. Союз школы и церкви в воспитании добра и миролюбия В.А. Караковский называл важным условием ценностного ориентирования личности [5]. Воспитательный потенциал сознательной веры и духовного совершенствования состоит в том, что человек сознательной веры доброжелателен и морально устойчив, он устремлен на доброе и вечное, на эмоциональную стойкость, активность и добродетельность [12].

При светском характере образования в многоконфессиональном государстве опора на религию означает изучение ее общечеловеческого содержания, использование ее ценностно-ориентирующего и эмоционально ок-

рашенного потенциала в нравственном воспитании. В качестве первого приближения к религиозному образованию в светской школе Ф.Н. Козырев рассматривает концепцию гуманитарного религиозного образования, ориентированного на общечеловеческие гуманистические ценности [6]. Духовные традиции православия и мусульманства стали фундаментом такого феномена, как российская духовная культура. Россия в целом является двухконфессиональным государством, – отмечает отец Дмитрий Алферов [1]. Для верующего человека необходимость присвоения нравственных ценностей очевидна, для неверующего доказательной базой такой необходимости служит совпадение эмоционально предъявляемых норм нравственности в основных мировых религиях, выдержавших многовековую проверку и ставших общепризнанными как для верующих, так и для атеистов. Поэтому религия должна изучаться в школах и вузах с точки зрения культуры, морали, истории, что и реализуется в настоящее время, а религиозные взгляды должны служить утверждению общегуманистических ценностей [14].

Опора на религию означает также попытку преодоления в процессе обучения односторонне материалистически предъявляемого учащимся представления об окружающем мире и человеке. По мнению академика В. Казначеева, современное понимание биологической и интеллектуальной сущности человека несостоятельно. Для его адекватного понимания необходим синтез материалистической и идеалистической концепций. Опора на религию открывает возможность использования идей религиозных мыслителей, например, идею Д. Андреева о воспитании человека облагороженного образа, характеризуемого единством умственной, эстетической, нравственной, религиозной и телесной составляющих [2].

Религия как исторический феномен, первооснова мировой культуры, должна изучаться в светских образовательных учреждениях, но не в религиозном, а в светском аспекте, так как многие понятия этики, философии, культуры произошли из религиозных представлений. Понятие духовности – одно из них, поэтому нужно согласиться с мнением Н.Д. Никандрова о том, что «опора на религию ускорит наше движение к духовному обществу, отсутствие такой опоры, попытка безрелигиозного воспитания замедлит его» [9, с. 43].

Уже в младшем школьном возрасте ученика можно знакомить с Библией, с нравственными ценностями, опираясь на впечатления. Помня о многонациональности России, нужно знакомить и со священными книгами других религий. Учащимся старших классов, а тем более студентам, под силу сравнение религиозных постулатов различных религий и получение вывода об общечеловеческом характере нравственных ценностей. Религия – это основа культуры любого народа, она оказывает духовное влияние

на экономику и политику, на всю общественную жизнь, на все формы общественного сознания. Здесь скрываются большие потенциальные возможности решения проблемы ценностного ориентирования. Однако необходимо критически оценивать религиозные представления, имеющие ортодоксальный характер. (Например, обесценивание земной жизни человека и его естественных стремлений или утверждений о падшей природе человека).

Для реализации потенциала религии в ценностном ориентировании личности в процессе обучения можно выделить следующие основные направления:

1. Использование советов религиозных мыслителей по борьбе с человеческими пороками. (Богослов Григорий Палама, например, советует начинать с изменения образа жизни).

2. Рассказы о высоких нравственных качествах деятелей науки, о которых есть упоминания в программе обучения. (Например, современники отмечали возвышенность души, справедливость, совестливость и милосердие Ж. Лагранжа).

3. Знакомство с притчами из Священного писания, не потерявшими актуальность в настоящее время. (Например, притча о блудном сыне).

4. Сравнительное изучение религиозных постулатов основных мировых религий и выявление общности нравственных требований. (Например, в Библии и в Коране).

5. Знакомство с религиозными исканиями известных философов и богословов. (Например, Н. Бердяев отмечал, что «христианство есть не только вера в Бога, но и вера в человека, в возможность раскрытия божественного в человеке» [3, с. 171]).

6. Использование педагогических идей религиозных мыслителей (игумен Филарет, С. Франк, Д. Андреев и другие).

7. Изучение истории религии и новых религиозных идей. (Например, идея о взращивании лучших качеств личности).

8. Сравнение основных положений религиозных учений с научными результатами. (Например, учение о сотворении мира из ничего и астрономическая теория Большого взрыва).

9. Применение в процессе обучения светского аналога религиозно-нравственной проповеди. (Например, нравственно-этические беседы о взаимопомощи, о честности, о любви и т.п.).

Аксиологический потенциал религии представляется высоким, но он специфичен, зависим от различных обстоятельств. Необходимо, избегая крайностей, использовать в ценностно-ориентированном обучении как религиозные, так и атеистические представления в рамках ценностных категорий Истины, Добра и Красоты.

Библиографический список

1. Алферов, Д. Дорога к храму / Д. Алферов // Челябинск за неделю. – 2002. – № 35.

2. Андреев, Д.Л. Роза мира / Д.Л.Андреев. – М.: Издательство Калашников-Комаров и К°, 1993. – 304 с.

3. Бердяев, Н.А. Самопознание: Сочинения / Н.А. Бердяев. – М.: Изд-во ЭКСИМО-Пресс, 1997. – 624 с.

4. Ильин, И.А. Наши задачи, Историческая судьба и будущее России / И.А. Ильин. – М.: РАРОГ, 1992. – Т. 2. – 198 с.

5. Караковский, В.А. Стать человеком / В.А. Караковский. – М.: «Новая школа», 1993. – 80 с.

6. Козырев, Ф.Н. Религиозное образование в светской школе: Монография / Ф.Н. Козырев. – СПб.: Апостольский город, 2005. – 565 с.

7. Кронштадский, И. Христианское воспитание детей / И. Кронштадский // Школа духовности. – 1999. – № 2. – С. 9.

8. Любутин, К.Н. Диалектика субъекта и объекта / К.Н. Любутин, Д.В. Пивоваров. – Екатеринбург: Изд-во УрГУ, 1993. – 412 с.

9. Никандров, Н.Д. Духовность – залог свободы человека / Н.Д. Никандров // Школа духовности. – 1998. – № 2. – С. 43.

10. Пугач, В.Е. Приобщение к основам религиозных культур в школе: подходы и проблемы / В.Е.Пугач // Педагогика. – 2015. – № 5. – С. 12–18.

11. Раушенбах, Б.В. На пути к целостному рационально-образному мировосприятию / Б.В. Раушенбах // О человеческом в человеке. – М.: Политиздат, 1991. – С. 30–39.

12. Рувинский, Л.И. Самовоспитание личности / Л.И. Рувинский. – М.: Мысль, 1984. – 140 с.

13. Фрейд, З. Тотем и табу: Сб. / З. Фрейд. – М.: Олимп, Изд-во АСТ-ЛТД, 1998. – 448 с.

14. Яблоков, И.Н. Религиоведение / И.Н. Яблоков. – М.: Гардарики, 2002. – 536 с.

К содержанию

УДК 519.237.8:612 + 378.037.1-057.875:519.237.8

КЛАСТЕРНЫЙ АНАЛИЗ МОРФОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ЗДОРОВЬЯ СПОРТСМЕНОК

А.Н. Пермина

В работе представлены результаты изучения некоторых морфофункциональных показателей здоровья спортсменок. Реализована статистическая модель классификации спортсменок на основе полученных экспериментальных данных

Ключевые слова: кластеризация, иерархический кластерный анализ, метод Уорда.

В настоящей работе исследовалось влияние основных антропометрических и физиологических показателей студентов, ранжированных в соответствии с особенностями состояния здоровья и двигательной активности на три группы (т.н. группы здоровья), на их физическую подготовленность. Изучение различных аспектов подобного влияния представляет определенный интерес с точки зрения оптимизации практики физического воспитания и повышения уровня здоровья студентов.

Для исследования были отобраны студенты университета, которые, в соответствии с результатами предварительного обследования, были разбиты на три специальные группы для прохождения физической подготовки.

В первую группу (16 чел.) отбирали практически здоровых индивидов, во вторую (15 чел.) – индивидов с незначительными отклонениями от нормы, в третью (15 чел.) – со значительными отклонениями в здоровье. Возраст испытуемых колебался в диапазоне от 18 до 21 года.

Каждая из групп занималась физической подготовкой по специально разработанным программам. Физическая нагрузка первой группы предполагала повышенную двигательную активность (два занятия с использованием фитнес-технологий на уроках физического воспитания, и три раза в неделю занятия различными видами спорта по интересам) с общим объемом 8–10 часов в неделю. Вторая группа занималась по обычной программе физической подготовки (2 раза в неделю) и, дополнительно – туризмом выходного дня. Суммарно – 8 часов в неделю. Участники третьей группы занимались по индивидуальным программам лечебной физической культуры два раза в неделю с ежедневными самостоятельными занятиями в те дни, когда уроков лечебной физической культуры не было.

Анализ двигательной активности испытуемых проводился на основе исследования следующих показателей: возраст (Age), рост (H) и вес (W) обследуемых, уровни систолического и диастолического давления (SAD, DAD), реакции частоты сердцебиений на ортовоздействие (Ort), индекс

Скибинской (Ind_Skib), 6 смешанных упоров, подтягиваний (6_s_u) плюс пресс (Pod_Press), показатели ручной динамометрии – правой (F_right) и левой (F_left).

Отметим, что по показателям частоты сердцебиений можно судить о нарушениях регуляции сердечно сосудистой системы. Индекс ручной динамометрии отражает специфику спортивных занятий студентов, индекс Скибинской – функциональные резервы дыхательной и сердечно-сосудистой систем человека.

В качестве тестового показателя физической подготовленности были использованы результаты испытуемых в беге на 100 м (Sprint_100) и кроссе на 500 и 1000 м (Cross).

Целью исследования было, в первую очередь, установление того, насколько обоснованным является отнесение того или иного испытуемого к той или иной группе физической подготовки.

Одним из способов решения этой задачи может служить разбиение всего пула испытуемых на однородные кластеры в соответствии с похожестью или непохожестью характеризующих их признаков. Такое разбиение дает возможность проводить структурный и смысловой анализ полученных кластеров, и в дальнейшем успешно прогнозировать спортивную результативность и выявлять индикаторы повышения успешности спортивной деятельности.

Для выполнения кластеризации был выбран метод Уорда (Ward's minimum variance method, 1963 [1], [2]), как метод, расширяющий пространство, т.е. склонный к образованию мелких, более «отчетливых» кластеров.

Первоначально, обозначим набор показателей как $\{\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_{14}\}$, группу индивидов, как $\{u_1, u_2, \ldots, u_{46}\}$. Таким образом, все полученные в результате эксперимента данные можно представить в виде матрицы-таблицы:

Таблица 1

Полученные в результате эксперимента данные

Показатель / Индивид	ξ_1	ξ_2	…	ξ_n
u_1	x_{11}	x_{12}	…	x_{1n}
u_2	x_{21}	x_{22}	…	x_{2n}
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
u_m	x_{m1}	x_{m2}	…	x_{mn}

Таким образом, x_{ij} – это значение *j*-ого показателя для *i*-ого индивида.

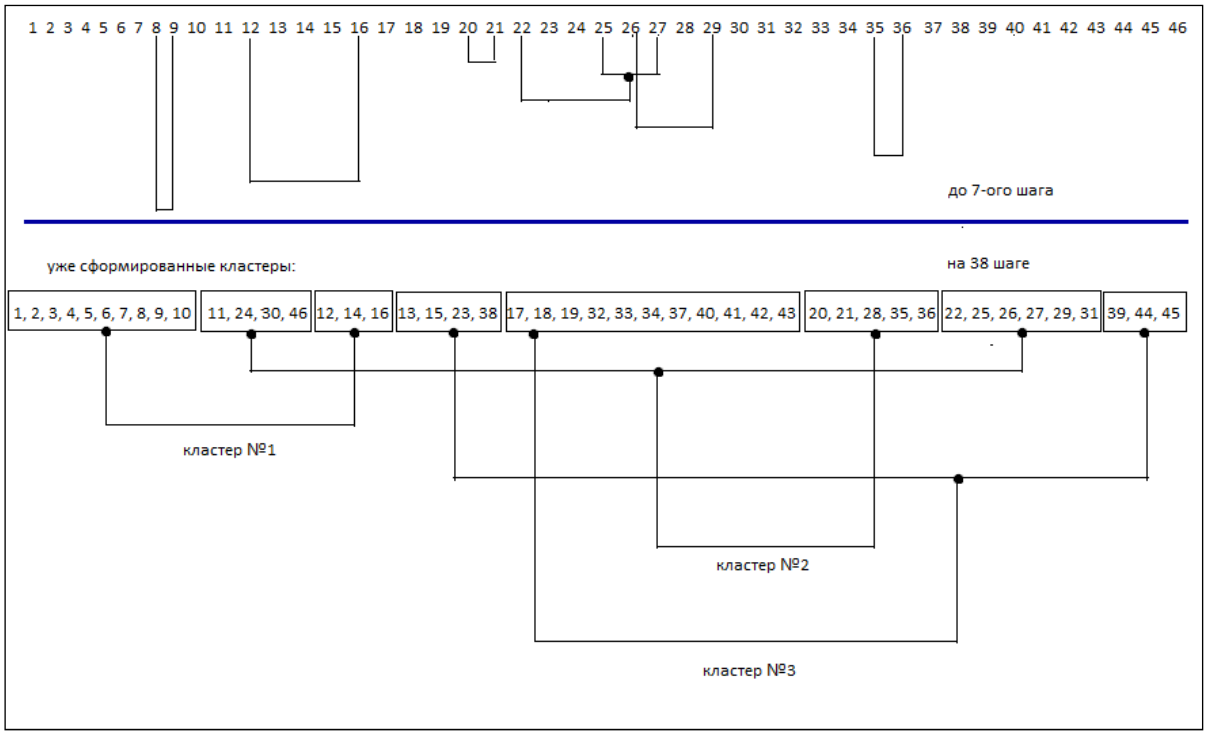
На первом шаге кластеризации каждый индивид объявляется отдельным одноэлементным кластером. На каждом последующем шаге объединяются такие два кластера, которые приводят к минимальному увеличению целевой

функции, т.е. внутригрупповой суммы квадратов (т.н. SS_E – the error sum of squares [3]), в наших обозначениях:

$$SS_E = \sum_{i=1}^{n}\left(\sum_{j=1}^{m} x_{ij}^2 - \frac{1}{m}\sum_{j=1}^{m}\left(x_{ij}\right)^2\right).$$

В конечном итоге все индивиды объединяются в один общий кластер. С целью определения стадии кластеризации, на которой произошло образование наиболее однородных, схожих по значениям показателей, кластеров, была построена и изучена дендрограмма, отображающая динамику процесса объединения кластеров.

Схематично дендрограмма объединения кластеров представлена на рисунке:



Дендрограмма процесса кластеризации

На рис. 1 видно, что на первом шаге в один кластер объединились индивиды № 20 и № 21, на втором шаге № 25 и № 27 и так далее. После синей черты показана ситуация уже на 38 шаге, когда образовались 8 кластеров. Далее процесс кластеризации развивается до 43 шага, на котором четко выделяются три кластера, каждый из которых включает в себя однородных, по включенным в анализ показателям, испытуемых.

Результаты кластерного анализа приведены в таблице 2.

Таблица 2

Кластерный анализ

Кластер / Группа	I кластер	II кластер	III кластер	Количество	% верной классификации
Группа 1	13	2	1	16	81,25 %
Группа 2	0	11	4	15	73,8 %
Группа 3	4	2	9	15	60,0 %
Итого	17	15	14	46	71,7 %

Проведенный сравнительный анализ принадлежности к группе здоровья продемонстрировал, что идентификация принадлежности к первой группе оказалась верной в 81,25 % случаев, ко второй – в 73,8 %, к третьей – не столь успешная – в 60,0 %. Общее количество правильно классифицированных индивидов – более 71 %.

Для сравнения результатов классификации, параллельно с кластеризацией был проведен дискриминантный анализ экспериментальных данных. В рассматриваемой ситуации он оказался более эффективным, как показывает таблица 3.

Таблица 3

Дискриминантный анализ

Кластер / Группа	I кластер	II кластер	III кластер	Количество	% верной классификации
Группа 1	16	0	0	16	100,00 %
Группа 2	0	15	0	15	100,0 %
Группа 3	2	1	12	15	80,0 %
Итого	18	16	12	46	93,48 %

Таблицы 2 и 3 свидетельствуют, что результаты предварительного медицинского обследования, на основании которого комплектовались группы здоровья, хорошо согласуются с полученными классификационными результатами.

Библиографический список

1. Ким, Дж.-О. Факторный, дискриминантный и кластерный / Дж.-О. Ким, Ч.У. Мьюллер, У.Р. Клекка и др. – М.: Финансы и статистика, 1989. – С. 141–176.

2. Gabor J. Szekely. Hierarchical clustering via joint between-within distances: Extending Ward's minimum variance method / G.J. Szekely, M.L. Rizzo // Journal of classification. – 2005. – № 22. – Pp. 151–183.

3. Joe H. Ward, Jr. Hierarchical grouping to optimize an objective function / J.H. Ward Jr. // Journal of the American Statistical Association. – 1963 – № 58. – Pp. 235–240.

К содержанию

УДК 532.5 + 536:51

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕУСТОЙЧИВЫХ РЕЖИМОВ ТЕЧЕНИЯ ЖИДКОЙ ПЛЕНКИ В ТЕПЛО-МАССООБМЕННЫХ АППАРАТАХ

Л.А. Прокудина

Представлена математическая модель состояния свободной поверхности жидкой пленки в тепло-массообменных процессах конденсации и испарения – нелинейное дифференциальное уравнение в частных производных четвертого порядка. Определены области неустойчивости жидкой пленки при конденсации и испарении. Используя метод конечных разностей, численно исследовано отклонение свободной поверхности вертикальной жидкой пленки в условиях тепло- и массообмена.

Ключевые слова: жидкая пленка; испарение; конденсация; неустойчивость.

Введение. Под течением жидкой пленки понимается ее течение под действием силы тяжести, например, вдоль твердой стенки, когда наружная поверхность пленки свободна. Технологические процессы, связанные с переносом тепла и массы через поверхность раздела, широко распространены в химической, нефтехимической, энергетической, металлургической и других отраслях промышленности [1–3]. Малая толщина пленки и большая поверхность раздела газ-жидкость позволяют ускорить диффузионные, тепловые, химические процессы. Поскольку течение жидких пленок реализуется в разнообразных тепло- и массообменных пленочных аппаратах, примерами могут служить пленочные реакторы для проведения технологических процессов, пленочные теплообменники, испарители и др., то результаты исследований имеют не только теоретическое, но и практическое значение. Исследование тепло и массообменных процессов, влияние на их интенсивность разнообразных физико-химических факторов дает возможность повышения эффективности тепломассообменной аппаратуры.

Математическая модель состояния свободной поверхности пленки. Рассмотрим течение тонкого слоя вязкой несжимаемой жидкости (жидкой пленки) под действием силы тяжести по твердой наклонной плоскости. Введем прямоугольную систему координат *OXYZ*, плоскость *OXZ* связана с поверхностью, по которой движется пленка, ось *OX* направлена по течению пленки, ось *OY* – по нормали в пленку жидкости. Течение жидкой пленки рассматривается в тепломассообменных процессах (испарение и конденсация). Нелинейное дифференциальное уравнение в частных производных для отклонения свободной поверхности пленки $\psi(x,t)$ является её математической моделью и имеет вид:

$$\left(\frac{1}{\mathrm{Re}\,\mathrm{Pr}\,Ku}-\frac{1}{\mathrm{Re}\,\mathrm{Pr}\,Ku}\psi\right)+\left(a_7\frac{\partial}{\partial x}+a_{13}\right)\frac{\partial\psi}{\partial t}+a_1\frac{\partial^4\psi}{\partial x^4}+a_4\frac{\partial^3\psi}{\partial x^3}+a_6\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+$$

$$+a_{11}\frac{\partial\psi}{\partial x}+a_{14}\psi\frac{\partial\psi}{\partial x}+a_{16}\psi\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+a_{17}\psi\frac{\partial^2\psi}{\partial x\partial t}+a_{21}\frac{\partial\psi}{\partial x}\frac{\partial\psi}{\partial t}+a_{22}\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)^2+$$

$$+a_{26}\frac{\partial\psi}{\partial x}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+a_{28}\psi\frac{\partial^3\psi}{\partial x^3}+a_{30}\frac{\partial\psi}{\partial x}\frac{\partial^3\psi}{\partial x^3}+a_{34}\psi\frac{\partial^4\psi}{\partial x^4}+$$

$$+a_{37}\psi^2\frac{\partial\psi}{\partial x}+a_{39}\psi^2\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+a_{40}\psi^2\frac{\partial^2\psi}{\partial x\partial t}+a_{44}\psi\frac{\partial\psi}{\partial x}\frac{\partial\psi}{\partial t}+a_{45}\psi\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)^2+$$

$$+a_{49}\psi\frac{\partial\psi}{\partial x}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+a_{51}\psi\frac{\partial\psi}{\partial x}\frac{\partial^3\psi}{\partial x^3}+a_{55}\psi^2\frac{\partial^4\psi}{\partial x^4}+a_{58}\psi^2\frac{\partial^3\psi}{\partial x^3}=0. \qquad (1)$$

Нумерация коэффициентов в (1) соответствует более полному его виду в статье [4].

Коэффициенты уравнения (1):

$$a_1=-\frac{\mathrm{Re}\,\sigma}{3},\ a_2=2a_1,\ a_3=a_1,\ a_4=-\frac{\mathrm{Re}^2F_xN}{2},\ a_5=-\frac{\mathrm{Re}^2F_zN}{2},\ a_6=a_6^*+a_6^1,$$

$$a_6^*=-\frac{\mathrm{Re}\,F_y}{3}-\frac{\mathrm{Re}\,M}{2}+\frac{3}{40}\mathrm{Re}^3F_x\left(\tau_x+F_x\right),\ a_6^1=\frac{2}{3}\mathrm{Re}\cdot\mathrm{sign}\,\Delta T\frac{\frac{\rho_1}{\rho_2}-1}{\left(\mathrm{Re}\cdot\mathrm{Pr}\cdot\mathrm{Ku}\right)^2},$$

$$a_7=\frac{5}{24}\mathrm{Re}^2F_x,\ \ a_{10}=a_{10}^*+a_{10}^1,\ a_{10}^*=-\frac{\mathrm{Re}\,F_y}{3}-\frac{\mathrm{Re}\,M}{2},$$

$$a_{10}^1=\frac{2}{3}\mathrm{Re}\cdot\mathrm{sign}\,\Delta T\frac{\frac{\rho_1}{\rho_2}-1}{\left(\mathrm{Re}\cdot\mathrm{Pr}\cdot\mathrm{Ku}\right)^2},\ a_{11}=-\mathrm{Re}\,F_x-\mathrm{Re}\,\tau_x,$$

$$a_{13}=-1,\ a_{14}=-2\mathrm{Re}\,F_x-\mathrm{Re}\,\tau_x,$$

$$a_{16}=-\mathrm{Re}\,F_y-\mathrm{Re}\,M+\frac{3}{8}\mathrm{Re}^3F_x\tau_x+\frac{9}{20}\mathrm{Re}^3F_x^2,\ a_{17}=\frac{5}{6}\mathrm{Re}^2F_x,\ \ a_{21}=a_{17},$$

$$a_{22}=-\mathrm{Re}\,F_y-\mathrm{Re}\,M,$$

$$a_{26}=-\frac{1}{2}\mathrm{Re}^2F_xN,\ \ a_{28}=3a_{26},\ a_{30}=-\mathrm{Re}\,\sigma,\ \ a_{34}=-\mathrm{Re}\,\sigma,\ \ a_{37}=-\mathrm{Re}\,F_x,$$

$$a_{39}=-\mathrm{Re}\,F_y-\frac{\mathrm{Re}\,M}{2}+\frac{3}{4}\mathrm{Re}^3F_x\tau_x+\frac{9}{8}\mathrm{Re}^3F_x^2,\ a_{40}=\frac{5}{4}\mathrm{Re}^2F_x,$$

$$a_{44}=2a_{40},\ a_{45}=-2\mathrm{Re}\,F_y-\mathrm{Re}\,M+\frac{3}{2}\mathrm{Re}^3F_x\tau_x+\frac{9}{4}\mathrm{Re}^3F_x^2,\ a_{49}=-\mathrm{Re}^2F_xN,$$

$$a_{51} = -2\,\mathrm{Re}\,\sigma,\ a_{55} = \frac{1}{2}a_{51},\ \ a_{58} = -\frac{3}{2}\mathrm{Re}^2 F_x N,$$

где безразмерные величины и параметры: $t-$ время; $x-$ переменная; $\mathrm{Re}-$ число Рейнольдса; F_x, F_y- проекции числа Фруда на соответствующие оси координат; $N-$ параметр поверхностной вязкости; $\overline{\tau}_x-$ касательное напряжение; $M-$ параметр Марангони; $\mathrm{Pr}-$ число Прандтля; $\mathrm{Ku}-$ число фазового перехода; $\sigma-$ параметр поверхностного натяжения. Знак $\mathrm{sign}\,\Delta T = 1$ соответствует процессу конденсации, а $\mathrm{sign}\,\Delta T = -1-$ испарения.

Вычислительные эксперименты. Нелинейное дифференциальное уравнение в частных производных (1) решалось методом конечных разностей. Отклонение свободной поверхности жидкой пленки для момента времени t_{j+1} запишется в виде:

$$\psi_{i,j+1} = \psi_{i,j} + \Delta t\left(a_{11}\frac{\psi_{i+1,j} - \psi_{i-1,j}}{2\Delta x} + a_6\frac{\psi_{i+1,j} - 2\psi_{i,j} + \psi_{i-1,j}}{(\Delta x)^2} + \right.$$

$$+a_4\frac{\psi_{i+2,j} - 2\psi_{i+1,j} + 2\psi_{i-1,j} - \psi_{i-2,j}}{4(\Delta x)^3} + a_1\frac{\psi_{i+2,j} - 4\psi_{i+1,j} + 6\psi_{i-1,j} + \psi_{i-2,j}}{(\Delta x)^4} +$$

$$+a_{14}\psi\frac{\psi_{i+1,j} - \psi_{i-1,j}}{2\Delta x} + a_{16}\psi\frac{\psi_{i+1,j} - 2\psi_{i,j} + \psi_{i-1,j}}{(\Delta x)^2} + a_{22}\left(\frac{\psi_{i+1,j} - \psi_{i-1,j}}{2\Delta x}\right)^2 +$$

$$\left. +a_{26}\frac{\psi_{i+1,j} - \psi_{i-1,j}}{2\Delta x}\cdot\frac{\psi_{i+1,j} - 2\psi_{i,j} + \psi_{i-1,j}}{(\Delta x)^2} + a_{45}\psi\left(\frac{\psi_{i+1,j} - \psi_{i-1,j}}{2\Delta x}\right)^2\right), \qquad (2)$$

где индекс i – шаг по пространственной координате, а индекс j – по времени.

Вычислительные эксперименты проведены для вертикальной пленки воды в диапазоне чисел Рейнольдса $1 \le \mathrm{Re} \le 20$ в процессах конденсации и испарения. В этих процессах скорость тепло- и массопереноса в разных точках свободной поверхности жидкой пленки различна, что приводит к неоднородности ее поверхностного натяжения и появлению градиентов поверхностного натяжения. Под влиянием температурных градиентов (параметр $M > 0$) высока скорость роста возмущений, что приводит к расширению области неустойчивости. На рис. 1 показано изменение во времени положения свободной поверхности жидкой пленки под действием термокапиллярных сил.

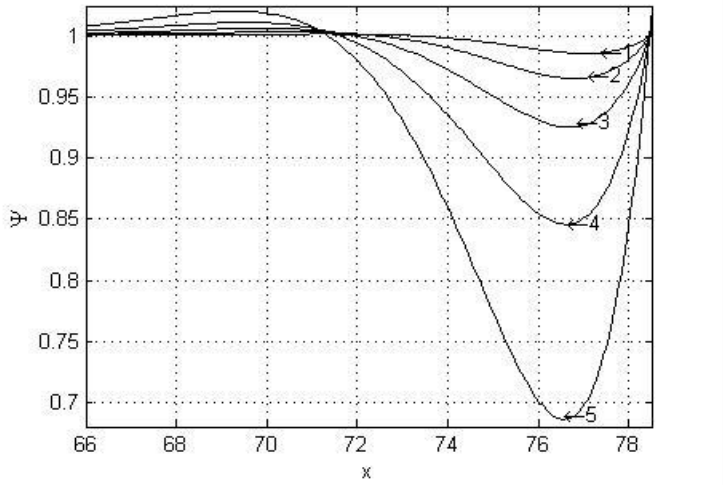


Рис. 1. Состояние свободной поверхности
вертикальной жидкой пленки
для Re=10, M=1: 1 – t=0; 2 – t=0,0125;
3 – t=0,025; 4 – t=0,0375; 5 – t=0,05

Жидкая пленка в процессе испарения более неустойчива по сравнению с процессом конденсации. В процессе испарения происходит расширение области неустойчивости жидкой пленки, как по диапазону чисел Рейнольдса, так и по диапазону волновых чисел. Например, для вертикальной пленки воды область неустойчивости при конденсации соответствует диапазону $7 \le \mathrm{Re}$, а при испарении – $5 \le \mathrm{Re}$ (рис. 2).

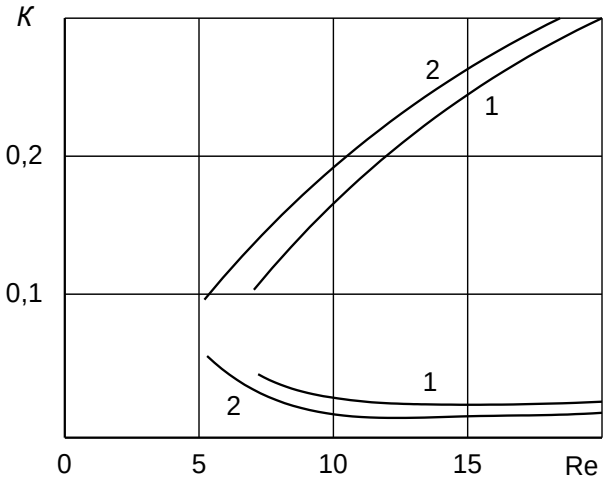


Рис. 2. Положение кривых нейтральной устойчивости в процессах:
1 – конденсации, 2 – испарения

Наличие нерастворимых поверхностно-активных веществ (жиры, масла) на свободной поверхности жидкой пленки качественным образом влияют на неустойчивость жидкой пленки (рис. 3) и состояние её свобод-

ной поверхности. Особенно это влияние ощутимо при малых числах Рейнольдса, когда поверхностная вязкость (параметр N) вызывает изменение капиллярных сил.

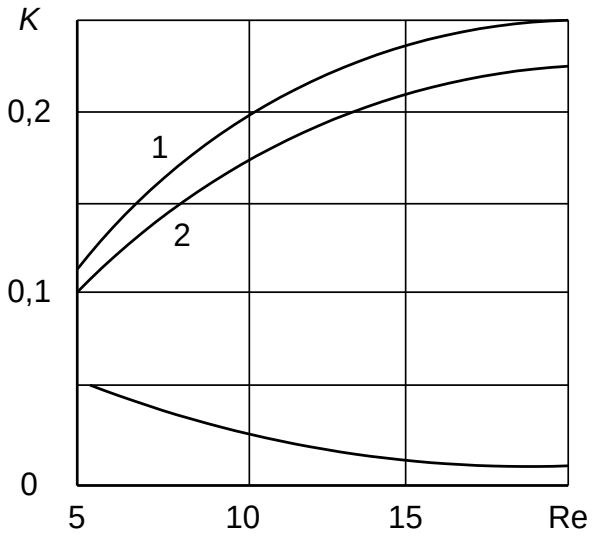


Рис. 3. Кривые нейтральной устойчивости при испарении: 1 – N=0, 2 – N=1

Математическое моделирование неустойчивых режимов течения жидких пленок позволяет исследовать влияние различных физико-химических параметров, представленных в коэффициентах математической модели (1) на течение жидкой пленки, а также предотвратить аварийные ситуации при работе тепломассообменных аппаратов.

Библиографический список

1. Холпанов, Л.П. Гидродинамика и тепломассообмен с поверхностью раздела / Л.П. Холпанов, В.Я Шкадов. – М.: Наука, 1990. – 271 с.

2. Олевский, В.М. Пленочная тепло- и массообменная аппаратура / В.М. Олевский, В.Р. Ручинский, А.М. Кашников, В.И. Чернышев. – М.: Химия, 1998. – 207 с.

3. Гагонин, И.И. Теплообмен при пленочной конденсации пленочном кипении в элементах оборудования АЭС / И.И. Гагонин, И.А. Шемагин. – М.: Энергоатомиздат, 1993. – 208 с.

4. Prokudina, L.A. 2014 Influence of Surface Tension inhomogeneity on the Wave Flow of a liquid Film / L.A. Prokudina // J. Eng. Phys. and Thermophys. – 2014. – V. 87. – N 1. – Pp. 165–173. DOI: 10.1007/s10891-014-0996-2.

К содержанию

УДК 519.7

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ГАРАНТИРОВАННОГО АЛГОРИТМА ПРИ НАХОЖДЕНИИ ТОЧЕЧНОЙ ОЦЕНКИ ПАРАМЕТРА ХАОТИЧЕСКОГО ОТОБРАЖЕНИЯ МЕТОДОМ МНОЖЕСТВЕННОЙ СТРЕЛЬБЫ

А.С. Шелудько, В.И. Ширяев

Рассматривается применение метода множественной стрельбы (метода Бока) для решения задачи оценивания параметра одномерного хаотического отображения по зашумленным измерениям. Для задания ограничений на переменные целевой функции (параметр отображения и узловые точки) предлагается использовать информационные множества (множественные оценки), полученные в результате предварительной обработки измерений с помощью алгоритма гарантированного оценивания.

Ключевые слова: хаотическое отображение, задача идентификации, многоэкстремальная целевая функция, метод множественной стрельбы, гарантированное оценивание, информационное множество.

Рассматривается задача оценивания параметра λ одномерного хаотического отображения [1]:

$$x_k = f\left(x_{k-1}, \lambda\right), \tag{1}$$

по зашумленным измерениям:

$$y_k = x_k + v_k,\ k = 1, 2, ..., N, \tag{2}$$

где v_k – ошибки измерений. Применение метода наименьших квадратов [2–4] предполагает решение задачи минимизации многоэкстремальной целевой функции:

$$F\left(x_0, \lambda\right) = \sum_{k=1}^{N} \left(y_k - f^{(k)}\left(x_0, \lambda\right)\right)^2, \tag{3}$$

что приводит к необходимости использования алгоритмов глобальной оптимизации [5, 6]. Для поиска глобального экстремума также может применяться метод множественной стрельбы (метод Бока) [7–9]. Для этого целевая функция (3) записывается в виде:

$$F\left(x_{k_0}, x_{k_1}, ..., x_{k_m}, \lambda\right) = \sum_{i=0}^{m} \sum_{k=k_i+1}^{k_{i+1}} \left(y_k - f^{(k-k_i)}\left(x_{k_i}, \lambda\right)\right)^2, \tag{4}$$

где x_{k_i} – узловые точки: $0 = k_0 < k_1 < ... < k_m < k_{m+1} = N$. Задача минимизации целевой функции (4) решается при ограничениях в виде равенств:

$$x_{k_{i+1}} = f^{(k_{i+1}-k_i)}\left(x_{k_i}, \lambda\right),\ i = 0,1,...,m-1. \qquad (5)$$

Наряду с условиями (5) для переменных $x_{k_0}, x_{k_1}, ..., x_{k_m}, \lambda$ целевой функции (4) задаются ограничения, определяющие множество поиска (множество возможных значений) каждой из переменных. Например, если отображение (1) задано на единичном интервале, то $0 \le x_{k_i} \le 1,\ i = 0,1,...,m$. Множество поиска для параметра λ определяется значениями, при которых отображение (1) является хаотическим.

В данной работе рассматривается применение гарантированного алгоритма [10, 11] для предварительной обработки измерений (2) с целью задания ограничений на переменные целевой функции (4). Гарантированное оценивание [12–14] предполагает рекуррентное нахождение информационных множеств (множественных оценок) в виде интервалов $X_k = \left[\ \underline{x}_k ; \overline{x}_k\ \right]$, $\Lambda_k = \left[\ \underline{\lambda}_k ; \overline{\lambda}_k\ \right]$, которые содержат истинные значения переменой состояния x_k и параметра λ соответственно: $x_k \in X_k$, $\lambda \in \Lambda_k$. Априорная информация об ошибках v_k при этом представляется только в виде множеств возможных значений $V_k = \left[\ \underline{v}_k ; \overline{v}_k\ \right]$: $v_k \in V_k$. По аналогии с рекуррентными процедурами фильтрации гарантированный алгоритм может быть реализован в прямом и обратном времени (далее верхние индексы «+» и «–» будут обозначать прямое и обратное время соответственно).

Алгоритм гарантированного оценивания в прямом времени

Пусть для начального момента времени $k = 0$ заданы априорные множества X_0^+, Λ_0^+: $x_0 \in X_0^+$, $\lambda \in \Lambda_0^+$. Для $k = 1,2,...,N$ информационные множества X_k^+, Λ_k^+ определяются исходя из множеств X_{k-1}^+, Λ_{k-1}^+, найденных на предыдущем временном шаге, текущего измерения y_k и множественной оценки V_k для ошибки v_k в соответствии со следующими шагами алгоритма.

Шаг 1. Построение множества прогнозных значений переменной состояния:

$$X_{k/k-1} = \left\{ x \mid x = f\left(t, \lambda\right),\ t \in X_{k-1}^+,\ \lambda \in \Lambda_{k-1}^+ \right\}. \qquad (6)$$

Шаг 2. Построение множества значений переменной состояния, совместимых с измерением:

$$Y_k = \left\{ x \mid x = y_k - v,\ v \in V_k \right\}. \qquad (7)$$

Шаг 3. Построение информационного множества для переменной состояния:

$$X_k^+ = X_{k/k-1} \cap Y_k . \tag{8}$$

Шаг 4. Уточнение информационного множества для параметра:

$$\Lambda_k^+ = \left\{ \lambda \in \Lambda_{k-1}^+ \mid S\left(X_{k-1}^+, \lambda\right) \cap X_k^+ \neq \varnothing \right\}, \tag{9}$$

$$S\left(X_{k-1}^+, \lambda\right) = \left\{ x \mid x = f\left(t, \lambda\right), t \in X_{k-1}^+ \right\}.$$

Алгоритм гарантированного оценивания в обратном времени

Для конечного момента времени $k = N$ положим $\Lambda_N^- = \Lambda_N^+$, $X_N^- = X_N^+$. Для $k = N, N-1, ..., 1$ выполняются следующие шаги алгоритма.

Шаг 1. Уточнение информационного множества для переменной состояния:

$$X_{k-1}^- = \left\{ x \in X_{k-1}^+ \mid S\left(x, \Lambda_k^-\right) \cap X_k^- \neq \varnothing \right\}, \tag{10}$$

$$S\left(x, \Lambda_k^-\right) = \left\{ t \mid t = f\left(x, \lambda\right), \lambda \in \Lambda_k^- \right\}.$$

Шаг 2. Уточнение информационного множества для параметра:

$$\Lambda_{k-1}^- = \left\{ \lambda \in \Lambda_k^- \mid S\left(X_{k-1}^-, \lambda\right) \cap X_k^- \neq \varnothing \right\}, \tag{11}$$

$$S\left(X_{k-1}^-, \lambda\right) = \left\{ x \mid x = f\left(t, \lambda\right), t \in X_{k-1}^- \right\}.$$

При реализации гарантированного алгоритма для конкретного отображения (1) необходимо учитывать, что информационные множества задаются в виде непрерывных интервалов, так как неоднозначность обратного отображения:

$$x_{k-1} = f^{-1}\left(x_k, \lambda\right),$$

строго говоря, подразумевает возможность получения несвязанных множеств.

Найденные с помощью гарантированного алгоритма (6)–(11) информационные множества можно использовать для задания ограничений на переменные $x_{k_0}, x_{k_1}, ..., x_{k_m}, \lambda$ целевой функции (4):

$$\lambda \in \Lambda_0^- ,\ x_{k_i} \in X_{k_i}^- ,\ i = 0,1,...,m \quad \Leftrightarrow \quad \begin{cases} \underline{\lambda}_0^- \le \lambda \le \overline{\lambda}_0^-, \\ \underline{x}_{k_i}^- \le x_{k_i} \le \overline{x}_{k_i}^- ,\ i = 0,1,...,m. \end{cases} \tag{12}$$

В результате это позволяет уменьшить число локальных экстремумов целевой функции (4) и сократить время вычислений при применении алгоритмов глобальной оптимизации [5, 6].

Рассмотрим квадратичное отображение:

$$x_k = f\left(x_{k-1}, \lambda\right) = \lambda x_{k-1}\left(1 - x_{k-1}\right), \qquad (13)$$

которое является хаотическим при $x_0 \in (0;1)$ и $\lambda \in (3,569945... ; 4]$ (за исключением значений параметра λ, которые соответствуют циклам отображения) [1]. На рис. 1 показана реализация x_k, $k = 1,2,...,N$ квадратичного отображения (13) при $\lambda = 3,8$ и $x_0 = 0,3$. Длина реализации $N = 30$. Ошибки измерений v_k (рис. 2) задаются в виде реализации белого гауссовского шума с нулевым математическим ожиданием и среднеквадратическим отклонением $\sigma_v = 0,05$ (в качестве генератора случайных чисел используется функция *randn* в *Matlab*). В рассматриваемом примере отношение сигнал/шум:

$$\text{С/Ш} = 20 \lg \frac{\sigma_x}{\sigma_v} \approx 14,1 \text{ дБ},$$

где $\sigma_x = 0,252$ – выборочное среднеквадратическое отклонение.

Пусть априорные информационные множества $\Lambda_0^+ = [3,57 ; 4]$, $X_0^+ = [0 ; 0,5]$. Множественные оценки V_k для ошибок v_k являются постоянным на всем интервале: $V_k = [-0,1 ; 0,1]$.

В результате предварительной обработки измерений (2) с помощью гарантированного алгоритма в прямом и обратном времени (рис. 3 и рис. 4) множественная оценка параметра $\Lambda_0^- = [3,7747 ; 3,9425]$.

Пусть при применении метода множественной стрельбы узловые точки выбираются в моменты времени $k_0 = 0$, $k_1 = 10$, $k_2 = 20$. В табл. 1 приведены соответствующие информационные множества для переменной состояния x_k. Полученные множественные оценки Λ_0^-, X_0^-, X_{10}^-, X_{20}^- используются для задания ограничений (12) на переменные λ, x_0, x_{10}, x_{20}. С помощью метода множественной стрельбы найдена точечная оценка параметра $\hat{\lambda} = 3,799656$.

В данной работе было рассмотрено использование результатов гарантированного алгоритма при нахождении точечной оценки параметра хаотического отображения методом множественной стрельбы. Если задача оценивания решается в реальном времени с помощью алгоритмов фильтрации (например, модификаций фильтра Калмана для нелинейных систем [8, 15]), то информационные множества могут быть использованы для проверки и уточнения результатов (оценки и доверительного множества) стохастического алгоритма.

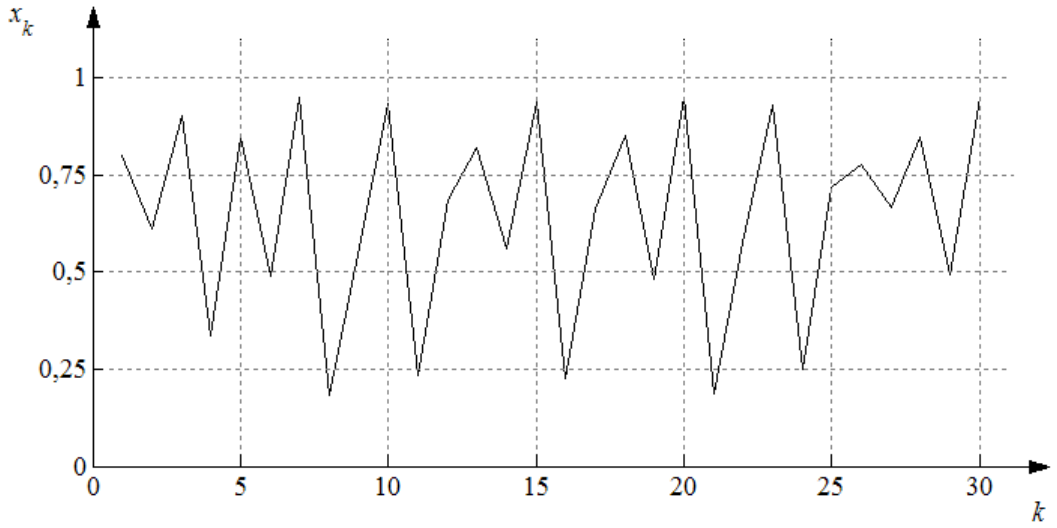


Рис. 1. Реализация квадратичного отображения

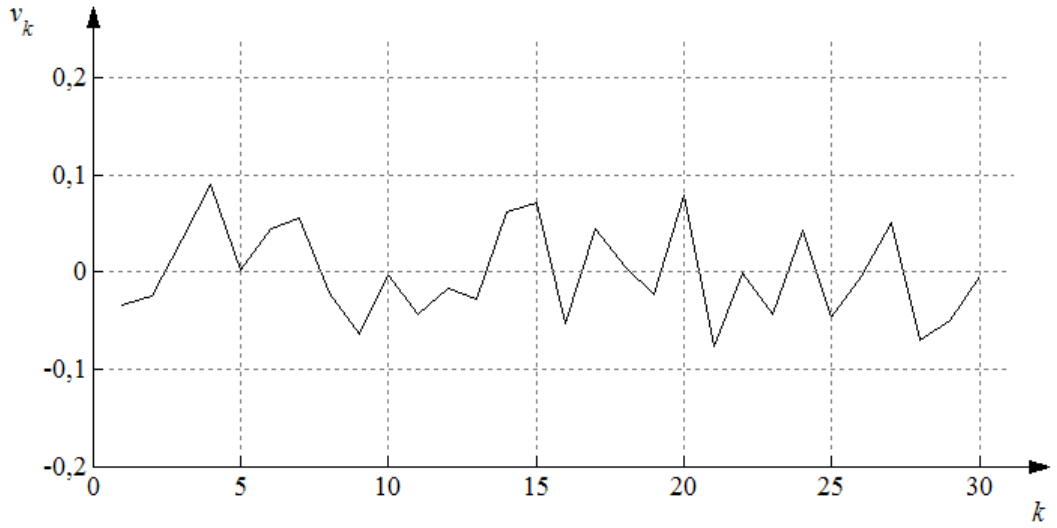


Рис. 2. Ошибки измерений

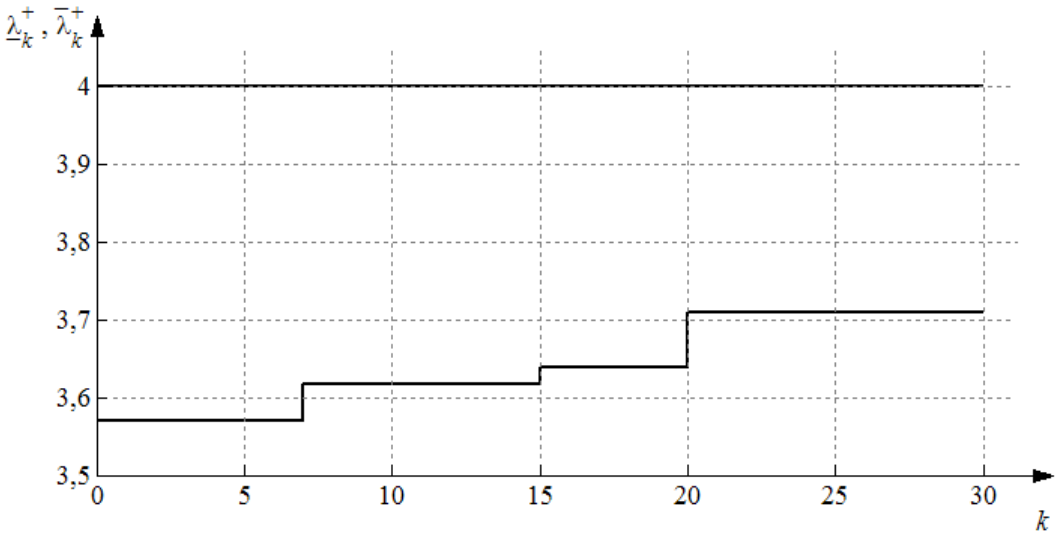


Рис. 3. Уточнение множественной оценки параметра в прямом времени

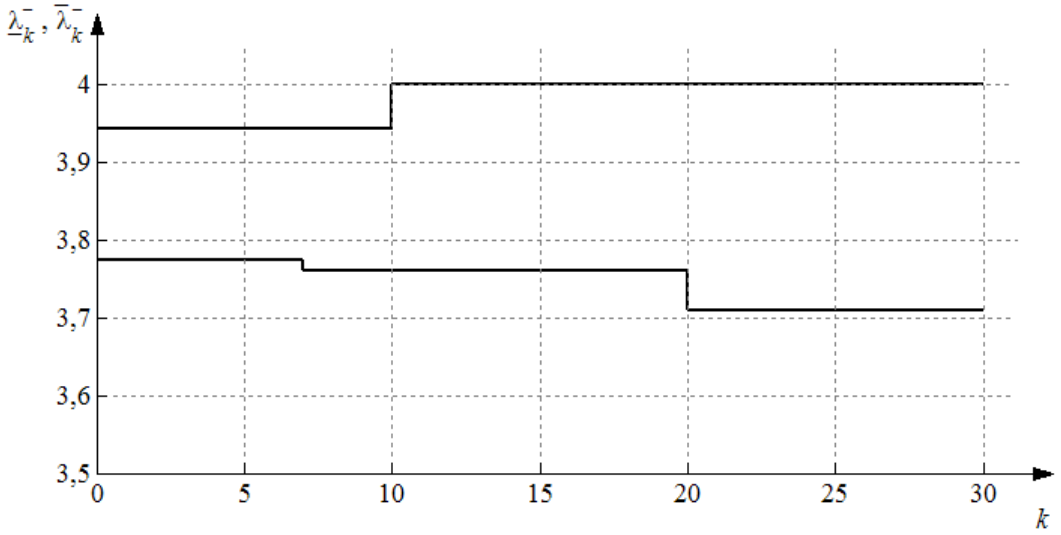


Рис. 4. Уточнение множественной оценки параметра в обратном времени

Таблица

Оценки для узловых точек

k	Информационное множество X_k^+	Информационное множество X_k^-	Истинное значение x_k	Оценка $\hat{x}_k$
0	$[0\ ;\ 0,5]$	$[0,2699\ ;\ 0,3150]$	0,300000	0,300731
10	$[0,8672\ ;\ 1]$	$[0,9238\ ;\ 0,9451]$	0,933609	0,933603
20	$[0,9272\ ;\ 1]$	$[0,9400\ ;\ 0,9644]$	0,948462	0,948490

Библиографический список

1. Лоскутов, А.Ю. Основы теории сложных систем / А.Ю. Лоскутов, А.С. Михайлов. – М.-Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2007. – 620 с.

2. Aguirre, L.A., Modeling nonlinear dynamics and chaos: a review / L.A. Aguirre, C. Letellier // Mathematical Problems in Engineering. – 2009. – Article ID 238960.

3. Nakamura, T. Improved parameter estimation from noisy time series for nonlinear dynamical systems / T. Nakamura, Y. Hirata, K. Judd et al. // International Journal of Bifurcation and Chaos. – 2007. – Vol. 17. – Pp. 1741–1752.

4. Безручко, Б.П. Современные проблемы моделирования по временным рядам / Б.П. Безручко, Д.А. Смирнов // Известия Саратовского университета. Серия «Физика». – 2006. – Т. 6, № 1–2. – С. 3–27.

5. Jiang, Y. Parameter identification of chaotic systems by a novel dual particle swarm optimization / Y. Jiang, F.C.M. Lau, S. Wang, C.K. Tse // International Journal of Bifurcation and Chaos. – 2016. – Vol. 26, № 2.

6. Peng, H. Parameter estimation of dynamical systems via a chaotic ant swarm / H. Peng, L. Li, Y. Yang, F. Liu // Physical Review E. – 2010. – Vol. 81, № 1. – Article ID 016207.

7. Baake, E. Fitting ordinary differential equations to chaotic data / E. Baake, M. Baake, H.G. Bock, K.M. Briggs // Physical Review A. – 1992. – Vol. 45, № 8. – Pp. 5524–5529.

8. Voss, H.U. Nonlinear dynamical system identification from uncertain and indirect measurements / H.U. Voss, J. Timmer, J. Kurths // International Journal of Bifurcation and Chaos. – 2004. – Vol. 14, № 6. – Pp. 1905–1933.

9. Bezruchko, B.P. Identification of chaotic systems with hidden variables (modified Bock's algorithm) / B.P. Bezruchko, D.A. Smirnov, I.V. Sysoev // Chaos, Solitons & Fractals. – 2006. – Vol. 29, № 1. – Pp. 82–90.

10. Шелудько, А.С. Алгоритм минимаксной фильтрации для одномерного хаотического процесса / А.С. Шелудько, В.И. Ширяев // Мехатроника, автоматизация, управление. – 2014. – № 5. – С. 8–12.

11. Шелудько, А.С. Алгоритм гарантированного оценивания параметра одномерного хаотического отображения / А.С. Шелудько, В.И. Ширяев // Информационные технологии. – 2015. – Т. 21, № 1. – С. 30–34.

12. Куржанский, А.Б. Задача идентификации – теория гарантированных оценок / А.Б. Куржанский // Автоматика и телемеханика. – 1991. – № 4. – С. 3–26.

13. Jaulin L., Set inversion via interval analysis for nonlinear bounded-error estimation / L. Jaulin, E. Walter // Automatica. – 1993. – Vol. 29, № 4. – Pp. 1053–1064.

14. Жолен, Л. Прикладной интервальный анализ / Л. Жолен, М. Кифер, О. Дидри, Э. Вальтер. – М.-Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2005. – 468 с.

15. Haykin, S. Kalman filtering and neural networks / S. Haykin. – New York: Wiley, 2001. – 284 p.

К содержанию

УДК 519.1

К ВЫВОДУ ОБОБЩЁННОЙ ФОРМУЛЫ ВКЛЮЧЕНИЯ – ИСКЛЮЧЕНИЯ

А.Ю. Эвнин

Приводится короткий способ доказательства обобщённой формулы включения – исключения на основе леммы о равенстве числа подмножеств чётной и нечётной мощности конечного множества. Рассматриваются нетривиальные применения этой леммы к выводу формулы Эйлера – Пуанкаре для простого многогранника и к выводу формулы Райзера вычисления перманента квадратной матрицы.

Ключевые слова: обобщённая формула включения – исключения; формула Эйлера – Пуанкаре; перманент квадратной матрицы; формула Райзера.

В популярных руководствах по комбинаторике [1-3] формулу включения – исключения доказывают методом математической индукции. В монографии [4] она доказывается с помощью обращения Мёбиуса, а в учебнике [5] – с применением свойств биномиальных коэффициентов.

Между тем, существует короткий способ вывода указанной формулы. В основе его лежит следующее простое, но полезное утверждение.

Лемма 1. *В непустом конечном множестве подмножеств чётной и нечётной мощности поровну. Среди непустых подмножеств количество подмножеств нечётной мощности на единицу больше, чем количество подмножеств чётной мощности.*

Доказательство. Пусть A – непустое конечное множество. Зафиксируем некоторый его элемент x. Все подмножества множества A разбиваются на пары вида $\langle C, C \cup \{x\} \rangle$, где $C \subset A \setminus \{x\}$. В каждой такой паре одно множество чётной мощности, а другое – нечётной (ведь эти мощности отличаются на единицу). Отсюда следует утверждение леммы.

Теорема 1. [Формула включения - исключения]

Пусть $A_1, A_2, \ldots, A_n$ *– множества, являющиеся подмножествами некоторого конечного множества* U, $N = \{1, 2, \ldots, n\}$. *Тогда:*

$$\left| \bigcap_{i=1}^{n} \overline{A_i} \right| = \sum_{I \subset N} (-1)^{|I|} \, |B_I|, \qquad (1)$$

где $\overline{A_i} = U \setminus A_i$, $B_\varnothing = U$ и $B_I = \bigcap_{i \in I} A_i$, если $\varnothing \neq I \subset N$.

Доказательство. Возьмём произвольный элемент $x \in \bigcap_{i=1}^{n} \overline{A_i}$ и подсчитаем его вклад в правую часть (1). Пусть $J_x = \{j \mid x \in A_j\}$. Если $J_x \neq \varnothing$, этот вклад равен $\sum_{I \subset J_x} (-1)^{|I|} \cdot 1 = 0$, что непосредственно вытекает из леммы. Если же элемент x не входит ни в одно из множеств A_i, то за счёт того, что $x \in B_\varnothing = U$ $x \in B_\varnothing = U$, его вклад равен единице. Значит, правая часть формулы (1) равна количеству элементов пересечения множеств $\bigcap_{i=1}^{n} \overline{A_i}$.

Замечание. Если упорядочить множества индексов I по возрастанию их индексов, то получим традиционную форму записи формулы включения – исключения:

$$\left|\bigcap_{i=1}^{n} \overline{A_i}\right| = |U| - \sum_{i=1}^{n} |A_i| + \sum_{1 \le i < j \le n} |A_i \cap A_j| - \ldots + (-1)^n |A_1 \cap \ldots \cap A_n|.$$

Лемма 2. *Используя предположения и обозначения теоремы 1, положим* $\overline{I} = N \setminus I$, *(т. е.* D_I *состоит в точности из элементов, входящих в множества* A_I *при* $i \in I$ *и не входящих в остальные множества). Тогда:*

$$|D_I| = \sum_{J \supset I} (-1)^{|J|-|I|} |B_J|. \qquad (2)$$

Доказательство. Возьмём произвольный элемент $x \in U$ и подсчитаем его вклад в правую часть доказываемой формулы. Пусть, как и выше, $J_x = \{j \mid x \in A_j\}$.

Если $\$ x \in D_I$, т. е. $J_x = I$, элемент x учитывается ровно один раз в правой части (2). Если же $J_x' = J_x \setminus I \neq \varnothing$, то, обозначив $J' = J \setminus I$, получим $|J'| = |J| - |I|$, $|J'| = |J| - |I|$, а вклад элемента x в правую часть (2) будет равен:

$$\sum_{J' \subset J_x'} (-1)^{|J'|} \cdot 1 = 0.$$

в силу леммы 1. Это и означает, что правая часть формулы (2) равна мощности множества D_I.

Теорема 2. [Обобщённая формула включения – исключения]

Пусть $A_1, A_2, \ldots, A_n$ *– множества, являющиеся подмножествами некоторого конечного множества U, а* $M(r)$ *– число элементов множества U, которые входят ровно в r различных множеств* A_i *(если* $r = 0$, *то – ни в одно). Тогда (в обозначениях теоремы 1):*

$$M(r) = \sum_{|I|\geq} |B_I| \cdot C_{|I|}^{r} (-1)^{|I|-r}.$$

Доказательство. Очевидно, $M(r) = \sum_{|I|=r} |D_I|$. Применим лемму 2, а затем поменяем порядок суммирования:

$$M(r) = \sum_{|I|=r} \sum_{J\supset I} (-1)^{|J|-|I|} |B_J| = \sum_{|J|\geq r} |B_J| \cdot \sum_{|I|=r, I\subset J} (-1)^{|J|-|I|} = \sum_{|J|\geq r} |B_J| \cdot C_{|J|}^{r} (-1)^{|J|-|I|}.$$

Замечание. Если сгруппировать множества индексов J по их мощности, то получим традиционную (см. [4, 5]) форму записи обобщённой формулы включения – исключения:

$$M(r) = \sum_{k=0}^{n-r} C_{r+k}^{r} (-1)^k w(k),$$

где $w(0) = |U|$, $w(k) = \sum_{|J|=k} |B_J|$.

Теорема 2. [Формула Эйлера – Пуанкаре]

Пусть M – многогранник в d-мерном пространстве, а f_i – число его граней размерности i (f_0 – число вершин, f_1 – число рёбер, ..., $f_d = 1$). Тогда:

$$\sum_{i=0}^{d} (-1)^i f_i = 1. \qquad (3)$$

В случае простого многогранника (в нём степень каждой вершины равна размерности пространства, в силу чего любые i ребёр, идущие из одной вершины, определяют ровно одну i-мерную грань) существует элементарное доказательство формулы (3), опирающееся на лемму 1. Приведем его.

Выберем ось Ox так, чтобы у любых двух вершин были разные проекции на эту ось. Условимся, что эта ось направлена вверх. Будем группировать грани многогранника по их нижней вершине. Из каждой вершины, кроме самой верхней, число способов выбрать чётное (включая ноль) число рёбер, идущих вверх, равно числу способов выбрать нечётное число рёбер, идущих вверх. Поэтому в каждой такой группе граней (с фиксированной нижней вершиной) число граней чётной размерности совпадает с числом граней нечётной размерности. А самая верхняя вершина даёт только грань нулевой размерности. Отсюда и вытекает равенство (3).

Замечание. Доказательство формулы Эйлера – Пуанкаре в общем случае можно найти в [6].

Формула Райзера Известна (см., например, [7]) формула вычисления перманента квадратной матрицы размера $n \times n$:

$$per(A) = \sum_{I \subset Y} (-1)^{n-|I|} S(I), \qquad (4)$$

где Y – множество столбцов матрицы A, а $S(I)$ – произведение строчных сумм подматрицы, образованной столбцами из $I \subset Y$:

$$S(I) = \prod_{i=1}^{n} \sum_{j \in I} a_{ij}.$$

Приведём элементарное доказательство этой формулы, также основанное на лемме 1. Подсчитаем, сколько раз произведение $t = a_{1,i_1} a_{2,i_2} \ldots a_{n,i_n}$ $t = a_{1,i_1} a_{2,i_2} \ldots a_{n,i_n}$ учитывается в правой части формулы (4). Если все индексы $i_1, i_2, \ldots, i_n$ разные, произведение t появляется только при вычислении $S(Y)$ – один раз. *Пусть* теперь среди указанных индексов ровно k различных, где $k < n$. Тогда количество способов добавить к соответствующим k столбцам, образующим множество I, чётное число столбцов из оставшихся $n-k$ столбцов равно количеству способов добавить нечётное число столбцов. Значит, сколько раз произведение t будет взято с плюсом, столько же раз и с минусом. Стало быть, вклад такого произведения в правую часть формулы (4) равен нулю. Таким образом, правая часть формулы (4) равна сумме произведений элементов матрицы, взятых по одному из каждой строки и каждого столбца, т.е. перманенту матрицы.

Замечание. Формула Райзера для общего случая прямоугольной матрицы доказывается в [7] с помощью обобщённой формулы включения – исключения. О применении формулы включения – исключения к исследованию хроматического многочлена графа см. [8].

Библиографический список

1. Виленкин, Н.Я. Комбинаторика / Н.Я. Виленкин, А.Н. Виленкин, П.А. Виленкин. – М.: ФИМА, МЦНМО, 2006. – 400 с.

2. Кофман, А. Введение в прикладную комбинаторику / А. Кофман. – М.: Мир, 1975. – 480 с.

3. Липский, В. Комбинаторика для программистов / В. Липский. – М.: Мир, 1988. – 213 с.

4. Айгнер, М. Комбинаторная теория / М. Айгнер. – М.: Мир, 1988. – 558 с.

5. Вся высшая математика: учебник / М.Л. Краснов, А.И. Киселёв, Г.И. Макаренко и др. – М.: КомКнига, 2014. – Т.7 – 208 с.

6. Емеличев, В.А. Многогранники, графы, оптимизация / В.А. Емеличев, В.А. Ковалев, М. К. Кравцов. – М.: Наука, 1981. – 344 с.

7. Эвнин, А. Ю. Перманент матрицы и его вычисление / А.Ю. Эвнин // Математическое образование. – 2008. – № 2(46). – С.45–49.

8. Эвнин, А. Ю. Хроматический многочлен графа в задачах / А. Ю. Эвнин // Математическое образование. – 2014. – № 4(72). – С. 9–15.

К содержанию

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

УДК 669.24.056.9:004+539.211

КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИССОЦИАЦИИ ЧАСТИЦ CH_x НА ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВОВ $Ni_{20-x}Fe_x$

С.И. Морозов, Г.П. Вяткин

Работа посвящена компьютерному моделированию диссоциации молекул метана на поверхности сплавов $Ni_{20-x}Fe_x$ первопринципными методами. Рассчитаны энергетически выгодные места адсорбции фрагментов молекул метана на поверхности сплавов, проанализированы процессы релаксации поверхности, определены энергетические барьеры диссоциации фрагментов.

Ключевые слова: моделирование, первопринципные методы, поверхность, метан, релаксация, никель, железо.

Твердооксидные топливные элементы ТОТЭ (Solid oxide fuel cell SOFCs) рассматриваются в качестве перспективой технологии производства электроэнергии из-за ряда существенных преимуществ [1–2]. Они генерируют электричество при окислении топлива посредством электрохимических реакций вместо малоэффективных процессов горения, не загрязняют окружающую среду из-за низких уровней выброса NO_x и SO_x, обеспечивают высокую надежность, модульность, большую эффективность, которая не ограничивается циклом Карно. Тихие, свободные от вибраций ТОТЭ исключают шум, который обычно свойствен традиционным системам генерации энергии. Так как ТОТЭ работают при высоких температурах (в районе 800 °С), близким к температурам парового риформинга, то они могут использовать побочное тепло для внутреннего риформинга, что исключает необходимость во внешней дорогой системе. ТОТЭ имеют широкую адаптивость к топливу и могут работать на различном горючем топливе, таком как водород, монооксид углерода, аммиак, углеводороды и их сочетания. Герметичные ТОТЭ, работающие под большим давлением, могут быть успешно использованы в качестве камер сгорания в газовых турбинах. Такие гибридные энергетические системы позволяют достигать 70 % эффективности.

Восстановительная среда со стороны топлива в ТОТЭ позволяет использовать в качестве топливного электрода (анода) – металл, такой как никель (кобальт или рутений). Однако, тепловое расширение никеля значительно больше, чем керамики YSZ, используемой в качестве электролита. Кроме того, никель может также спекаться при рабочих температурах,

приводя к уменьшению пористости электрода. В экспериментальной работе [3] отмечается улучшение эксплуатационных характеристик никелевого анода при добавлении в его состав незначительного количества атомов железа и кобальта. Для изучения механизма этого явления в настоящей работе выполнено моделирование из первых принципов влияния атомов железа на процессы разложения фрагментов метана на поверхности сплавов $Ni_{12-x}Fe_x$.

Вычисления проводились с использованием лицензионной программы ab-initio расчета полной энергии и молекулярной динамики VASP (Vienna ab-initio simulation program), разработанной факультетом физики Университета Вены [4, 5].

Расчет электронной структуры атомов выполнялся в рамках теории функционала электронной плотности (DFT) с использованием базиса плоских волн и формализма PAW, потенциалов обменно-коррекционного функционала PBE (Пердью-Бурке-Эрнцерхофа). Энергия обрезания базиса плоских волн была выбрана равной 500 eV.

Для исследования в качестве модели использовалась суперячейка размерами 2 x 2 x 5 (5 слоев по 4 атома в слое). Атомы первого и второго слоя, для корректного воспроизведения электронной структуры объема, были зафиксированы в равновесных «идеальных» позициях объемной решетки, атомы других «верхних» слоев могли релаксировать. Толщина вакуумного слоя составляла 10 Å, что исключало взаимодействие поверхностей из-за периодических граничных условий. Интегрирование в зоне Бриллюэна выполнялось по методу Монкхорста-Пака для K-сетки 9 x 9 x 1.

Релаксация получаемых структур проводилась методом сопряженных градиентов до достижения критериев сходимости по полной энергии системы менее 10^{-6} эВ и до величины остаточной силы, действующей на ион, менее 10^{-3} эВ/Å. Использованные значения параметров расчетной схемы были достаточны для обеспечения надежности результатов.

Для расчетов энергетических барьеров использовалась модификация метода натянутой резинки NEB – метод поднимающегося изображения в реализации группы проф. Хелькемана (Helkeman) Университета Техаса в Аустине (The University of Texas At Austin) [6] для программы VASP.

Для обозначения положения адсорбированных фрагментов молекул метана, а также места расположения атомов железа используется нумерация атомов Ni в ячейке (рис. 1). Для визуализации полученных моделей, расчета геометрических характеристик атомов использовалась программа VESTA [7].

В качестве начальных выбраны оптимизированные по минимальной энергии структуры I – $Ni_{19}Fe$ (атом Fe в позиции 13), II – $Ni_{18}Fe_2$ (атом Fe позиция 11, 13), III – $Ni_{17}Fe_3$ (атом Fe позициях 11, 13, 18).

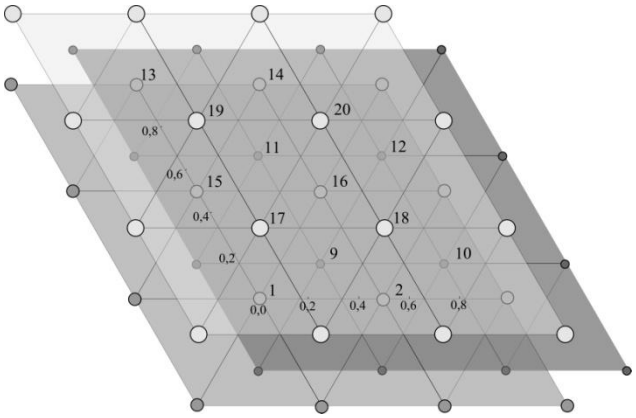


Рис. 1. Модель поверхности Ni (111).
Показаны верхние три слоя

В предпочтительные места адсорбции на поверхности указанных структур [8] поочередно размещались фрагменты молекул метана – начальные и конечные продукты: атом углерода (C), атом водорода (H), метилидин (CH), CH и H, метилен (CH_2), CH2 и H, метил CH_3, CH_3 и H. Для каждого случая выполнялась оптимизация структуры до достижения заданных силовых и энергетических параметров. Полученные результаты релаксации поверхностного слоя и энергии структур указаны в таблице 1.

Таблица 1

Релаксация поверхностного слоя исследуемых сплавов
при адсорбции фрагментов метана (атомов водорода и углерода)

Сплав	Энергия, эВ	δ_{23},%	δ_{34},%	δ_{45},%	Расстояние над поверхностью, Å
Атом H в позиции 16					
Ni	-108,12	-0,36	-0,24	-0,58	0,92
$Ni_{19}Fe$	-111,23	0,01	0,06	0,44	0,91
$Ni_{18}Fe_2$	-114,38	0,31	0,01	-0,04	0,90
$Ni_{17}Fe_3$	-117,30	0,14	0,82	-0,18	0,99
Атом C в позиции 16					
Ni	-112,35	-0,37	-0,21	1,02	1,00
$Ni_{19}Fe$	-115,39	0,04	0,01	1,48	1,03
$Ni_{18}Fe_2$	-118,53	0,34	-0,08	1,82	1,01
$Ni_{17}Fe_3$	-121,26	0,20	0,57	0,95	1,03
Молекула CH в позиции 16					
Ni	-116,76	-0,40	-0,15	1,12	1,16
$Ni_{19}Fe$	-119,79	0,06	-0,02	1,65	1,17
$Ni_{18}Fe_2$	-122,94	0,41	-0,13	2,00	1,15
$Ni_{17}Fe_3$	-125,73	0,26	0,62	1,13	1,21

Для возможных реакции диссоциации фрагментов метана CH_4 рис. 2 с использованием метода NEB рассчитаны энергетические барьеры (табл. 2).

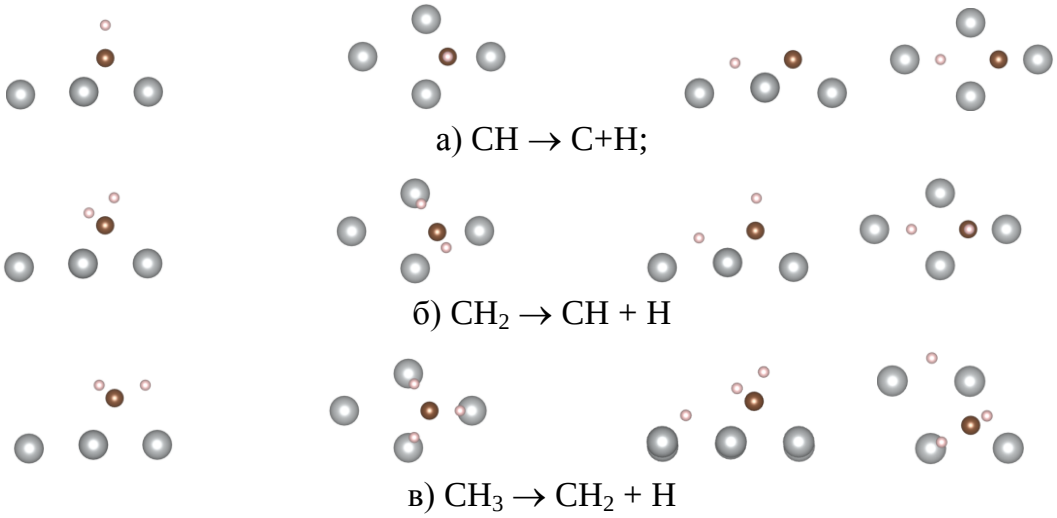


Рис. 2. Диссоциация фрагментов метана на поверхности сплавов $Ni_{20-x}Fe_x$

Таблица 2

Энергетические барьеры реакции диссоциации фрагментов метана

Реакция	Энергетический барьер, эВ			
	Ni	$Ni_{19}Fe$	$Ni_{18}Fe_2$	$Ni_{17}Fe_3$
$CH_3 \rightarrow CH_2 + H$	0,80	0,73	0,71	0,82
$CH_2 \rightarrow CH + H$	0,36	0,29	0,28	0,38
$CH \rightarrow C+H$	1,42	1,29	1,28	1,50

Таким образом, согласно проведенным расчетам, установлено влияние атомов железа на диссоциацию фрагментов молекул метана на поверхности исследуемых сплавов. Так в сплавах $Ni_{19}Fe$ и $Ni_{18}Fe_2$ наблюдается уменьшение энергетических барьеров для всех процессов диссоциации, что будет способствовать улучшению эксплуатационных характеристик анода топливного элемента.

Авторы благодарят директора лаборатории суперкомпьютерного моделирования ЮУрГУ П.С. Костенецкого, директора суперкомпьютерного центра ЮУрГУ К.В. Бородулина за всестороннюю техническую поддержку при проведении исследований.

Библиографический список

1. Singhal, S.C. Advances in solid fuel cell technology // Solid state ionics. – 2000. – 135. – Pp. 305–313.

2. Merinov, B.V Proton diffusion pathways and rates in Y-doped BaZrO3 solid oxide electrolyte from quantum mechanics / B.V. Merinov, W.A. Goddard III // The Journal of Chemical Physics. – 2009. – 130. – Pp. 194707–194712.

3. Lu, X.C Fe Alloying Effect on the Perfomance of the Ni Anode in Hydrogen Fuel / X.C Lu, J.H Zhu, , Z.H. Bi // Solid State Ionics. – 2009. – 180. – Pp. 265–270.

4. Kresse, G. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmüller // Physics Review B. – 1996. – 54. – P. 11169.

5. Kresse, G. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method / G. Kresse, D. Joubert // Phys. Rev. – B 59, 1758 (1999).

6. URL: http://theory.cm.utexas.edu/henkelman.

7. Momma, K. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data / K. Momma, F. Izumi // Journal of Applied Crystallography. – 2011. – 44. – Pp. 1272–1276.

8. Mueller, J.E. Structures, Energetics and Reaction Barriers for CHx Bound to the Nickel (111) Surface / J.E. Mueller, Adri C.T. van Duin, W.A. Goddard III // Journal of Physical Chemistry C. – 2009. – 113. – 47. – Pp. 20290–20306.

К содержанию

УДК 543.51:546.3 + 669.3.018.2/.8:669.22:669.6

СОВМЕСТНАЯ ПОВЕРХНОСТНАЯ СЕГРЕГАЦИЯ СЕРЕБРА И ОЛОВА В СПЛАВЕ $Cu_{98}Ag_1Sn_1$

А.В. Гусев, С.И. Морозов

Представлены результаты эксперимента методом температурно-программируемой десорбции (ТПД) по совместной поверхностной сегрегации атомов Ag и Sn в поликристаллическом и жидком состояниях разбавленных растворов серебра и олова в меди.

Ключевые слова: температурно-программируемая десорбция, поверхностная сегрегация, сплавы на основе меди.

С учетом того, что в двойных сплавах $Cu-Ag$ и $Cu-Sn$ и олово, и серебро являются сильно сегрегирующими компонентами и образуют специфические поверхностные фазы [1], предпринято исследование сплавов $Cu-Ag-Sn$ на основе меди методом температурно-программируемой десорбции ТПД.

Исследуемые сплавы выплавлены в индукционной печи в атмосфере гелия марки ВЧ из бескислородной меди (99,99 % Cu) и чистых металлов

серебра (99,999 % Ag) и олова (99,999 % Sn). С целью гомогенизации металла делали десятиминутную выдержку расплава при $T = 1500\ K$ и последующий отжиг в течение двух часов при $T = 1100\ K$. Очистка исследуемой поверхности перед регистрацией ТПД спектров достигалась путем неоднократных нагревов образца в вакуумной камере масс-спектрометра до температуры $1300\ K$, а также при первом плавлении металла [1]. В методе ТПД измеряли потоки термодесорбции различных компонентов с поверхности металла, как при его нагреве с постоянной скоростью $\approx 7\ K/c$, так и при последующем охлаждении. Измеряли потоки частиц для следующих линий масс спектра: 63 и 65 а.е.м. (Cu); 53,5 и 54,5 (Ag^{2+}), 107 и 109 (Ag^{+}), 120 (Sn), 152 (SnO_2).

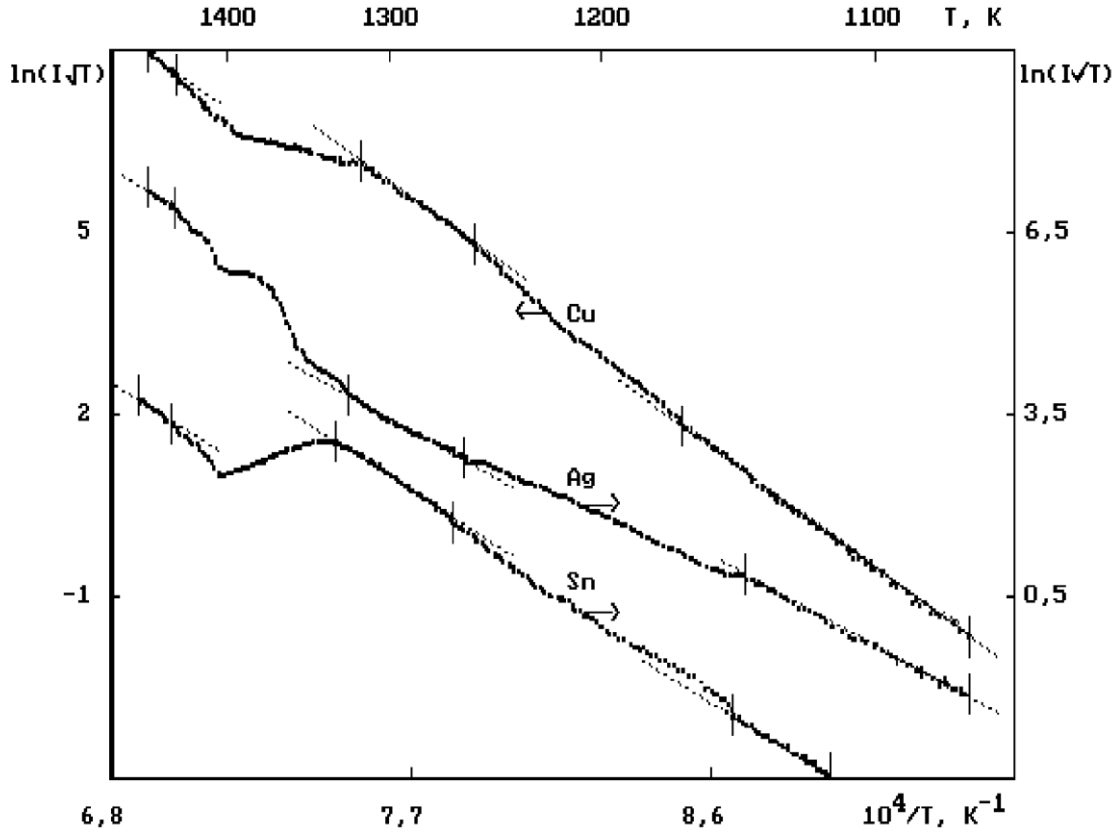
Результаты эксперимента представлены как ТПД спектры – зависимости потока десорбции I частиц определенного вида от температуры. Для определения величин энергии активации термодесорбции E и поверхностной концентрации Θ компонентов сплава ТПД спектры строили в координатах $\ln\left(I\sqrt{T}\right) - \frac{1}{T}$ (рис.), в которых каждый линейный участок спектра соответствует постоянной поверхностной концентрации всех компонентов в данном температурном интервале.

Низкотемпературные участки спектров ($1070\ldots1170\ K$) соответствуют малой скорости термодесорбции атомов, что не приводит к заметному уменьшению поверхностных концентраций. В этом первом состоянии поверхности поликристалла определяли энергию активации десорбции атомов – компонентов сплава: $E_{Cu} = (3{,}4 \pm 0{,}1)\ эВ$, $E_{Sn} = (3{,}3 \pm 0{,}2)\ эВ$, $E_{Ag} = (2{,}6 \pm 0{,}2)\ эВ$. Полученные значения оказались близкими к соответствующим величинам E для чистых металлов [1, 2]. Это позволяет сделать вывод о ближайшем атомном окружении десорбирующихся частиц: их десорбция происходит из областей поверхности сплава, обогащенных данным компонентом, т.е. из островковой поверхностной фазы.

В предликвидусной области температур ($1270\ldots1330\ K$) реализуется второе поверхностное состояние. При переходе к нему значительно снижается рост потока термодесорбции атомов Ag (наклон участка ТПД спектра) при одновременном дополнительном росте потоков десорбции I_{Cu} и I_{Sn}. Причиной этого является уменьшение поверхностной концентрации N_{Ag}; по-видимому, атомы серебра образуют преимущественно монослойные островки, в отличие от поверхностной фазы на основе олова.

При плавлении металла наблюдаются значительные изменения потоков десорбции серебра и олова противоположного характера: рост I_{Ag} в 2,5 раза и снижение I_{Sn} в 4 раза. Это свидетельствует о том, что при пе-

реходе к жидкому состоянию сплава резко изменяется степень поверхностной сегрегации Ag и Sn в разбавленных растворах на основе меди. При этом островки поверхностной фазы, содержащей олово, по-видимому, растворяются в объеме расплава.



ТПД спектры компонентов сплава $Cu_{98}Ag_1Sn_1$; температура ликвидус $T_л = 1350\ K$, температура солидус $T_c \approx 1300\ K$

Объемный фазовый переход кристаллизации металла сопровождается ростом потоков десорбции атомов Ag и Sn, но он проявляется различно. Так, для атомов Ag наблюдается узкий пик скорости десорбции, который, по-видимому, вызван стимулированием поверхностной сегрегации серебра протеканием объемного фазового перехода [1]; при этом скачкообразно увеличивается степень заполнения поверхности атомами серебра: Θ_{Ag}. Стимулирование процесса десорбции атомов Ag осуществляется благодаря дополнительному возбуждению атомов теплотой сегрегации – энергией, которая выделяется при интенсивной поверхностной сегрегации серебра [1]. А для олова при кристаллизации металла происходит плавный рост потока десорбции I_{Sn}, вследствие восстановления степени заполнения поверхности Θ_{Sn} до значения, соответствующего поликристаллу.

Третье состояние поверхности расплава ограничено надликвидусной областью температур: интервал $1430\ldots1450\,K$. В ТПД эксперименте эта область выбрана достаточно малой, чтобы при высокой скорости десорбции атомов Ag и Sn для разбавленных растворов этих компонентов сохранить объемный состав образца, с целью получения воспроизводимых результатов в серии ТПД спектров.

По ТПД спектрам оценили степени заполнения поверхности Θ_i как относительные мольные концентрации компонентов, определяемые формулой:

$$\Theta_i = \frac{N_i}{N_{Cu} + N_{Ag} + N_{Sn}}, \qquad (1)$$

где N_i – число атомов i-го компонента в первом атомном слое.

Для оценки Θ_i необходимы следующие величины [3]: $a_i^{(j,k)}$ – отношения интенсивностей потоков десорбции в j- и k-состояниях поверхности, порядки десорбции частиц x_i и эффективные площади σ_i, занятые атомом каждого компонента в поверхностном слое. Значения $x = 1$ для всех атомов: Cu, Ag и Sn; несмотря на то, что серебро и олово в поверхностном слое сплава образуют островковые структуры, энергетически выгодной является десорбция атомов Ag и Sn с поверхности островков, а не с их периметра.

Для определения отношений эффективных площадей атомов в поверхностном слое использовали соотношения радиусов атомов, найденные по параметрам кристаллической решетки монокристаллов, соответственно:

$$\frac{\sigma_2}{\sigma_1} = 1{,}2; \qquad \frac{\sigma_3}{\sigma_1} = 1{,}2; \qquad \frac{\sigma_3}{\sigma_2} = 1{,}0, \qquad (2)$$

где индекс 1 – для атомов Cu, 2 – атомов Ag, 3 – атомов Sn.

Совместный анализ ТПД спектров атомов Cu, Ag и Sn выявляет три состояния поверхности сплавов, каждому из которых соответствует линейный участок спектра с постоянной поверхностной концентрацией всех компонентов в данном температурном интервале. Для расчета, по результатам эксперимента, степеней заполнения Θ_i поверхности металла его компонентами использовали отношения потоков термодесорбции атомов Cu, Ag и Sn, найденные из ТПД спектров:

$$a_i^{(1,2)} = \frac{I_i^{(1)}}{I_i^{(2)}} = \frac{N_i^{(1)}}{N_i^{(2)}}; \qquad a_i^{(2,3)} = \frac{I_i^{(2)}}{I_i^{(3)}} = \frac{N_i^{(2)}}{N_i^{(3)}}. \qquad (3)$$

Данные отношения были определены для двух последовательных состояний поверхности сплава при температурах $T_1 = 1200\ K$ ($a_i^{(1,2)}$) и $T_2 = 1400\ K$ ($a_i^{(2,3)}$) и приведены в табл. 1.

Таблица 1

Отношения потоков термодесорбции частиц $a_i^{(j,k)}$
для различных состояний поверхности сплава $Cu_{98}Ag_1Sn_1$

Коэффициенты $a_i^{(j,k)}$ для расчета степеней заполнения поверхности компонентами сплава					
Cu		*Ag*		*Sn*	
$a_1^{(1,2)}$	$a_1^{(2,3)}$	$a_2^{(1,2)}$	$a_2^{(2,3)}$	$a_3^{(1,2)}$	$a_3^{(2,3)}$
$0{,}80 \pm 0{,}05$	$1{,}1 \pm 0{,}05$	$2{,}6 \pm 0{,}1$	$0{,}40 \pm 0{,}05$	$0{,}70 \pm 0{,}05$	$4{,}1 \pm 0{,}1$

С использованием этих данных, проведен расчет величин Θ_i – степени заполнения поверхности компонентами сплава $Cu_{98}Ag_1Sn_1$ в трех поверхностных состояниях: первое и второе из них относятся к поликристаллу, а третье – к жидкому металлу. Результаты расчетов величин Θ_i для этого сплава приведены в табл. 2.

Таблица 2

Состав поверхности сплава $Cu_{98}Ag_1Sn_1$
в различных температурных интервалах

Температурный интервал поверхностного состояния, К	Степень заполнения Θ_i поверхности компонентами сплава		
	Ag	*Sn*	*Cu*
$1070 \ldots 1170\ K$, поликристалл	$0{,}26 \pm 0{,}03$	$0{,}10 \pm 0{,}02$	$0{,}62 \pm 0{,}07$
$1270 \ldots 1330\ K$, поликристалл	$0{,}10 \pm 0{,}02$	$0{,}14 \pm 0{,}02$	$0{,}78 \pm 0{,}07$
$1430 \ldots 1450\ K$, расплав	$0{,}24 \pm 0{,}05$	$0{,}03 \pm 0{,}01$	$0{,}70 \pm 0{,}10$

Этот расчет показал, что заполнение поверхности фазой серебра снижается при нагреве металла от $\Theta_1 = 0{,}26$ до $\Theta_2 = 0{,}10$, а в жидком состоянии вновь достигает $\Theta_3 = 0{,}24$. По-видимому, во втором состоянии поверхностная фаза серебра находится в равновесии с приповерхностным слоем сплава, обедненным серебром вследствие его интенсивной сегрегации при непрерывной десорбции атомов Ag. В связи с этим для оценки доли поверхностных фаз провели второй расчет на основе параметров ТПД

спектров для двух состояний поверхности: низкотемпературного поликристаллического (1) и жидкого (3). Результаты этих двух расчетов практически совпадают.

В поликристаллическом состоянии сплава $Cu_{98}Ag_1Sn_1$ примерно третья часть его поверхности заполнена атомами Ag и Sn ($\Theta_{Ag} = 0{,}26$; $\Theta_{Sn} = 0{,}10$), в жидком состоянии преобладает поверхностная фаза серебра ($\Theta_{Ag} = 0{,}24$), а заполнение оловом снижается до $\Theta_{Sn} = 0{,}03$.

Анализ полученных результатов приводит к следующему заключению. Поверхностная фаза на основе Ag и в поликристаллическом состоянии, и в жидком представляет собой плоские, практически монослойные островки, по-видимому, со структурой $p(1\times1)$, как и в двойных растворах $Cu(Ag)$ [4]. В процессе кристаллизации металла наблюдаются пики стимулированной десорбции, при этом скачкообразно увеличивается заполнение поверхности Θ_{Ag}, в том числе, происходит заполнение адсорбционных надповерхностных состояний.

Атомы олова образуют трехмерную поверхностную фазу, для которой степень заполнения поверхности поликристалла $\Theta_1 \approx \Theta_2 = 0{,}10$ остается неизменной в широком температурном интервале (1070…1330 K). Эта поверхностная фаза на основе олова становится неустойчивой на поверхности расплава и вновь образуется при кристаллизации металла: при этом восстанавливается величина Θ_{Sn} до значения, соответствующего поликристаллу при его нагреве. Дальнейшее охлаждение металла, как и его нагрев в этом температурном интервале, практически не изменяет Θ_{Sn}, что возможно в случае многослойных островков фазы, содержащей олово.

Сравнение ТПД спектров атомов Sn и частиц SnO показало, что термодесорбция олова происходит в основном в виде частиц SnO, т.е. атомы Sn являются осколочными при ионизации этих частиц электронным ударом. Наиболее вероятной поверхностной фазой на основе олова является его оксид SnO_2, который выделяется при кристаллизации металла вследствие уменьшения растворимости в нем примеси кислорода. При плавлении металла, вследствие увеличения растворимости в нем примеси кислорода, островки SnO_2 растворяются в объеме сплава.

Заключение. ТПД эксперимент для сплава $Cu_{98}Ag_1Sn_1$ выявил следующее:

1. Серебро десорбируется в виде атомов Ag, а олово, в основном, в виде частиц SnO. По измеренным значениям энергии активации термодесорбции E сделан вывод о ближайшем атомном окружении десорбиру-ющихся частиц: их десорбция происходит из областей поверхности сплава, обогащенных данным компонентом, т.е. из островковой поверхностной фазы.

2. Изменения потоков десорбции атомов Ag и Sn при нагреве металла и плавлении – кристаллизации приводит к заключению, что атомы Ag образуют, в основном, монослойные островки. Наиболее вероятной поверхностной фазой олова является оксид SnO_2, который выделяется при кристаллизации металла.

Библиографический список

1. Вяткин, Г.П. Поверхностная сегрегация и десорбция при фазовых переходах в металлах / Г.П. Вяткин, Т.П. Привалова. – Челябинск: ЧГТУ, 1996. – 273 с.

2. Алексеева, Т.О. Поверхностная сегрегация при фазовых превращениях в бинарных металлических сплавах: дис. ... канд. физ.-мат. наук / Т.О. Алексеева. – Челябинск. 1995. – 102 с.

3. Вяткин, Г.П. Десорбция углерода и серы при плавлении и кристаллизации сплавов $Fe_{82,7-x}C_{17,3}S_x$ $(x = 0{,}01 \dots 0{,}2\ ат.\%)$ / Г.П. Вяткин, Т.П. Привалова, С.И. Морозов, А.В. Гусев // Расплавы. – 2002. – № 4. – С. 13–21.

4. Чудаков, А.Е. Статистические модели поверхностного слоя сплавов Cu–Ag, Cu–Sn и Fe–Sn: автореф. дис. … канд. физ.-мат. наук / А.Е. Чудаков. – Челябинск: 1998. – 24 с.

К содержанию

УДК 544.272 + 544.277.6 + 544.4

СТАТИСТИКА СТОЛКНОВЕНИЙ В МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКЕ С ПАРНЫМИ ПОТЕНЦИАЛАМИ

А.Г. Воронцов

Приведен алгоритм для обработки статистики молекулярных столкновений в классической молекулярной динамике с непрерывными потенциалами взаимодействия. Получены результаты для времени столкновений атомов меди при конденсации.

Ключевые слова: молекулярная динамика, химические реакции.

Одной из интересных задач современной вычислительной физики является объединение моделей, полученных для разных масштабов размеров / времени, например моделей молекулярной динамики (МД) и механики сплошной среды. В методе МД решаются уравнения движения системы большого числа молекул, взаимодействующих друг с другом посредством некоторых потенциалов. В случае гладких потенциалов взаимодействия

реализуется *временная* МД: можно определить силы, действующие на каждую частицу и решить систему уравнений движения для всех частиц [1]. Сегодня вычислительные мощности позволяют эффективно решать задачи для гладких потенциалов, однако первой компьютерной моделью движения частиц являлась *событийная* МД для модели твердых сфер [2], в ней движение сферических частиц является свободным, а изменение скоростей происходит только в моменты их соударений. Модель твердых сфер до сих пор продуктивно используется. В рамках данной модели для кинетических коэффициентов известны аналитические решения Чепмена – Энского, поэтому она является основой большинства теорий, описывающих кинетику протекания реакций в газовой фазе. Принципиальная разница подходов для временной и событийной молекулярной динамики не позволяет напрямую из временной МД определять параметры столкновений, т.к. сами столкновения имеют разное время, т.е. не определены однозначно. Наиболее сложная ситуация возникает в системах, в которых возможно протекание химических реакций (соединения, разделения атомов). В данном случае столкновение может быть неупругим или многочастичным, что делает задачу определения статистики столкновений крайне тяжелой.

Определение статистики столкновений возможно при многократном моделировании столкновений в изолированной паре частиц [3]. В таком случае параметры соударений (скорости, прицельное расстояние) задаются «вручную» с некоторым распределением, а результат взаимодействия оценивается по истечении некоторого времени. Альтернативный вариант заключается в моделировании «естественного» процесса в системе с большим числом частиц. В этом случае статистика появляется при моделировании, однако для определения времени взаимодействия необходимо применять сложные критерии. Можно использовать геометрическую близость атомов [4], комбинацию геометрических и энергетических характеристик [5], и др. При этом практическое использование какого-либо критерия сопряжено с необходимостью выбора граничных параметров, зависящих от конкретной системы. Для преодоления этих трудностей в данной работе предлагается анализировать пространственно – временную конфигурацию системы и выделять истинные события на основе анализа предыдущих состояний системы и исключении повторного их учета.

Методом МД моделирования изучался процесс конденсации пара меди при значительном переохлаждении в среде инертного газа (Ar) основные параметры модели описаны в работе [6]. Для выделения отдельных столкновений атомов использовался пространственный критерий Стиллинджера [4], т.е. атомы считались взаимодействующими, если расстояние между ними было меньше 5А, что практически соответствует обращению потенциала в ноль. Оказывается даже в этом случае возможны многократные столкновения, происходящие с одной и той же группой атомов. Это можно

представить, как движение группы атомов по траекториям вокруг общего центра масс, с периодическим отдалением одного атома или группы от оставшихся.

Для корректной обработки таких траекторий был разработан алгоритм выделения и обработки событий. Для этого с небольшим шагом – 5 шагов МД моделирования (5*0,003 пс) находится разбиение модели на взаимодействующие комплексы (согласно пространственному критерию Стиллинжера [4]). Если два последовательные разбиения различны, то назовем это событием. Малый временной шаг позволяет рассматривать только простейшие события, которые схематично изображены на рис. 1, разделение комплекса на две части или добавление атомов к комплексу. Событие характеризуется временем, когда оно произошло, атомами, составляющими сталкивающиеся частицы или разлетающиеся фрагменты, и другими атрибутами (энергии, относительные скорости), нужными для формирования статистики. Все события хранятся в куче (heap).

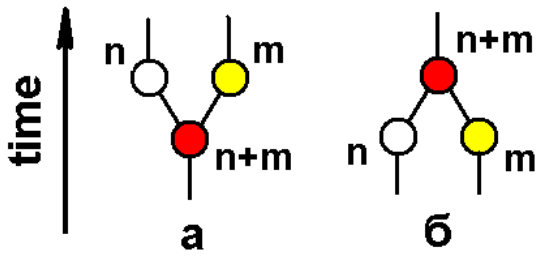


Рис. 1. Простые события:
разделения (а) и объединения (б) комплексов

Временные связи между событиями устанавливается через историю каждого атома. Для каждого атома хранятся номера событий, которые с ним происходили в хронологическом порядке. Такой способ хранения информации позволяет добавить фильтры для исключения «фальшивых» событий, т.е. повторяющихся столкновений одних групп атомов, которые по факту являются колебаниями одного комплекса. Для этого необходимо убедится, что исключаемая пара событий происходит с одинаковым набором атомов. Например, цепочку событий, показанных на рис. 2а, нужно «упростить» и учитывать один раз, рис. 2б.

Анализ последовательности событий позволяет перейти к оценкам кинетических коэффициентов газофазных реакций: оценивать время свободного пробега и время взаимодействия, находить вероятности формирования долгоживущих комплексов при столкновении, и т.д. Для примера на рисунках 3 и 4 приведены распределения столкновений атомов по времени для двух разных температур системы. Статистика составляла более $3*10^5$ событий, время моделирования более 10^7 шагов или 30 нс.

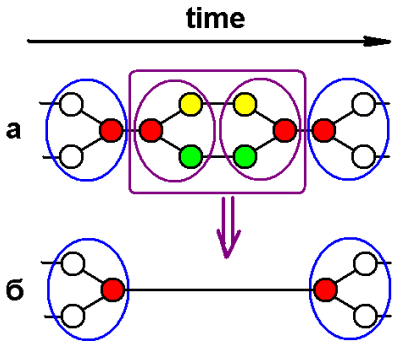


Рис. 2. Исключение колебаний кластера
из цепочки событий

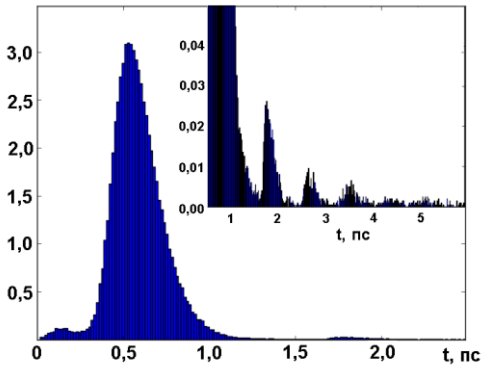


Рис. 3. Распределение по времени столкновения двух атомов, с учетом возможности образования димера (T=300 K). На вставке – другой масштаб

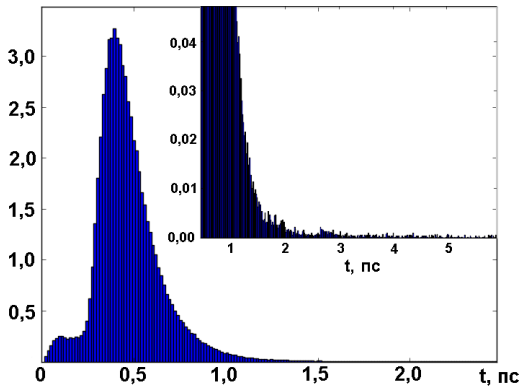


Рис. 4. Распределение по времени столкновения двух атомов, с учетом возможности образования димера (T=1500 K). На вставке – другой масштаб

Из рисунков видно, что основные соударения происходят за время до 1 пс и распределения практически не различаются для разных температур. Небольшой препик при малых временах обусловлен рассеянием на внешней, притягивательной части потенциала. Атомы быстро пролетают на удалении друг от друга и не сближаются до малых расстояний. Основной пик обусловлен упругим рассеянием атомов при соударении. На упругое рассеяние температура практически не влияет т.к. потенциальная энергия взаимодействия атомов при сближении существенно выше кинетической энергии для рассматриваемых температур. Основное влияние температуры заключатся в изменении числа атомов, испытывающих сложные столкновения, которые проявляются как осцилляции распределения для больших времен (вставка рис. 3). Сложные столкновения заключаются в захвате атомов на эллиптические орбиты, расположенные вокруг центра масс, по которым атом может совершить несколько оборотов.

Таким образом, предложенная методика выделения столкновений в молекулярной динамике позволяет непосредственно находит статистические закономерности протекания простых химических реакций.

Работа выполнена при поддержке РФФИ проект 15-03-04182.

Библиографический список

1. Allen, M.P. Computer simulation of liquids / M.P. Allen, D.J. Tildesley. – New York: Oxford University Press, 1987. – 400 p.

2. Alder, B.J. Studies in molecular dynamics. I. General method / B.J. Alder, T.E. Wainwright // The Journal of Chemical Physics. – 1959. – V. 31. - P. 459.

3. Brady, J.W. Cluster dynamics: A classical trajectory study of $A + A_n = A^*_{n+1}$ / J.W. Brady, J.D. Doll, D.L. Thompson // The Journal of Chemical Physics. - 1979. – V. 71(6). – Pp. 2467–2472.

4. Stillinger, J. Rigorous Basis of Frenkel-Band Theory of Association Equilibrium / J.Stillinger // Chem. Phys. – 1963. – V. 38. – Pp. 1486-1494.

5. Павлов, В.А. Фазовое равновесие микрокапля – газ в малой системе. Исследование методом молекулярной динамики / В.А. Павлов, П.Н. Воронцов-Вельяминов // ТВТ. – 1977. – Т. 15. – С. 1165–1172.

6. Воронцов, А.Г. Кинетика и энергетические состояния нанокластеров в начальной стадии процесса гомогенной конденсации при высоких степенях пересыщения / А.Г. Воронцов, Б.Р. Гельчинский, А.Е. Коренченко // ЖЭТФ. – 2012. - Т. 142. - С. 897.

К содержанию

УДК 538.971 + 539.2:661.666

ЗАКОНОМЕРНОСТИ АДСОРБЦИИ ЛИТИЯ НА ВНЕШНЕЙ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНОЙ НАНОТРУБКИ (7,7)

С.А. Созыкин, В.П. Бескачко

Изучаются закономерности структурообразования в комплексах Li@УНТ, возникающих при внешней адсорбции лития на поверхности углеродных нанотрубок - перспективного материала для электродов литиевых аккумуляторов нового поколения. Методом компьютерного моделирования из первых принципов рассматриваются процесс последовательного (атом за атомом) заселения поверхности УНТ (7,7) атомами лития и возникающие на каждом шаге этого процесса равновесные конфигурации комплексов. Моделировался фрагмент нанотрубки, содержащий 112 атомов углерода и до 50 атомов лития. Оказалось, что процесс заселения происходит в два этапа. При малых концентрациях (c_{Li}<= 8-9 ат %) каждый атом Li переносит на трубку заряд порядка заряда электрона, и образовавшиеся ионы лития распределяются по поверхности трубки на возможно больших расстояниях друг от друга вследствие кулоновского отталкивания. При $9 \le c_{Li} \le 30$ ат % существенным становится химическое взаимодействие между атомами Li, ведущее к образованию структур, подобных свободным тримерам и тетрамерам лития.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, адсорбция, литий, компьютерное моделирование, литий-ионные батареи.

Введение

Появление в начале 90-х годов литий-ионных перезаряжаемых источников тока (аккумуляторов), обладающих малым весом, размерами и высокой плотностью запасенной энергии, послужило мощным стимулом для развития мобильных электронных устройств: телефонов, ноутбуков, плейеров и т.п. В настоящее время интенсивно исследуются возможности создания мощных литий-ионных аккумуляторов, перспективных для использования в силовых установках на транспорте, а также в электрических сетях для оптимизации режимов генераторов при суточных колебаниях потребления энергии. Достижение требуемых для этого параметров аккумуляторов упирается в создание для них электродных материалов, способных накапливать большой электрический заряд, выдерживать множество циклов зарядки и разрядки большими токами. По ряду параметров (плотность запасенной энергии, вес и размеры) наилучшим материалом для анода был бы металлический литий, если бы не проблемы с безопасностью таких источников – угрозой внутреннего короткого замыкания и взрыва батареи вследствие роста дендритов лития в процессах циклической зарядки. Этой

опасности удалось избежать, используя вместо лития матрицы на основе углерода. Такие материалы обладают способностью обратимо адсорбировать и десорбировать ионы лития при низких значениях электрохимических потенциалов и помимо безопасности имеют преимущество в виде большого числа циклов перезарядки до потери работоспособности. Наиболее доступный, хорошо исследованный и широко используемый теперь материал такого рода – графит. За эти достоинства графита, однако, пришлось расплачиваться относительно невысокой предельной удельной емкостью батареи, 372 мА/г, соответствующей образованию на аноде интеркалированного соединения LiC6. В обзоре [1] суммированы результаты исследований интеркаляции лития в различные (натуральные и искусственные) углеродные материалы, полученные к началу 2000-х годов.

Новая область для поиска перспективных анодных материалов возникла после открытия новой низкоразмерной формы углерода – углеродных нанотрубок (УНТ). Интерес к ним как электродным материалам обусловлен комплексом их выдающихся свойств: высокой электропроводностью, механической прочностью, предельно развитой поверхностью, которые позволяют надеяться на повышение электрической емкости, плотности запасенной энергии, силы разрядного тока и времени жизни литий-ионных батарей. Известны опытные и теоретические данные, указывающие, что использование УНТ вместо графита может повысить литиевую емкость анода почти в три раза – от состава, отвечающего соединению LiC_6, до состава Li_3C_6 [2,3]. В последнее время сделаны новые попытки повысить служебные свойства анодов батарей за счет использования углеродных нанотрубок: использовать комплексы УНТ+кусочки графена, полученные в процессе отшелушивания многостенной трубки [4], создать пленочные аноды для гибких пленочных батарей [5]. В материалах для катодов предлагается использовать композиты из УНТ в матрице на основе литий-кобальт фосфата [6] или серы [7] с повышенной электропроводностью, прочностью и барьером для растворения полисульфидов.

В то же время закономерности сорбции лития углеродными нанотрубками сейчас изучены недостаточно для того, чтобы сознательно проектировать источники тока обсуждаемого вида. Относительно хорошо изучен случай внутренней адсорбции, для которого выявлены принципы структурообразования и оценены энергетические параметры эндоэдральных комплексов УНТ, возникающих при последовательном заполнении литием внутренней полости нанотрубок [8]. Закономерности внешней адсорбции изучены плохо: известны результаты только при малом (~ 1 ат. %) [9, 10] или умеренном (~4 ат. %) содержании лития и в конфигурациях, согласованных с симметрией трубки [11]. Последнее относится и к работе [Zhao], где сразу был рассмотрен случай предельно больших концентраций лития. Исключением, пожалуй, является работа [12], где рассматривались экзоэд-

ральные комплексы УНТ@Li с содержанием лития от минимального до предельного, отвечающего составу LiC_2. Однако, ее результаты не вполне надежны ввиду того, что: 1) использовалась слишком малая модель УНТ (12 атомов углерода), 2) не принималась во внимание релаксация каркаса трубки при последовательном заселении ее поверхности атомами лития, 3) рассматривалась трубка (3,3) имеющая предельно большую кривизну поверхности, еще совместимую с устойчивостью такой структуры. Последнее обстоятельство делает сомнительной также полезность полученных результатов в смысле возможности их экстраполяции на случаи, представляющие практический интерес.

В настоящей работе с помощью ab initio методов компьютерного моделирования делается попытка получить более надежные и полезные для приложений данные о внешней адсорбции лития на поверхности УНТ в процессе ее последовательного, атом за атомом, заполнения.

Модель и методика расчетов

Для ab initio расчетов электронной структуры и строения комплексов УНТ@Li использовались средства, реализованные в пакете SIESTA [13]: метод функционала электронной плотности и метод псевдопотенциала, базирующийся на линейных комбинациях атомоподобных орбиталей (ЛКАО). Обменно-корреляционный функционал выбирался в форме Каперлея-Алдера (приближение локальной плотности), а в качестве базиса использовался поляризационный базисный набор DZP. Все расчеты проводились на кластере Торнадо Южно-Уральского государственного университета [14].

Моделируемый фрагмент УНТ (7,7) содержал 112 атомов углерода и имел длину 0,98 нм. На внешней его поверхности последовательно размещались n=1 ÷ 13, 38, 39, 42, 45, 48 или 51 атомов лития. Для каждого n выполнялась оптимизация геометрии комплекса по методу сопряженных градиентов и определялись механически равновесные конфигурации системы. При тех же параметрах расчета (размерах расчетной области, критериях сходимости, базисе и пр.) вычислялись также полные энергии фрагмента чистой трубки и изолированного атома лития, необходимые для оценки энергии образования комплексов.

Для аттестации выбранного метода и параметров моделирования мы рассмотрели хорошо изученный случай адсорбции на внешней поверхности УНТ одного атома лития. Геометрия таких комплексов обсуждалась в ряде работ, например, в [9, 10, 12, 15]. Все авторы согласны в том, что энергетически наиболее выгодным является расположение атома лития над центром шестиугольника углеродного каркаса нанотрубки. В то же время расстояние от этого атома до стенки нанотрубки колеблется в интервале от 0,16 нм до 0,21 нм: 0,17 нм [15] (УНТ (12,0)), 0,16 нм [9] (УНТ (5,5)), 0,18 нм [10] (УНТ (4,4)), 0,18 нм [12] (УНТ (3,3)), 0,21 нм [16] (УНТ (5,5)).

По нашим расчетам для УНТ (7,7) эта величина составляет 0,20 нм. Возможно, эта величина зависит от радиуса кривизны нанотрубки, но деталей этой зависимости на основе анализа имеющихся работ установить не удается.

Результаты и их обсуждение

Расчеты показывают, что для каждой концентрации лития существует несколько равновесных конфигураций атомов Li, отличающихся энергией. Можно заметить, что если из этих конфигураций выбрать энергетически наиболее выгодную, тогда оказывается, что в ней атомы лития стремятся расположиться подальше друг от друга. Причиной для этого является, по-видимому, кулоновское отталкивание, поскольку адсорбция атома лития сопровождается переносом на трубку электрического заряда, почти равного заряду электрона, если концентрация лития не слишком велика. Прочие механически равновесные конфигурации, включающие малые расстояния Li-Li, обладают намного большей энергией. По мере роста содержания лития перенос заряда с каждого его атома уменьшается, но уменьшается также и среднее расстояние Li-Li. В результате в области больших концентраций ($n \approx 40$) вокруг трубки возникает тригональная «оболочка» из атомов лития. Среди последовательно рассмотренных нами комплексов случай $n = 45$ был последним, когда энергетически выгодным было образование однослойной цилиндрической оболочки из атомов лития. Для комплексов, содержащих 48 и 51 атом лития, за ее пределами оказывались 1 и 2 атома лития, соответственно. На рис. 1 показано строение экзоэдральных комплексов с 4 и 42 атомами лития.

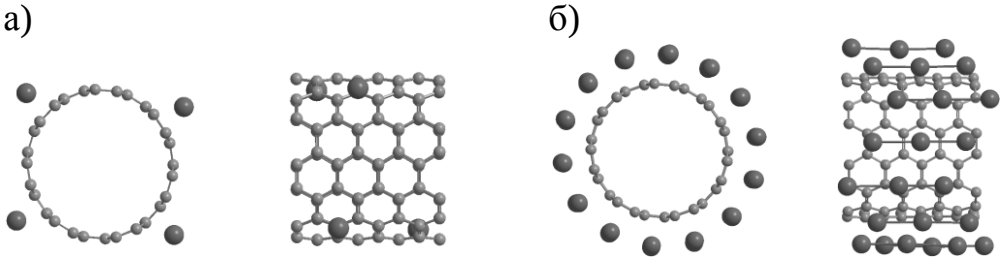


Рис. 1. Атомная структура комплексов углеродной нанотрубки с а) 4 и б) 42 атомами лития

Для того чтобы охарактеризовать полученные комплексы, мы рассчитали кратчайшие расстояния от атомов лития до атомов углерода и усреднили полученные значения при каждой концентрации лития. Результаты приведены на рис. 2. Видно, что при адсорбции от 1 до 8 атомов лития их расстояние до атомов С с ростом концентрации в среднем слегка уменьшается, а разброс этих расстояний – увеличивается. Последнее, видимо, свидетельствует об увеличении взаимного влияния этих атомов друг на друга.

В целом можно сказать, что расстояние Li-C слабо зависит от концентрации и можно считать, что атомы лития заполняют цилиндрическую поверхность, концентричную с осью трубки. Это совпадает с поведением лития во внутренней полости нанотрубки [8], где атомы лития также заполняют цилиндрическую поверхность, причем расстояния от атомов лития до стенки нанотрубки в процессе заполнения остается примерно равным таковому для одиночного адсорбированного атома.

Объемная фаза лития в интервале температур от –193 °C до точки плавления (180,5 °C) имеет объемно-центрированную кубическую решетку с параметром элементарной ячейки a = 0,349 нм и кратчайшим расстоянием между атомами r_{cr}=0,152 нм. В свободных димерах Li_2 расстояние между атомами составляет r_d=0,26 нм [17]. Теоретические оценки [18] кратчайших расстояний в тримерах Li_3 и тетрамерах Li_4 показывают, что в зависимости от конфигурации (и метода расчета) они находятся в интервале 0,26÷0,31 нм. На рис. 3 показано, как в исследуемых комплексах изменяется кратчайшее расстояние R между атомами лития, усредненное по всем атомам в энергетически наиболее выгодной конфигурации, с ростом содержания лития, n. Начиная от n = 2 и до $n \approx 12$ зависимость $R(n)$ приближенно следует закону $R \sim 1/\sqrt{n},$ справедливому для среднего расстояния между n точками, статистически равномерно распределенными по поверхности фиксированной площади. Вплоть до n = 9 величина R превосходит любое из упомянутых выше расстояний, свойственных литию в молекулярном или конденсированном состояниях. Такие расстояния появляются, начиная с n = 10, а при n > 12 величина R достигает значения около 0,31 нм и дальше практически не изменяется до конца исследованного интервала n. Это значение примерно соответствует ряду теоретических предсказаний кратчайшего расстояния Li-Li в молекулах Li_3 и Li_4 [18]. Часто такие расстояния ожидаются для тримеров в виде правильных треугольников.

Если посмотреть на зависимость от n полного электрического заряда $Q_{tr}(n)$, перенесенного на трубку от адсорбированных атомов (рис. 4), можно заметить наличие особенностей в тех же местах, что и на зависимости $R(n)$. В конфигурациях с наименьшей энергией переносимый заряд линейно растет с увеличением n от $Q_{tr}(1)$=0,955e до $Q_{tr}(8)$=7,17e (см. рис. 4). Если величину $Q_{tr}(8)$ отнести к одному атому Li, q_{tr}= $Q_{tr}(8)/8$, тогда получим, что q_{tr}=0,90e ≈ $Q_{tr}(1)$. То есть, при $n \le 8$ каждый адсорбированный атом Li переносит на трубку примерно одинаковую величину заряда, почти равную заряду электрона. При n = 9 эта закономерность нарушается, а начиная с n=10 зависимость $Q_{tr}(n)$ вновь становится линейной, только теперь от каждого атома лития на трубку добавляется гораздо меньший заряд $q_{tr} = 0{,}3e.$ При n>40 перенесенный заряд $Q_{tr}(n)$, по-видимому, перестает зависеть от n, достигнув величины 15–16 e.

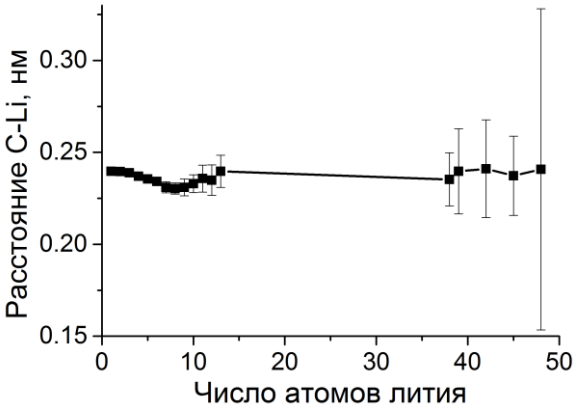


Рис. 2. Минимальное расстояние Li-C: среднее значение для каждой концентрации лития

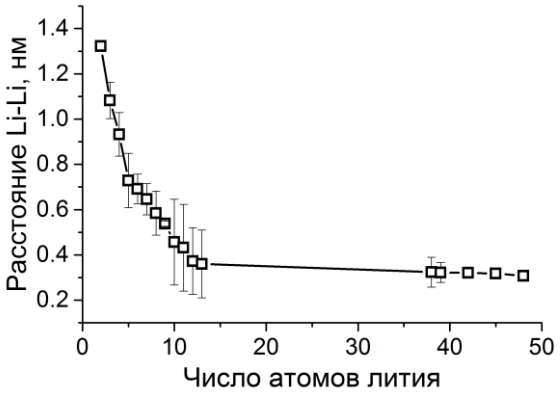


Рис. 3. Минимальное расстояние Li-Li: среднее значение для каждой концентрации лития

Для комплексов, отвечающих наименьшей энергии, были рассчитаны энергии их образования ($\Delta E(n)$). Под энергией образования здесь понимается разность полной энергии системы ($E_{nLi-(7,7)}$) и суммы полных энергий индивидуальной нанотрубки ($E_{(7,7)}$) и энергии n изолированных атомов лития (E_{Li}): $\Delta E(n) = E_{nLi-(7,7)} - \left(E_{(7,7)} + nE_{Li}\right)$.

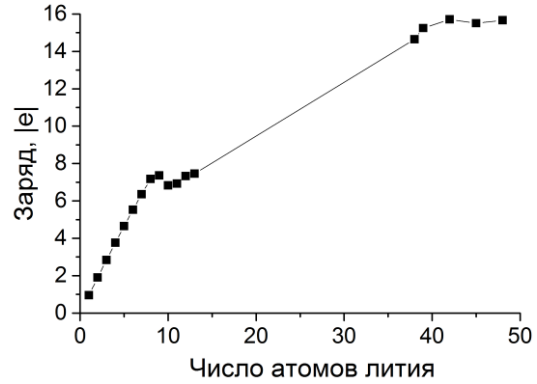


Рис. 4. Зависимость перенесенного на нанотрубку заряда от концентрации лития (атомов/элементарная ячейка)

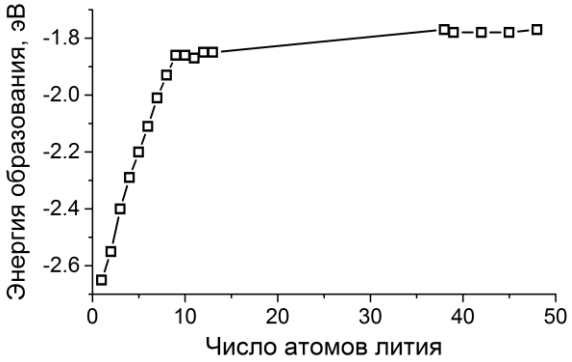


Рис. 5. Энергия образования комплексов CNT+nLi

Расчеты показывают, что при всех исследованных значениях n энергия $\Delta E(n) < 0$ и, следовательно, образование комплексов nLi-(7,7) энергетически выгодно по сравнению существованием системы независимых частиц «нанотрубка + n атомов лития». Зависимость от n удельной энергии образования комплекса, $\Delta E_0(n) = \Delta E(n)/n$, показана на рис. 5. Как видно, эта зависимость имеет те же особенности, что и показанные на предыдущем рисунке. В окрестности $n \approx 8$–9 резко уменьшается наклон линейной зависимости $\Delta E_0(n)$, а при n>40 она, похоже, перестает зависеть от n вовсе.

Энергии образования комплексов с одним атомом лития на внешней поверхности, полученные по результатам ab initio расчетов, неоднократно сообщались в литературе: -2,05 [9], -0,51 [12], -1,20 [10], -0,87 [19]. Видно, что разброс значений в 3 раза превышает наиболее точный (по использованному методу расчета, но не методике) результат (-0,51 [12]). Наши результаты охватывают больший диапазон концентраций и, следовательно, позволяют лучше понять особенности процесса последовательной адсорбции лития на УНТ.

Результаты выполненных нами расчетов показывают, что адсорбция лития на внешней поверхности углеродной нанотрубки происходит в несколько этапов. На первом из них, когда содержание лития невелико, не превышает 6–7 ат. % (n=8-9), от каждого адсорбированного атома лития на трубку переносится заряд, почти равный заряду электрона. Образовавшиеся ионы лития распределяются по поверхности трубки как можно дальше друг от друга, стремясь минимизировать энергию кулоновского отталкивания между ними. Удельная энергия образования комплекса при этом линейно возрастает в зависимости от количества адсорбированных атомов и достигает значения -1,8–1,9 эВ/атом при n=8–9.

Второй этап заселения поверхности трубки литием начинается, когда содержание лития превысит 7–8 ат.% (n > 9–10). На этом этапе резко сокращается вклад каждого атома в переносимый на трубку заряд и энергию образования комплекса; между атомами лития появляются расстояния, ожидаемые для свободных тримеров и тетрамеров лития. Это свидетельствует о том, что при таких концентрациях в игру вступают химические взаимодействия атомов лития друг с другом.

При n в интервале от 40 до 50, по-видимому, исчерпывается возможность адсорбции лития на поверхности трубки в один слой и начинается процесс образования второго слоя или объемной фазы лития в виде пространственных кластеров. Вплоть до этого момента атомы лития заселяют цилиндрическую поверхность коаксиальную с трубкой. Ее радиус практически не зависит от содержания лития на трубке. Вблизи предельного заполнения первого слоя атомы адсорбированного лития образуют на упомянутой поверхности правильную тригональную решетку.

Библиографический список

1. Duclaux, L. Review of the doping of carbon nanotubes (multiwalled and single-walled) / L. Duclaux // Carbon. – 2002. – V. 40. – Pp. 1751–1764.

2. Gao, B. Electrochemical intercalation of single-walled carbon nanotubes with lithium / B. Gao, A. Kleinhammes, X.P. Tang, C. Bower, L. Fleming, Y. Wu, O. Zhou // Chemical Physics Letters. – 1999. – V. 307. – Pp. 153–157.

3. Zhao, J. First-Principles Study of Li-Intercalated Carbon Nanotube Ropes / J. Zhao, A. Buldum, J. Han, J. P. Lu // Phys. Rev. Lett. – 2000. – V. 85. – P. 170609.

4. Ye, M. Graphene-winged carbon nanotubes as high-performance lithium-ion batteries anode with super-long cycle life / M. Ye, C. Hu, L. Lv, L. Qu // Journal of Power Sources. – 2016. – V. 305. – Pp. 106–114.

5. Yoon, S. Carbon nanotube film anodes for flexible lithium ion batteries / S. Yoon, S. Lee, S. Kim, K.-W. Park, D. Cho, Y. Jeong // Journal of Power Sources. – 2015. – V. 279. – Pp. 495–501.

6. Kim, T.K. Multi-wall carbon nanotube-embedded lithium cobalt phosphate composites with reduced resistance for high-voltage lithium-ion batteries / T. K. Kim, C. S. Rustomji, H.-M. Cho, D. Chun, J.-Y. Jung, E. Caldwell, S. Jin // Electronic Materials Letters. – 2016. – V. 12. – Pp. 147–155.

7. Kong, W. Binder-free polymer encapsulated sulfur-carbon nanotube composite cathodes for high performance lithium batteries / W. Kong, L. Sun, Y. Wu, K. Jiang, Q. Li, J. Wang, S. Fan // Carbon. – 2016. – V. 96. – Pp. 1053–1059.

8. Zhao, M., Xia, Y., & Mei, L. (2005). Diffusion and condensation of lithium atoms in single-walled carbon nanotubes / M. Zhao, Y. Xia, L. Mei // Phys Rev B. – 2005. – V. 71. – P. 165413.

9. Khantha M. Interaction and concerted diffusion of lithium in a (5, 5) carbon nanotube / M. Khantha, N. A. Cordero, J. A. Alonso, M. Cawkwell, L. A. Girifalco // Phys. Rev. B. – 2008. – V. 78. – P. 115430.

10. Mpourmpakis, G. Theoreical study of alkaline metal cations in carbon nanotubes / G. Mpourmpakis, E. Tylianakis, D. Papanikolaou, G. Froudakis // Reviews on Advanced Materials Science. – 2006. – V. 11. – Pp. 92–97.

11. Liu, Y. (2004). First-principles study on lithium absorption in carbon nanotubes / Y. Liu, H. Yukawa, M. Morinaga // Computational Materials Science. – 2004. – V. 30. – Pp. 50–56.

12. Virdi, K.S. First-principle Investigation of Lithium Intercalation Behavior of a (3; 3) / K.S. Virdi, K. C. H. Kumar // Materials Science Forum. – 2013. – V. 736. – Pp. 27–31.

13. URL: http://departments.icmab.es/leem/siesta/.

14. URL: http://supercomputer.susu.ru/.

15. Senami, M. Theoretical study of adsorption of lithium atom on carbon nanotube / M. Senami, Y. Ikeda, A. Fukushima, A. Tachibana // AIP ADVANCES. – 2011. – V. 1. – P. 042106.

16. Meunier V. Ab Initio Investigations of Lithium Diffusion in Carbon Nanotube Systems / V. Meunier, J. Kephart, C. Roland, J. Bernholc // Phys. Rev. Lett. – 2002. – V. 88. – P. 075506.

17. Smirnov, B.M. Properties of dimers / B.M. Smirnov, A.S. Yatsenko // Physics-Uspekhi. – 1996. – V. 39. – Pp. 211–230.

18. Companion, A.L. A new diatomics-in-molecules study of Li3 and Li4 // Chemical Physics Letters. – 1978. – V. 56. – Pp. 500–502.

19. Liu, Y. Local electronic structure of lithium absorbed in carbon nanotubes / Y. Liu, H. Yukawa, M. Morinaga // Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 2002. – V. 387. – Pp. 323–329.

К содержанию

УДК 669.112.227.1:538.915

РАСЧЁТ АКТИВНОСТИ УГЛЕРОДА В ГЦК-ЖЕЛЕЗЕ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

Я.М. Ридный, А.А. Мирзоев

В программном пакете WIEN2k проведён расчёт энергий взаимодействия между атомами углерода в ГЦК-железе. Для проверки достоверности полученных значений энергий проведён расчёт методом Монте-Карло активности углерода. Показано хорошее качественное согласие полученной кривой активности с экспериментальными данными.

Ключевые слова: первопринципное моделирование, железо, примеси углерода, Монте-Карло, WIEN2k.

Углеродистая сталь – это наиболее распространённый материал, используемый в настоящее время. Углерод, растворённый в стали, повышает её прочность в несколько раз. Для построения последовательной теории, описывающей термодинамику твёрдых растворов Fe-C, необходимы энергии взаимодействия между атомами углерода в ГЦК-железе.

Прямых экспериментальных методов измерения энергий взаимодействия между атомами нет. Энергии взаимодействия между атомами углерода в ГЦК-железе были получены в работах [1–11]. Авторы работ [6–11] использовали термодинамическую теорию, для получения энергий взаимодействия между атомами углерода. Проблема заключается в том, что разные термодинамические теории дают абсолютно разные результаты, в которых может отсутствовать даже качественное согласие.

Более точным методом является Монте-Карло [1–5] моделирование. В работах [1–5] при моделировании производилась подгонка к данным мёссбауэровских спектров, что приводило к сильно различающимся результатам. Единственный вывод, который можно сделать из этих результатов: энергия отталкивания атомов углерода во второй координационной сфере вдвое больше, чем в первой. В работах [1, 2] энергии взаимодействия дополнительно подгонялись при помощи метода Монте-Карло под экспериментальную кривую температурной зависимости активности углерода в гамма-железе от концентрации углерода. Расчёт активности проводился по формуле 1:

$$a_c = a_{conf}\, exp(\Delta G/kT), \qquad (1)$$

где a_c – активность углерода в ГЦК-железе, a_{conf} – конфигурационная часть активности и $exp(\Delta G/kT)$ – некофигурационная часть. Данные для неконфигурационной части были получены в работах [1, 2]. В них получились различия, порядка 10–20 % в зависимости от того по какой формуле вы-

числялась активность. Нами были взяты данные из работы [1], потому что в них при вычислении экспоненты напрямую использовались экспериментальные данные об активности [12].

В данной работе расчёты проводились из первых принципов полнопотенциальным методом LAPW, с учетом обобщенного градиентного приближения PBE-GGA в программном пакете WIEN2k [13]. В нашей модели с помощью программы BINAR [14] были получены 16 различных неэквивалентных магнитных конфигураций (рис. 1), из которых были выбраны 5 наиболее низколежащих по энергии. Потом с помощью усреднения по статистическому ансамблю вычислялись энергетические параметры. Более подробно параметры, методика и модель парамагнитного состояния обсуждены в нашей предыдущей работе [15].

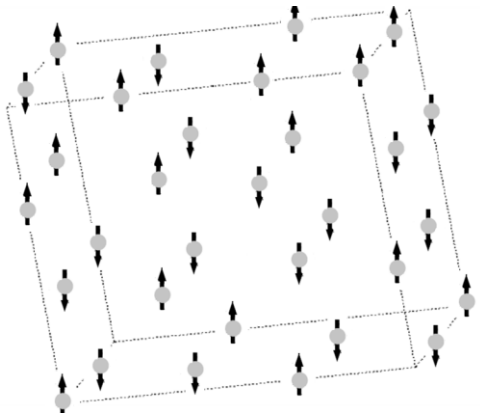


Рис. 1. Магнитная конфигурация суперячейки из 32 атомов железа, использованная для моделирования парамагнитного состояния в ГЦК-железе, обладающая наименьшей энергией. Стрелочками показаны спины атомов железа

Для нахождения энергии взаимодействия между атомами углерода из энергии системы с двумя атомами углерода вычитается энергия двух суперячеек, содержащих одиночные атомы углерода, и суммируется с энергией беспримесной суперячейки ГЦК железа:

$$\Delta E = E(Fe_{32}C_2) - 2E(Fe_{32}C) + E(Fe_{32}), \quad (2)$$

где $E(Fe_{32}C_2)$ энергия релаксированной суперячейки, состоящей из 32 атомов железа и двух атомов углерода, находящихся в октапорах. Однако из-за периодических граничных условий энергию взаимодействия во второй и третьей координационных сферах необходимо разделить пополам из-за периодических граничных условий (рис. 2). Энергии взаимодействия между атомами углерода в ГЦК-железе представлены в таблице.

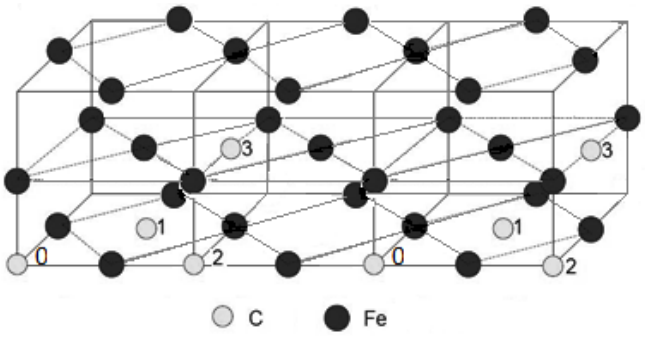


Рис. 2. Расположения атомов углерода в суперячейке из 32 атомов железа, с учётом периодических граничных условий. Новая суперячейка начинается от второго атома номер ноль. Атомы железа обозначены чёрным цветом, а углерода – светлым

Таблица

Энергии взаимодействия между атомами углерода в ГЦК-железе

Номер коор. сферы	Данная работа
1	0,06
2	0,1
3	0,005

Как видно из таблицы, наблюдается качественное согласие с результатами Монте-Карло моделирования, основанного на данных мёссбауэровских спектров. Отталкивание во второй координационной сфере вдвое больше чем в первой. Чтобы подтвердить работоспособность нашей модели и точность рассчитанных энергий взаимодействия в данной работе сопоставляется кривая активности, полученная, используя энергии взаимодействия, из нашей работы, с экспериментальными данными по активности атомов углерода в ГЦК-железе.

Для расчёта активности нами была написана программа на программном языке Fortran. Использовалась система 12*12*12 элементарных ячеек ГЦК решётки железа [1]. Расчёты проводились при температуре T=1423 K и концентрации углерода 6 ат. %. Если взять малое количество шагов в методе Монте-Карло, возможны флуктуации, которые исчезают при использовании большого числа шагов. Для оптимизации компьютерных вычислений, была проведена оптимизация числа шагов Монте-Карло, по конфигурационной активности (рис. 4) с энергиями взаимодействия полученными в работе [2] (E1 = 0,036 эВ; E2 = 0,075 эВ).

Из рис. 3 видно, что при использовании 3000 шагов Монте-Карло значение конфигурационной активности перестаёт меняться. Однако дополнительные оптимизации показали, что это значение не для всех расчётов одинаковое, поэтому чтобы избежать возможных просчётов, число шагов было увеличено до 5000.

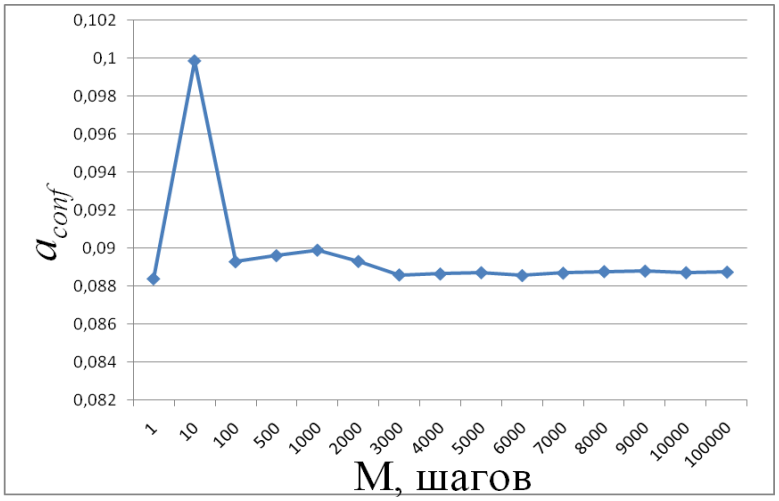


Рис. 3. Зависимость конфигурационной активности углерода в ГЦК-железе от числа шагов Монте-Карло (при T=1423 K)

Написанная программа была протестирована, путем воспроизведения данных статьи [2] (E1 = 0,036 эВ; E2 = 0,075 эВ). На рис. 4 представлено сравнение активности полученной из эксперимента и активности полученной из данных работы [2]. Как мы видим, прямые полностью совпадают. Это говорит о работоспособности используемой нами программы.

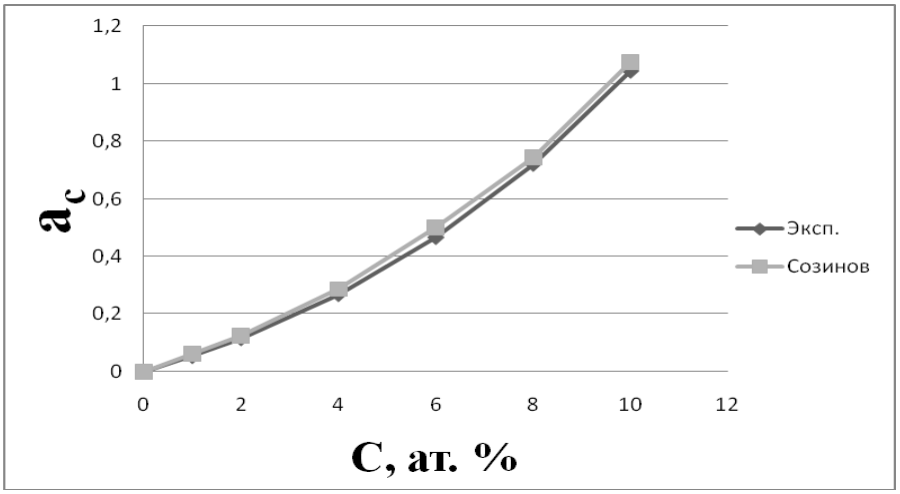


Рис. 4. Зависимость активности углерода в ГЦК-железе
от концентрации углерода (при T=1423 K)

Сравнение активности полученной из наших данных с экспериментальными представлены на рис. 5. Нами проведены расчёты при T=1173, 1273, 1373, 1423, 1573 K, но представлены графики только при двух температурах. Решено было ограничиться только двумя графиками, потому что в них не было никаких качественных отличий.

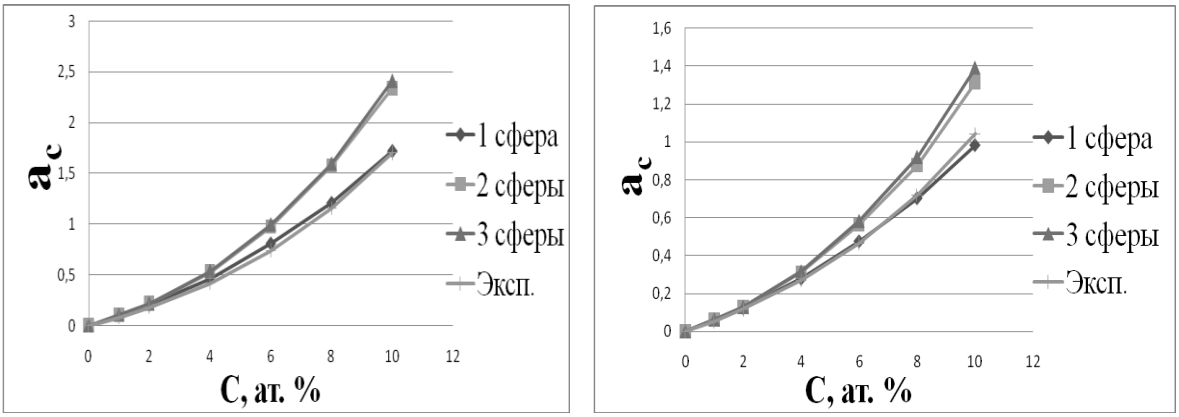


Рис. 5. Зависимость активности углерода в ГЦК-железе от концентрации.
Слева при T=1273 K, справа при T=1423 K.
Кривые даны для разного количества учитываемых координационных сфер

Из рис. 5 видно, что наилучшее согласие наблюдается, когда в расчётах использовалась только энергия взаимодействия атомов углерода в первой координационной сфере. Это открывает нам возможность использования таких расчётов, для быстрых упрощенных расчётов, когда скорость расчётов важнее точности.

Когда кривые активности получались при использовании большего количества координационных сфер, согласие немного ухудшалось, но с качественной точки зрения оно сохранилось. Это говорит о достоверности энергий взаимодействия между атомами углерода в парамагнитном ГЦК-железе, полученных в нашей работе.

Кривые активности, полученные при использовании энергий взаимодействия двух и трёх координационных сфер между атомами углерода, практически не отличаются. Это говорит о том, что использование данных взаимодействия в третьей координационной сферы не влияет существенно на результаты расчета. Это объясняется очень низким значением энергии взаимодействия между атомами углерода в ГЦК-железе E3=0,005 эВ.

Заключение. Для проверки достоверности полученных значений энергий взаимодействия между атомами углерода в парамагнитном ГЦК-железе, проведён расчёт методом Монте-Карло активности углерода. Показано хорошее качественное согласие полученной кривой активности с экспериментальными данными, что говорит о работоспособности нашей модели.

Учёт третьей координационной сферы между атомам углерода в ГЦК-железе практически не повлиял на получаемую активность углерода.

Установлено, что совпадение экспериментальной кривой активности с результатами расчета, полученными с использованием только взаимодействий в первой сфере (которое, вероятно, случайное), открывает возможность использования её для упрощенных расчётов активности.

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда проект № 16-19-10252.

Библиографический список

1. Blanter, M.S. Interaction of interstitial carbon atoms in austenite / M.S. Blanter // Journal of Alloys and Compounds. – 1999. – Vol. 291. – Pp. 167–174.

2. Sozinov, A.L. C-C interaction in iron-base austenite and interpretation of mossbauer spectra / A.L. Sozinov, A.G. Balanyuk, V.G. Gavriljuk // Acta marerelia. – 1997. – Vol. 45, no. 1. – Pp. 225–232.

3. Oda, K. Local interactions in carbon-carbon and carbon-M (M: Al, Mn, Ni) atomic pairs in FCC γ-iron / K. Oda, H. Fujimura, H. Ino // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1994. – Vol. 6, no. 3. – Pp. 679–692.

4. Надутов, В.М. Межатомное взаимодействие и распределение атомов внедрения в железо-азотистых и железо-углеродистых сплавах: автореф. дис. … д-ра физ.-мат. наук / В.М. Надутов. – Киев: ИМФ НАН Украины им. Г.В. Курдюмова, 1996. – 55 с.

5. Гаврилюк, В.Г. Распределение углерода в стали / В.Г. Гаврилюк. – Киев: Наукова Думка, 1987. – С. 208.

6. Shiflet, G.J. Further considerations on the thermodynamics of the proeutectoid ferrite reaction in Fe-C alloys / G.J. Shiflet, J.R. Bradley, H.I. Aaronson // Metallurgical Transactions A. – 1984. – Vol. 15. – Pp. 1287–1288.

7. Mclellan, R.B. The C-C interaction energy in iron-carbon solid solutions / R.B. Mclellan // Acta Metallurgica. – 1987. – Vol. 35, № 8. – Pp. 2151–2156.

8. Dunn, W.W. The Application of Quassi-chemical Solid Solution Model to Carbon Austenite / W.W. Dunn, R.B. McLellan // Metall Trans. – 1970. – Vol. 1, № 5. – Pp. 1263–1265.

9. Кожеуров, В.А. К термодинамике растворов внедрения / В.А. Кожеуров // Известия ВУЗов. Черная металлургия. – 1965. – № 2. – С. 10–16.

10. Mou, Y. The carbon-carbon interaction energy in alpha Fe-C alloys / Y. Mou, H.I. Aaronson // Acta Metallurgica. – 1989. – Vol. 37. – Issue 3. – Pp. 757–765.

11. Могутнов, Б.М. Термодинамика железо-углеродистых сплавов / Б.М. Могутнов, Н.А. Томилин, Л.А. Шварцман. – М.: Металлургия, 1972. – 328 с.

12. Ban-ya, S. Thermodynamic of Austenitic Fe-C Alloys / S. Ban-ya, J.F. Elliott, J. Chipman // Metallurgical Transactions. – 1970. – Vol. 1. – Pp. 1313–1320.

13. Schwarz, K. Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package for material science / K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen // Computer Physics Communications. – 2002. – Vol. 147. – Pp. 71–76.

14. Деянов, Р.З. ODSS(Ordered-Disordered-Solid-Solution) Ver.1.–binar Программа расчета неупорядоченных сверхячеек для моделирования твердых растворов замещения / Р.З. Деянов, Н.Н. Еремин, В.С. Урусов. – М. (2006–2007).

15. Ридный, Я.М. Ab-initio моделирование энергии растворения атома углерода в парамагнитном ГЦК-железе / Я.М. Ридный, А.А. Мирзоев, Д.А. Мирзаев // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика». – 2014. – Т. 6, № 3. – С. 86–91.

К содержанию

УДК 514.174.6 + 548.121

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФРАКТАЛА ИЗ ПЯТИКОНЕЧНЫХ ЗВЕЗД ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ СТРУКТУРЫ С ЛОКАЛЬНО ДЕЙСТВУЮЩИМИ ПЛОСКОСТЯМИ ЗЕРКАЛЬНОГО ОТРАЖЕНИЯ И ОСЯМИ СИММЕТРИИ

А.А. Поляков

Предложена методика описания структуры из пятиугольников и пятиконечных звезд с помощью фракталов из пятиконечных звезд. Данная структура была построена ранее с использованием локальных операций зеркального отражения и осей симметрии 5 порядка. Показана реализация шагов: увеличение порядка «пятиугольного снега»; действие плоскостей зеркального отражения на звезды предыдущего шага; расположение составных звезд в порах между лепестками «пятиугольного снега».

Ключевые слова: фрактал, пятиконечная звезда, пятиугольник, квазипериодическая решетка.

Геометрические построения из пятиугольников и пятиконечных звезд издавна поражали исследователей разнообразием. Например, первые такие построения изобразил Кеплер [1]. Широко известна мозаика Роджера Пенроуза [2], которая имеет локальную и глобальную симметрию пятого порядка; закономерно и самоподобно, но не периодически, заполняет бесконечную плоскость. Пенроуз начинал изобретение мозаики, составленной из ромбов двух видов, со структуры из пятиугольников и звезд, с добавлением еще двух типов элементов. Маккей обсуждавший в работе [3] геометрические конструкции с осями 5 порядка, приводит интересный пример соединения пятиугольников, который он назвал «пятиугольные снежинки». Эта структура, которую можно считать фрактальной, характеризуется увеличением пор на каждом этапе построения. В работе [4] проведена попытка заполнить поры этого «пятиугольного снега» с использованием локальных операций симметрии: зеркального отражения и действия оси 5 порядка. Интерес к геометрическим объектам, обладающим осями симметрии 5 порядка, значительно усилился после открытия Д. Шехтманом икосаэдрических квазикристаллов [5].

В работах [6] изучалась подробно геометрия паркета Пенроуза и было замечено, что при разбиении это структуры на слои можно наблюдать структуры, которые обозначены, как кластеры из пятиконечных звезд одинакового размера. Позднее эти кластеры были охарактеризованы как фракталы [7]; выдвинут новый подход к построению целого класса фракталов из пятиконечных звезд, рассмотрены различные способы описания таких фракталов [8]. В [9] предложен фрактал из пятиконечных звезд, с помо-

щью которого можно описать паркет Пенроуза. Заметим, что фракталы из пятиконечных звезд нельзя отнести к мозаикам, так как его строительные элементы – пятиконечные звезды – не заполняют плоскость без зазоров.

В настоящей работы будет рассмотрен вопрос о возможности описать операции симметрии, применяемые для построения «пятиугольного снега» и заполнения пор этой конструкции [4], с помощью фракталов из пятиконечных звезд. Разберем подробнее методику построения этой структуры. Основной мотив: правильный пятиугольник, который окружен пятеркой таких же пятиугольников, которые касаются центральный своими сторонами. Было предложено рассматривать одновременное действие плоскостей зеркального отражения на центральный пятиугольник (см. рис. 1а). Повторение такого действия на составной пятиугольник 5(I) порождало кластер 5(II), затем кластер 5(III) и т.д. Данная операция была названа в [4] «Раскрытие цветка из пятиугольников». Каждый этап построения «Цветка пятиугольников» сопровождался образованием все более разветвленных пор между его лепестками. Для заполнения пор использовалась операция «Рождение звезды» – плоскости симметрии лепестков 5(II) пересекались в точке, которая являлась центром пятиугольника в τ раз меньшего, чем исходные пятиугольники ($\tau = \left(1+\sqrt{5}\right)/2 \approx 1.618$ – золотое сечение). Этот пятиугольник является ядром правильной пятиконечной звезды (см. рис. 1б), которая заполнила часть пространства между лепестками 5(II). Дальнейшее действие операций зеркального отражения на полученный составной пятиугольник включало в себя и полученные звезды. В структуре 5(III) наблюдаются увеличивающие поры, которые предложено [4] заполнять операцией под названием «Закрытие цветка из звезд». В результате этой операции между лепестками предфрактала 5(III) образуется построение из звезд (рис. 1в), аналогичное конструкции 5(I), если в ней пятиугольники заменить звездами.

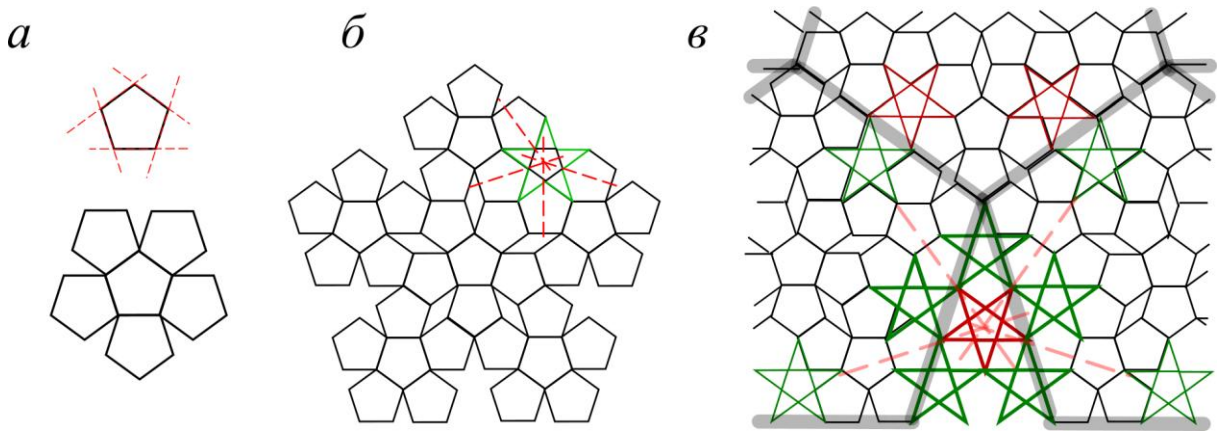


Рис. 1. Построение квазипериодической структуры из пятиугольников и звезд [4]: *а*) действие операций симметрии на пятиугольник; *б*) «Рождение звезды»; *в*) образование «Цветка из звезд» в порах структуры

Геометрические свойства «пятиугольного снега». Пусть 5 реперных векторов выходят из центра исходного пятиугольника и направлены в его вершины (см. рис. 2). Отражение от зеркальных плоскостей приводит к тому, что центры лепестков 5(I) расположены в точках с координатами типа (11000) (данные координаты допускают циклическую перестановку индексов). Расстояние до этих точек равно $r = 2\cos(2\pi/10) = \tau$, если считать, что реперные вектора по модулю равны 1. Положение точки, в которой зарождаются звезды, определяется пересечением осей симметрии соседних пятиугольников – лепестков (точка *B* на рис. 2). Его можно выразить суммой реперных векторов $e_0 + e_1 + e_2$ (на рис. 2, *OA+AB+BC = OD+DE+EC)* или, при записи с помощью индексов – (11100). Эта точка также расположена на расстоянии τ от центра.

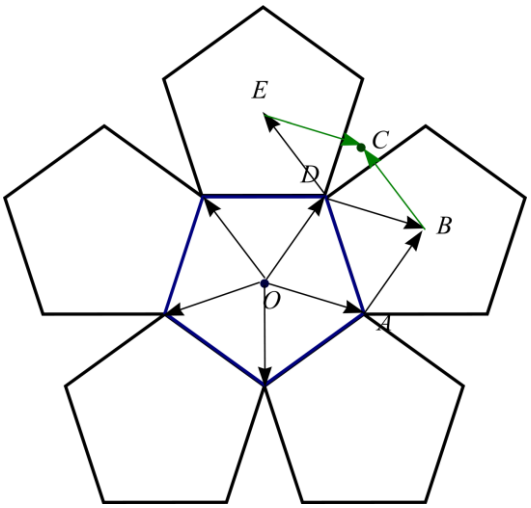


Рис. 2. Предфрактал 5(I).
Точка *B* – центр пятиугольника – лепестка,
точка *C* – центр формирования фрактала
из звезд на следующих этапах роста

Для описания данной структуры с помощью фракталов из пятиконечных звезд воспользуемся ***абсолютной инфляционной*** записью фрактала [8]. Для построения фрактала на каждом этапе выбираются обобщенные звезды, размеры которых определяются формулой $a_k = a\tau^{N_k}$, где N_k = 0,1,2,…, причем показатели N_k образуют неубывающую последовательность. На каждом этапе выбирается одна из возможных ориентаций звезд, связанных операцией центральной инверсии. Эти ориентации обозначаются символами ‘*w*’(white) и ‘*b*’(black). Фрактал записывается в виде ряда размерных чисел и ориентаций:

$$^{ia}N_0c_0N_1c_1N_2c_2\ldots N_kc_k\ldots$$

Построение фрактала с помощью операции инфляции можно описать следующими шагами:

1. Выбирается исходная звезда размером $a_0 = a\tau^{N_0}$, с ориентацией «*w*» или «*b*».

2. По вершинам обобщенной звезды Z_1 размера $a_1 = a\tau^{N_1}$, ориентации c_1 располагаем звезды исходного размера и ориентации так, что их центры совпадают с десятью вершинами обобщенной звезды Z_1. Сама обобщенная звезда Z_1 не отображается.

3. Кластеры звезд, полученные на предыдущем этапе, размножают и располагают по вершинам обобщенной звезды Z_2 (с размером, определяемым числом N_2, и ориентацией c_2). Совпадающие точки учитывают один раз. Обобщенная звезда Z_2 не отображается.

Последний пункт повторяется, варьируется размер и ориентация обобщенной звезды.

Данный подход к описанию фрактала из пятиконечных звезд является весьма гибким и позволяет описать разнообразные фракталы. Наиболее самоподобными будут фракталы с постоянной разностью размерных чисел $N_k - N_{k-1}$ и повторяющейся последовательностью ориентаций.

Рассмотрим, как можно, с помощью фракталов из пятиконечных звезд, описать действие операции зеркального отражения на центральный пятиугольник.

Описание роста «пятиугольного снега». В качестве пятиугольников в «пятиугольном снеге» будем использовать ядра звезд. Заметим, что ориентация центрального пятиугольника после действия в 5(I) плоскостей зеркального отражения меняется на противоположную у лепестков составного пятиугольника. Расстояние до центров пятиугольников-лепестков в τ раз больше расстояния до вершин исходного пятиугольника, эти центры образуют пятиугольник, ориентированный противоположно исходному пятиугольнику. Если использовать в качестве внутреннего пятиугольника ядро звезды 1*w*, то лепестки описываются предфракталом ${}^{ia}1b2b$. Заметим, что при построении фрактала из звезд исходные этапы удаляются, а при построении «пятиугольного снега» сохраняются, поэтому структуру 5(I) можно считать объединением двух фракталов, такое объединение будем отображать символом ‘+’:

$${}^{ia}(1w + 1b2b).$$

На следующем шаге линии зеркального отражения проводятся по ребрам лепестков 5(I), они образуют пятиугольник, который больше исходного в $\tau + 1 = \tau^2$ раз. Соответственно, центры лепестков 5(II) будут находиться в τ^3 раз дальше, чем вершины исходного пятиугольника. Ориентация положения лепестков и ориентация самих лепестков противоположна этим свойствам пятиугольников предыдущего шага. Таким образом, лепестки 5(II) описываются фракталом:

$$^{ia}(1b\ +1w2w)4w.$$

Добавим внутреннюю часть:

$$^{ia}(1w\ +\ 1b2b\ +\ 1b4w\ +1w2w4w).$$

Такое быстрое увеличение числа фракталов можно снизить, вспомнив, что рассматриваются фракталы из звезд, в которых элементы располагаются в десяти точках, причем координаты вершин лепестков 5(I) описываются пятиугольником в τ^2 большим, чем ядро звезды и ориентированным противоположно.

Кроме того, у предфрактала вида $^{ia}0w2w4w...(2k)w$ предфрактал шага k–2 оказывается в центре структуры. Это связано с тем, что в предфрактале $^{ia}0w2w$ вершины звезд соединяются в центре (см. рис. 3). Поэтому в центре предфрактала $^{ia}1w2w4w$ (2) находится звезда $1w$.

Здесь происходит совпадение точек двух предфракталов, поэтому можно убрать звезду $1w$:

$$^{ia}(1b2b\ +\ 1b4w\ +1w2w4w),$$

заметим, что у звезды $2b$ в направлении, противоположном точкам ядра (w), на расстоянии в τ^2 больше ядра ($4w$) находятся вершины лепестков, которые совпадают с соответствующими точками ядра звезды $4w$, поэтому предфрактал $1b4w$ можно удалить, тогда:

$$^{ia}(1b2b\ +\ 1w2w4w).$$

Далее, описание 5(III): инверсия 5(II) и расположение по вершинам обобщенной звезды $6b$:

$$^{ia}(1w2w\ +1b2b4b)6b.$$

Объединение с предыдущим шагом:

$$^{ia}(1b2b\ +\ 1w2w4w)\ +\ ^{ia}(1w2w\ +\ 1b2b4b)6b.$$

Заметим, что лепестки ядра $4w$ можно обозначить, как $6b$, поэтому $1w2w6b$ можно удалить, так как его центральная часть совпадет с $1w2w4w$:

$$^{ia}(1b2b\ +\ 1w2w4w)\ +\ ^{ia}1b2b4b6b.$$

У предфрактала $^{ia}1b2b4b6b$ в центре находится предфрактал $^{ia}1b2b$ порядка k–2, поэтому его можно удалить:

$$^{ia}1w2w4w\ +\ ^{ia}1b2b4b6b.$$

Следующий шаг – 5(IV):

$$^{ia}(1w2w4w\ +\ ^{ia}1b2b4b6b)+\ ^{ia}(1b2b4b\ +\ ^{ia}1w2w4w6w)8w.$$

В предфрактале $^{ia}1w2w4w6w8$w, в центре, находится предфрактал $^{ia}1w2w4w$, который можно удалить; лепестки звезды $6b$ совпадают с ядром звезды $8w$, поэтому $^{ia}1b2b4b8$w – удаляется, получим:

$$^{ia}1b2b4b6b+\,^{ia}1w2w4w6w8w.$$

По индукции, можно предложить следующий вид записи предфрактала «пятиугольный снег» для шага $2k$:

$$^{ia}1b2b4b6b\ldots(4k–2)b + \,^{ia}1w2w4w6w8w\ldots(4k)w.$$

Запись для нечетного шага $2k+1$:

$$^{ia}1b2b4b6b\ldots(4k+2)b+\,^{ia}1w2w4w\ldots(4k)w.$$

Относительная инфляционная запись фрактала [8] позволяет те же фракталы записать более кратко. Для шага $2k$:

$$^{i}1b1w(2w)_{2k–2} + \,^{i}1w1w(2w)_{2k–1}.$$

Для шага $2k+1$:

$$^{i}1b1w(2w)_{2k} + \,^{i}1w1w(2w)_{2k–1}.$$

Отметим, что фракталу «пятиугольный снег» соответствует только центральная часть полученного предфрактала, ограниченная пятиугольником больше исходного в τ^N раз, где N – шаг построения фрактала.

Описание роста «Цветка из звезд». Рассмотрим фрактал «Цветок из звезд», который должен заполнять поры решетки «пятиугольного снега». В этом фрактале, фактически, формируется аналогичная структура, однако вместо пятиугольников используются звезды. Рассмотрим построение такого «Цветка из звезд».

Впервые звезда появляется в лепестках 5(II). Ориентация пятиугольников лепестков – «белая»(w), поэтому ориентация исходных звезд – «черная»(b), размер в τ раз меньше исходных пятиугольников, поэтому вначале образуется звезда $Z(0) = 0b$. Ориентация лепестков составной звезды следующего шага – противоположная, центры звезд расположены в τ раз больше размера пятиугольников из вершин лепестков, то есть на расстоянии τ^3, поэтому лепестки фрактала $Z(\mathrm{I}) = 0w3b$, а весь предфрактал можно описать объединением:

$$^{ia}(0b+0w3b).$$

По аналогии с фракталом «пятиугольный снег» строится $Z(\mathrm{II})$:

$$^{ia}(0b+0w3b) + \,^{ia}(0w+0b3w)5w = |\text{можно удалить } 0b,0w5w| =$$
$$= \,^{ia}0w3b + \,^{ia}0b3w5w.$$

Предфрактал $Z(\mathrm{III})$, удаляем совпадающие структуры:

$$^{ia}0w3b + \,^{ia}0b3w5w+(\,^{ia}0b3w + \,^{ia}0w3b5b)7b =$$
$$= \,^{ia}0w3b5b7b+\,^{ia}0b3w5w.$$

По индукции можно предложить описание предфракталов шага $2k$:

$$^{ia}0w3b\ldots(4k–1)b + \,^{ia}0b3w5w\ldots(4k+1)w.$$

Предфрактал $Z(2k+1)$:

$$^{ia}0w3b\ldots(4k+3)b + {}^{ia}0b3w5w\ldots(4k+1)w.$$

В ***относительной инфляционной*** записи те же фракталы имеют следующий вид, для шага $2k$:

$$^{i}0w3b(2w)_{2k-2} + {}^{i}0b3b(2w)_{2k-1}.$$

Предфрактал $Z(2k+1)$:

$$^{i}0w3b(2w)_{2k} + {}^{i}0b3b(2w)_{2k-1}.$$

Расположение «Цветка из звезд» в порах «пятиугольного снега». Предфрактал «Цветок из звезд» формируется не в центре, как это было показано выше, а в свободных пространствах между лепестками «Цветка из пятиугольников».

Операции зеркального отражения действует и на них, что приводит к их размножению, в то же время предфракталы большего порядка – «Цветки из звезд» появляются на каждом шаге роста структуры.

Рассмотрим, как располагаются дополнительные звезды, которые появляются в 5(II) – «Цветке из пятиугольников» второго порядка $^{ia}1w2w4w$. Располагается звезда в полости между лепестками этого предфрактала, которую можно описать как точки ядра звезды $4b$ (см. объяснение выше в *Геометрических свойствах «пятиугольного снега».*). Таким образом, расположение звезд на этом этапе описывается предфракталом $^{ia}0b4b$. Операции зеркального отражения, порождающие «Цветок из пятиугольников», действуют также и на звезды, напомним, что эти операции выражаются в инверсии структуры и расположении центра по вершинам пятиугольника, в τ раз большего, чем исходный. Это можно отразить следующим образом для 5(III):

$$^{ia}0w4w6b.$$

Напомним, что в центре структуры сохраняется пять звезд, появившихся на стадии 5(II) – $^{ia}0b4b$, поэтому окончательно, с их учетом получим:

$$^{ia}0b4b + {}^{ia}0w4w6b.$$

Кроме того, в 5(III) появляется составная звезда Z(I) в положениях, противоположных лепесткам, то есть, в положении $6w$:

$$^{ia}(0b+0w3b)6w.$$

Объединим все структуры, появившиеся в 5(III) – «Пятиугольный снег», звезды, появившиеся на II этапе и «Цветок из звезд» Z(I):

$$^{ia}1w2w4w + {}^{ia}1b2b4b6b + {}^{ia}0b4b + {}^{ia}0w4w6b + {}^{ia}(0b+0w3b)6w.$$

Процесс дальнейшего роста структуры сопровождается образованием новых «Цветков из звезд» следующих порядков типа в порах между лепе-

стками, в то же время операция зеркального отражения сохраняет все предфракталы из звезд предыдущих порядков. Запишем следующий шаг в виде объединения «Пятиугольного снега» – 5(IV) (обозначим символом *P*); звезд во внутренней части структуры (Z); действия операции зеркального отражения на эти звезды, которое обозначим *M*; рождение *Z*(II) в порах между лепестками предфрактала, которое обозначим, как *B*:

$$P = {}^{ia}1b2b4b6b + {}^{ia}1w2w4w6w8w,$$
$$Z = {}^{ia}0b4b + {}^{ia}0w4w6b + {}^{ia}(0b + 0w3b)6w,$$
$$M = {}^{ia}(0w4w + 0b4b6w + 0w6b + 0b3w6b)8w,$$
$$B = {}^{ia}(0w3b + 0b3w5w)8b.$$

Следует отметить, что будет наблюдаться совпадение некоторой части предфракталов из звезд, в этом случае их нужно будет учитывать только один раз. Также заметно совпадение значительного количества вершин «Пятиугольного снега» и предфракталов «Цветок из звезд», что также надо учитывать, удаляя повторения. Рост структуры можно описать алгоритмом, учитывающим эти совпадения и рождение новых предфракталов, на каждом этапе используя объединение операций *P*, *Z*, *M* и *B*, описанных выше. Для проверки непротиворечивости объединений фракталов приведенная структура была визуализирована с применением программы, написанной в среде MATLAB. В пределах пятиугольника – 5(IV) можно удалить следующие предфракталы, которые перекрываются другими: ${}^{ia}0b6w$, ${}^{ia}0w3b8b$, ${}^{ia}0w4w8w$, ${}^{ia}0b4b6w8w$, ${}^{ia}0b3w6b8w$.

С учетом удаления, остаются в пределах 5(IV):

$$P = {}^{ia}1b2b4b6b + {}^{ia}1w2w4w6w8w,$$
$$Z = {}^{ia}0b4b + {}^{ia}0w4w6b + {}^{ia}0w3b6w,$$
$$M = {}^{ia}0w6b8w,$$
$$B = {}^{ia}0b3w5w8b.$$

Дальнейший рост структуры будет состоять из шагов, описанных выше: 1) увеличение порядка «пятиугольного снега»; 2) сохранения фракталов из звезд предыдущего шага; 3) действие плоскостей зеркального отражения на звезды предыдущего шага; 4) рождение составной звезды следующего порядка в порах между лепестками. Все эти шаги непротиворечиво описываются фракталами из звезд. При росте данного фрактала формируются увеличивающиеся области с преимущественной плотностью элементов одного сорта, что значительно отличается, например, от паркета Пенроуза, в которой строительные элементы располагаются однородно.

Библиографический список

1. Kepler J. The Harmony of the World / J. Kepler // The American Philosophical Society. – 1997. – 94 p.

2. Penrose, R. Pentaplexity: A Class of Nonperiodic Tilings of the Plane / R. Penrose // Eureka. – 1978. – 39. – Pp. 16–22.

3. Маккей, А.Л. De nive quinquangula – о пятиугольных снежинках / А.Л. Маккей // Кристаллография. – 1981. – Вып. 5. – С. 910–919.

4. Поляков, А.А. Применение операций симметрии для построения квазипериодических структур на плоскости / А.А. Поляков // Письма в ЖЭТФ. – 1997. – Т. 65. – Вып. 8. – С. 635–640.

5. Shechtman, D. Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry / D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, and J. W. Cahn // Phys. Rev. Lett. – 1984. – Vol. 53. – N 20. – Pp. 1951–1953.

6. Polyakov, A.A. Presentation of Penrose tiling as set of overlapping pentagonal stars / A.A. Polyakov // Journal of Physics: Conference Series. – 2008. – Vol. 98, 012025.

7. Polyakov, A.A. Fractal structures of regular pentagonal stars in Penrose tiling / A.A. Polyakov // Russian Metallurgy (Metally). – 2012. – I. 8. – Pp. 719–722.

8. Поляков, А.А. Инфляционный и дефляционный подходы к описанию фрактала из пятиконечных звезд / А.А. Поляков // Наука ЮУрГУ. Секции естественных наук: материалы 66-й науч. конф. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2014. – С. 247–253.

9. Поляков, А.А. Построение паркета Пенроуза с помощью фрактала из пятиконечных звезд / А.А. Поляков // Расплавы. – 2016. – Вып. 2. – С. 118–122.

К содержанию

УДК 669.112.227.34 + 669.017.3 + 669.15-194

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИФФУЗИИ УГЛЕРОДА В МАРТЕНСИТЕ СТАЛИ

А.А. Мирзоев, П.В. Чирков

Методом молекулярной динамики проведено моделирование диффузии углерода в мартенсите стали. Получены зависимости коэффициента диффузии от температуры и содержания углерода в сплаве.

Ключевые слова: сталь, мартенсит, метод молекулярной динамики, диффузия.

Мартенситное превращение протекает при резком охлаждении аустенита системы железо-углерод и является основой закалки стали, так как именно оно связано с повышением твердости и прочности. Исследование кристаллической решетки мартенсита, впервые проведенное Г.В. Курдюмовым и др. [1], показало, что мартенситу присуща тетрагональная решетка, которую следует рассматривать как несколько растянутую вдоль одно-

го направления решетку α-железа (ОЦК). Параметры решетки мартенсита *a* и *c* при комнатной температуре оказались линейно зависящими от концентрации углерода.

Для объяснения тетрагональности мартенсита была создана термодинамическая теория [2–4], основанная на рассмотрении свободной энергии как функции параметра порядка, который зависит от расположения атомов углерода по октаэдрическим подрешеткам. Данная теория смогла показать, что при определенных условиях термодинамически стабильно заполнение атомами углерода октапор одного типа.

Однако для более глубокого понимания механизма мартенситного перехода необходимо знание кинетики углерода в сплаве. В работах [5, 6] экспериментально были определены зависимости коэффициента диффузии от температуры для феррита с концентрацией углерода $\approx 1{,}5$ ат. %. Для большего содержания углерода в литературе данные отсутствуют.

В данной работе представлены результаты моделирования диффузии углерода в мартенсите методом молекулярной динамики, выполненные в программном пакете LAMMPS [7] с использованием межчастичного потенциала погруженного атома (EAM) [8]. Ранее [9, 10] было показано, что такой подход позволяет адекватно описать взаимодействие внедренных атомов углерода в ОЦК железе.

Все расчеты были проведены с термостатом и баростатом Нозье-Гувера [11, 12], при этом прикладываемое напряжение контролировалось вдоль каждой оси независимо. Для исключения влияния эффектов, связанных с наличием свободных поверхностей использовались периодические граничные условия, шаг по времени равнялся 1 фс. Начальная конфигурация представляла собой ОЦК решетку из 16000 атомов железа, в которой углерод случайно распределялся по октаэдрическим междоузлиям. При этом минимально возможное расстояние между ближайшими атомами углерода было выбрано равным параметру решетки a_0=2,866 Å, т.к. согласно данным *ab initio* расчетов [13] атомы углерода в ОЦК решетке железа на малых расстояниях испытывают отталкивание.

На рис. 1 представлена временная зависимость среднего квадрата смещения атомов углерода от начального положения (сплошная линия), а также результат линейной аппроксимации методом наименьших квадратов (пунктир). Стоит отметить, что при расчете перемещения углерода периодические граничные условия не должны учитываться, т.к. это окажет влияние на итоговый результат. Из рисунка видно, что начиная со времени 50 нс происходит линейный рост среднего квадрата смещения $\left\langle r^2 \right\rangle$, при этом угловой коэффициент прямой связан с коэффициентом диффузии D согласно выражению:

$$D = \frac{1}{6}\frac{\left\langle r^2 \right\rangle}{t}.$$

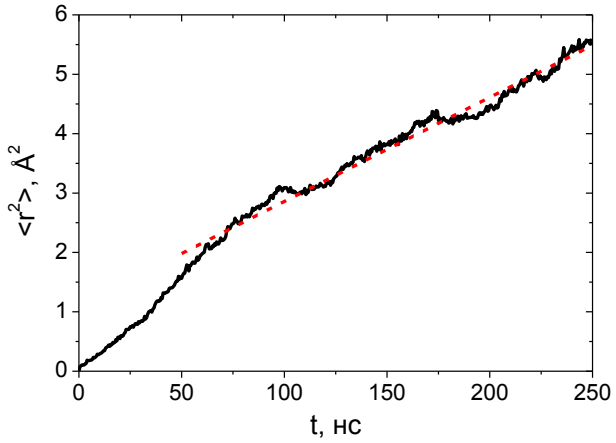


Рис. 1. Средний квадрат перемещения атомов углерода
от времени (сплошная линия)
и линейная аппроксимация (пунктир) полученных результатов

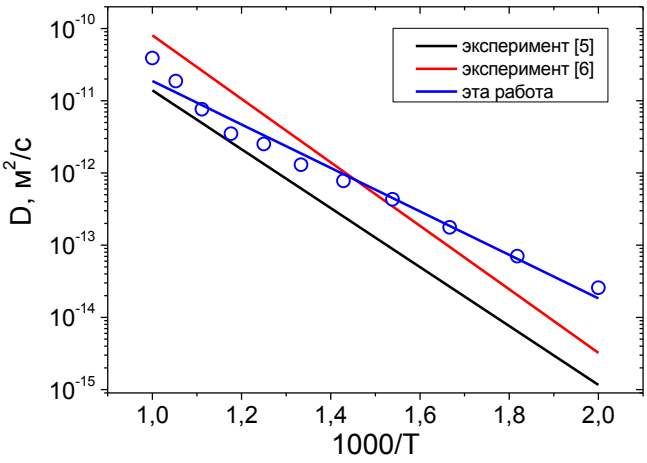


Рис. 2. Зависимости диффузии от обратной температуры

В проведенных расчетах погрешность определения углового коэффициента лежала в интервале $20 \div 30$ %.

Сравнение (рис. 2) результатов моделирования зависимости коэффициента диффузии от температуры с доступными экспериментальными данными [5, 6] для феррита ($c \approx 1{,}5$ ат. %) показывает, что расчетные данные также демонстрируют экспоненциальную зависимость согласно уравнению Аррениуса:

$$D = D_0 e^{\frac{E_a}{k_B T}},$$

где E_a - энергия активации диффузии, k_B - постоянная Больцмана, T - температура, D_0 - коэффициент. Однако полученное значение энергии актива-

ции 0,62 эВ несколько отличается от величин 0,83 [5] и 0,71 эВ [6] полученных из эксперимента. Известно, что значение E_a примерно равно энергетическому барьеру при миграции атома углерода из одной октапоры в соседнюю, который согласно данным [13] моделирования из первых принципов составляет 0,9 эВ, а используемый в данной работе потенциал межчастичного взаимодействия дает значение 0,63 эВ.

Зависимость коэффициента диффузии от концентрации углерода c при $T = 500$ К представлена на рис. 3. При увеличении c происходит значительное замедление диффузии, что вызвано сокращением среднего расстояния между атомами углерода, а значит, и более сильным взаимодействием между ними.

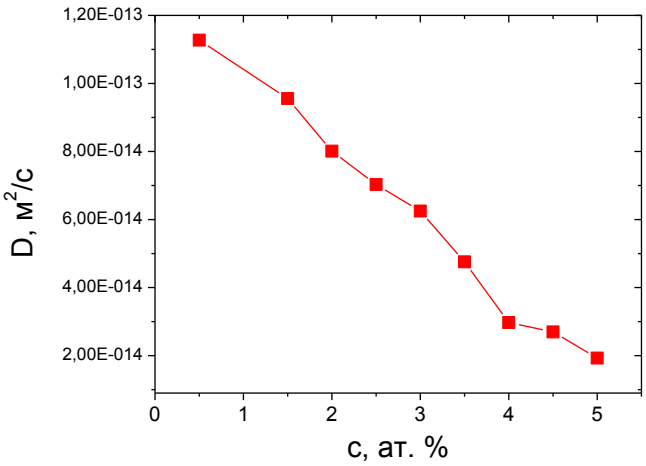


Рис. 3. Коэффициент диффузии
как функция концентрации углерода

Итак, в данной работе методом молекулярной динамики были рассчитаны концентрационные и температурные зависимости коэффициента диффузии углерода в железе. Полученные результаты демонстрируют удовлетворительное согласие с экспериментальными данными, наблюдаемые различия обусловлены как погрешностями расчета, так и особенностями используемого потенциала. Также было найдено, что при увеличении содержания углерода в сплаве происходит значительное уменьшение коэффициента диффузии.

Библиографический список

1. Курдюмов, Г.В. Кристаллическая решётка мартенсита. Механизм А-М превращения и поведение углерода в мартенсите / Г.В. Курдюмов // ФММ. – 1976. - Т. 42, №. 3 – С. 527–545.

2. Zener, C. Theory of Strain Interaction of Solute Atoms / C. Zener // Phys. Rev. - 1948. - Vol. 74, №. 6. - Pp. 639–647.

3. Хачатурян, А.Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов / А.Г. Хачатурян. – М.: Наука, 1974. – 384 с.

4. Хачатурян, А.Г. Углерод в мартенсите стали. Несовершенство кристаллического строения и мартенситные превращения / А.Г. Хачатурян. – М: Наука, 1972. – 238 с.

5. Da Silva, J.R.G., McLellan, R.B., Diffusion of carbon and nitrogen in BCC iron / J.R.G. Da Silva, R.B. McLellan // Materials Science and Engineering. – 1976. – V. 26, Pp. 83–87.

6. Brandes, E.A., Smithells metals reference book / E.A. Brandes – London: Butterworths, 1983. – 1025 p.

7. Plimton, S. Fast Parallel Algorithm for Short Range Molecular Dynamics / S. Plimton // Journal of Computational Physics. – 1995. – V. 117, № 1. – Pp. 1–19.

8. Lau, T. Many-Body Potential for Point Defect Clusters in Fe-C Alloys / T. Lau, C.J.F. Forst // Phys. Rev. Lett. – 2007. – V. 98, № 21. – 215501.

9. Чирков, П.В. Investigation of the Process of Martensite Tetrahedral Distortion Formation by Molecular Dynamics / П.В. Чирков, А.А. Мирзоев, Д.А. Мирзаев // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2014. – Т. 14, № 2. – С. 54–58.

10. Чирков, П.В. Влияние внешних напряжений на тетрагональность мартенсита углеродистых сталей / П.В. Чирков, А.А. Мирзоев, Д.А. Мирзаев // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2016. – Т. 16, № 1. – С. 13–22.

11. Hoover, W.G. Canonical Dynamics: Equilibrium Phase-Space Distributions / W.G. Hoover // Phys. Rev. A. – 1985. – V. 31, №. 3. – Pp. 1695–1697.

12. Nose, S. Constant-Temperature Molecular Dynamics / S. Nose // J. Phys.: Condens. Matter. – 1990. - V. 2 - P. 115–119.

13. Domain, C. Ab initio Study of Foreign Interstitial Atom (C, N) Interactions with Intrinsic Point Defects in α-Fe. / Domain C., Becquart C.S., Foct J. // Phys. Rev. B. - 2004. - Т. 69., № 14. – 144112.

К содержанию

УДК 534.2:535.4 + 621.38-022.532

КОНТРОЛЬ ТОЛЩИНЫ ТОНКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОЛН ЛЭМБА

Х.Б. Толипов, Д.Г. Клещев

Описана экспериментальная установка, позволяющая определять толщину тонких металлических пленок. Предложенный метод основан на зависимости фазовой скорости распространяющихся вдоль пленки гармонических антисимметричных волн Лэмба от ее толщины. Точность измерения составила 8 % и практически не зависела от толщины пленки.

Ключевые слова: тонкие пленки, волновое поле, упругие волны Лэмба, пьезодатчики.

Задача определения толщины тонких металлических пленок является одной из актуальных проблем микро-, наноэлектроники. Известные методы контроля толщины пленок, такие как микровзвешивание, измерение электросопротивления, растровая и трансмиссионная электронная микроскопия, и др. [1, 2], не обеспечивают требуемой точности измерения и характеризуются высокими трудозатратами.

Широко используемые акустические методы, основанные на возбуждении объемных волн, например, эхо-импульсный способ [3], применяются, в основном, для контроля массивных изделий, толщина которых значительно больше длины акустической волны.

Оценим возможность применения этого метода для измерения толщины тонких изделий. Длина волны, определяемая по формуле: $\lambda = vt / f$ (где vt – скорость сдвиговой волны; f – частота колебаний), при максимальной частоте волн, возбуждаемых серийно выпускающимися пьезодатчиками ($f_{max} = 10$ МГц) и скорости сдвиговой волны в металлах – ~ 3000 м/с, составляет ~ 0,3 мм. Эта величина и является нижним пределом толщины пленок, которые можно измерить этим методом. Отметим также, что при приближении толщины пленки к этому пределу резко возрастает погрешность измерения.

В настоящей работе разработана методика и описана несложная лабораторная установка для измерения толщины тонких металлических пленок нанометрового размера, использующая стандартные приборы и позволяющая быстро и с достаточной точностью проводить операции.

Для решения поставленной задачи были использованы акустические антисимметричные волны Лэмба [4], скорость распространения которых вдоль пленки зависит от ее толщины (рис. 1). Общеизвестно, что скорость распространения волны определяется временем ее прохождения между двумя пьезодатчиками, расположенными на определенном расстоянии

друг от друга (база измерения). Нами установлено, что вследствие явления дисперсии, импульсный метод измерения скорости дает большую погрешность. Это связано с тем, что импульс волны, представляющий собой, по сути, волновой пакет, по ходу движения существенно изменяется по форме, что приводит к неопределенности измерения времени между исходным и пришедшим импульсами. Для исключения этой неопределенности был использован непрерывный режим возбуждения гармонических акустических волн строго определенной частоты, позволяющий непосредственно определять фазовую скорость волны [5].

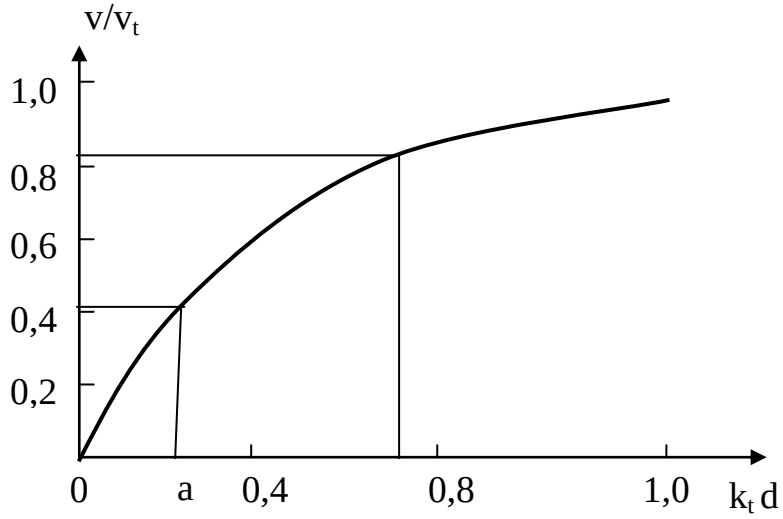


Рис. 1. Зависимость относительной скорости ультразвуковой антисимметричной волны Лэмба от толщины металлических пленок

Лабораторная установка состоит из генератора стандартных сигналов ГСС Г4–18А, высоковольтного усилителя, излучающего и приемного пьезодатчиков марки П-121 и двухлучевого осциллографа TDS-2202 (рис. 2).

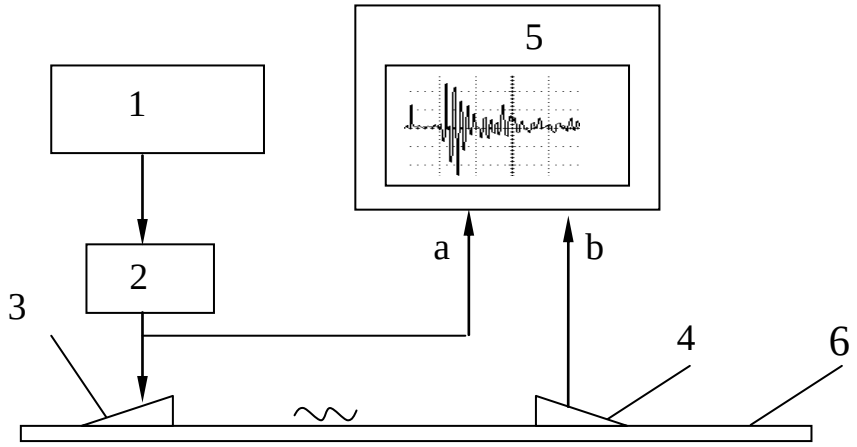


Рис. 2. Блок-схема лабораторной установки:
1 – генератор стандартных сигналов Г4 – 18А,
2 – высоковольтный усилитель, 3, 4 – излучатель и приемник ультразвуковых волн, 5 – осциллограф TDS-2202C,
6 – алюминиевая пленка. Расстояние между датчиками – 50 мм

Монохроматическая волна с фиксированной частотой, возбуждается излучающим пьезодатчиком 3, распространяется по тонкой пленке, затем фиксируется приемным пьезодатчиком 4. Сигналы от этих пьезодатчиков поступают на различные входы двухлучевого осциллографа, на котором определяется время прохождения волны.

На рис. 3 приведена осциллограмма, полученная при прохождении волны Лэмба вдоль алюминиевой пленки толщиной 53 мкм. Частота колебаний волны составила 1,8 МГц, а база измерения имела длину 50 мм.

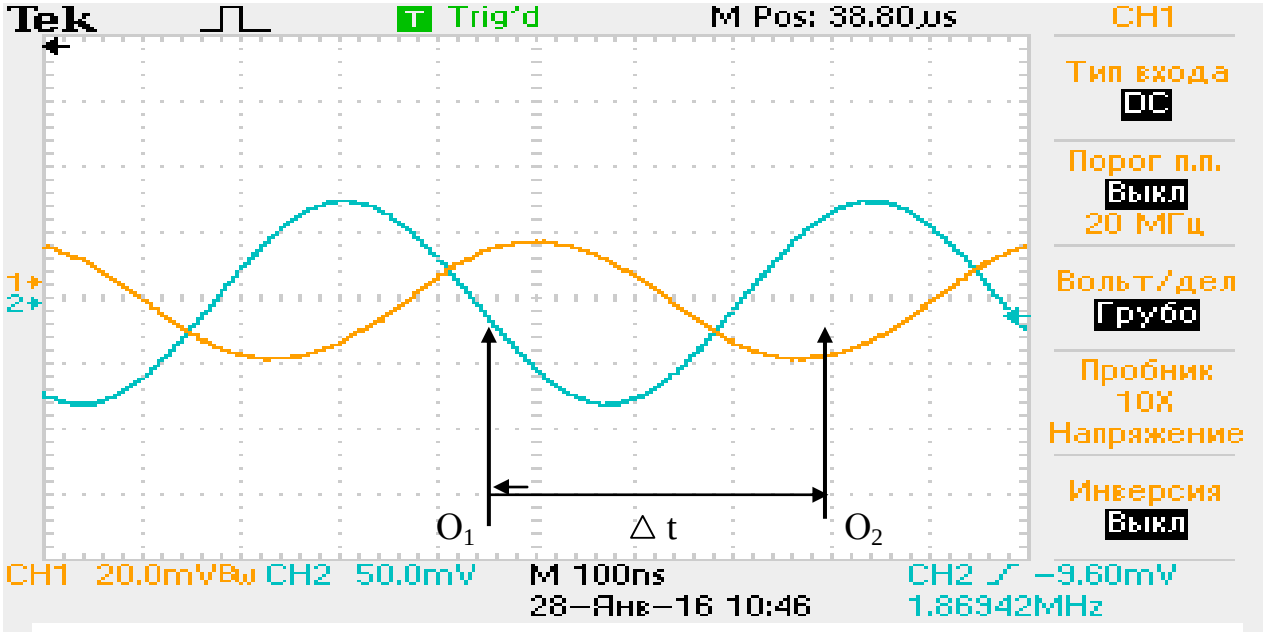


Рис. 3. Осциллограмма сигналов от двух пьезодатчиков. Развертка 100 нс/дел., время между импульсами 1 и 2 составляет Δ t = 3,5 мкс

Ошибка в определении скорости v составляет 4 %. Для определения погрешности толщины, дисперсионную зависимость скорости от толщины аппроксимируем в виде:

$$v = 1 - \exp(-0{,}5\, k_t\, d), \qquad (1)$$

где $k_t = \omega/v_t$ – волновое число, ω – круговая частота, v_t – скорость сдвиговой волны, d – толщина пленки.

Тогда относительная погрешность принимает вид:

$$\frac{\Delta d}{d} = \Delta v \frac{\left(e^{-0{,}5 k_t d}\right)}{0{,}5 v_t \left(-\ln\left(1-\frac{v}{v_t}\right)\right)}. \qquad (2)$$

Точность измерения толщины измерения пленки при этих параметрах составляет 8 %. Согласно (2), основной вклад в погрешность измерения толщины вносит неточность в измерении скорости. Также на точность измерения влияет также измеряемая толщина, связанная с нелинейным характером изменения со скоростью волны в пленке (рис. 1, точки a, b). Будем считать, что погрешность изменения частоты генератора пренебрежимо мала. Тогда поднять точность определения скорости можно увеличением базы измерения, что ведет к росту длительности прохождения, и соответственно с более точным измерением времени. Если при уменьшении толщины увеличивать частоту, так, чтобы произведение k_t d= ωd/v_t оставалось неизменным, относительная погрешность измерения практически не будет зависеть от толщины.

Таким образом, разработана и испытана специализированная установка для определения толщины тонких металлических пленок. Метод основан на использовании зависимости скорости гармонических антисимметричных акустических волн Лэмба от толщины.

Библиографический список

1. Готра, З.Ю. Контроль технологии гибридных интегральных схем / З.Ю. Готра. – Львов, 1981.

2. Технология тонких пленок. Справочник / под ред. Л. Майсенла, Р. Гленга. – В 2 т. – М., 1977.

3. Королев, М.В. Эхо-импульсные толщиномеры / М.В. Королев. – М.: Машиностроение, 1980.

4. Викторов, И.А. Физические основы применения ультразвуковых волн Рэлея и Лэмба в технике / И.А. Викторов. – М.: Наука, 1966.

5. Толипов, Х.Б. Ультразвуковой способ измерения толщины тонких пленок / Х.Б. Толипов, Д.Г. Клещев. – Заявка № 2016100979 от 13.01.2016.

К содержанию

УДК 53.087.42 + 53.096 + 57.084 + 612.014.481/.482

ПРИМЕНЕНИЕ ТОНКИХ ПЛАТИНОВЫХ ПЛЁНОК ДЛЯ РЕГИСТРАЦИИ ИЗЛУЧЕНИЙ ЧЕЛОВЕКА

А.А. Шульгинов, Ю.И. Корюкалов

Приведены результаты исследования влияния излучений человека на флуктуации проводимости тонких платиновых плёнок.

Ключевые слова: проводимость металлических плёнок, излучения человека.

Человек является источником излучений разной природы, например, электромагнитных полей от радиодиапазона до ультрафиолетовых митогенетических лучей с длиной волны 190–325 нм, обнаруженных А.Г. Гурвичем [1]. Это явление было открыто в 1923 году в опытах с корешками лука. Позже было доказано, что митогенетические излучения присущи всему живому [2]. Кроме того, нельзя исключать, что человек является источником излучений, природа которых пока не открыта, и которые являются причиной многих психофизических явлений. Некоторые из этих явлений изучались на протяжении десятков лет профессором Принстонского университета Р. Джаном и его сотрудниками [3, 4]. В частности, в качестве детектора, регистрирующего психофизические процессы, был использован генератор шума. От оператора требовалось изменить параметры флуктуаций, что и было зарегистрировано. В качестве чувствительных элементов для регистрации сверхслабых воздействий используют полупроводниковые устройства или металлические плёнки. Так, для регистрации дистанционного воздействия человека на детектор, в качестве чувствительного элемента А.Г. Пархомов использовал полупроводниковый терморезистор, помещённый в экранированный термостат [5]. Прибор с системой регистрации находился в Новосибирске, а оператор – в Москве. Терморезистор регистрировал кратковременные всплески температуры при дистанционном воздействии. Профессор Г.Н. Дульнев использовал тепломер Геращенко для измерения тепловых потоков человека [6]. В этих экспериментах оператор воздействовал на испытуемого, к коже которого был прикреплён тепломер и термопара для измерения температуры. Во время эксперимента испытуемый ощущал сильное жжение от дистанционного воздействия оператора, так что на его коже возникала эритема. Тепломер показывал большой тепловой поток, а температура при этом практически не изменялась. Г.Н. Дульнев сделал вывод, что тепломер реагирует не на тепловой поток, а на воздействие неизвестной природы. Астрофизик Н.А. Козырев сделал попытку применить для регистрации потоков скрытой материи детектор на основе металлоплёночного резистор типа ОМЛТ [7]. Однако, по утверждению А.Г. Пархомова [5], флуктуации проводимости терморе-

зистора могли быть вызваны аэродинамическими потоками, окружающими чувствительный датчик. Исследованию флуктуаций проводимости платиновых металлических плёнок была посвящена работа [8]. Применение кластеризации позволило отделить различные виды токовых шумов, проявляющихся в платиновых плёнках.

Таким образом, полупроводниковые или металлические терморезисторы являются чувствительными детекторами, которые реагируют на незначительные флуктуации тепловой энергии и других видов энергий, а также сами являются источниками токовых шумов. Платиновые тонкие плёнки отличаются низким уровнем собственных флуктуаций даже при комнатной температуре. Поэтому они были выбраны в качестве чувствительных детекторов излучений человека. В эксперименте была поставлена цель проверить влияние излучений человека на флуктуации проводимости платиновых плёнок. Для того чтобы изолировать их от аэродинамических потоков, чувствительные плёнки вместе с операционными усилителями были помещены под стеклянный колпак. Три пары терморезисторов были включены в полумостовую схему. Номинал платиновых терморезисторов – 1 кОм, а падение напряжения на них не превышало 300 мВ, которое было выбрано таким, чтобы избежать появления сильных токовых шумов, связанных с омическим нагревом. Для сравнения были использованы также два полупроводниковых терморезистора, включённых по той же схеме. Напряжение на них составляло 270 мВ. Флуктуации потенциалов в диагоналях мостов передавались в компьютер для оцифровки, обработки и записи результатов. Минимальная чувствительность к температурным изменениям у схем с платиновыми терморезисторами составляла – $(1{,}6 \div 1{,}8) \cdot 10^{-4}$ град, а у схемы с полупроводниковыми терморезисторами – $1{,}4 \cdot 10^{-4}$ град.

Оцифровка сигналов от трёх платиновых и одного полупроводникового детектора производилась с частотой 1 кГц. Длительность одной серии измерений составляла 0,5 с. По этому массиву s_i определялись следующие параметры: 1) мат. ожидание $M = \mu(s)$, 2) угловой коэффициент линейного сплайна K, характеризующий быстроту изменения температуры в течение 0,5 с и 3) $D = \mathrm{D}(s)$ – дисперсия. Эти характеристики (M, K и D) записывались в память компьютера. На первом этапе эксперимента длительностью 3 ч были определены фоновые параметры этих величин: мат. ожидания $\langle K \rangle$, $\langle D \rangle$ и стандартные отклонения σ_K, σ_D. Измерения этих параметров производилось в лаборатории без воздействия человека. Средние флуктуации температуры составили 0,002 °С. На втором этапе эксперимента проводилась регистрация этих параметров в течение 30 мин для обнаружения выбросов величин, превышающих 2σ. Для нормально распределённых величин доля таких выбросов должна составлять около 4,5 % (табл.). Были получены близкие значения к статистическим характеристикам нормально распределённых величин – от 0 до 5,7 %.

На следующем этапе оператор К. воздействовал на детекторы 3 раза по 5 мин. Только детектор Pt-1 показал некоторое превышение по доле выбросов параметра *K* – около 9 %. Это указывает на то, что чисто тепловое воздействие от тела человека практически не регистрируется детекторами.

Оператор Ш. воздействовал на детекторы в течение 5 мин. Было зарегистрировано существенное превышение по доле выбросов тремя детекторами из четырёх.

Таблица

Доли выбросов параметров *K* и *D*

	Детектор Pt-1		Детектор Pt-2		Детектор Pt-3		Детектор Ge (полупр.)	
	K	*D*	*K*	*D*	*K*	*D*	*K*	*D*
Без воздействия	3,3 %	0 %	3,2 %	5,7 %	4,2 %	0,3 %	4,0 %	0 %
Оператор К.	**8,9 %**	0,3 %	3,8 %	5,3 %	5,2 %	0,2 %	4,3 %	0 %
Оператор Ш.	**15,3 %**	0 %	5,0 %	3,9 %	**26,5 %**	0 %	**15,9 %**	0 %

Таким образом, измерения показали, что человеческие излучения могут влиять на флуктуации проводимости платиновых плёнок.

Библиографический список

1. Gurwitsch, A.G. Die Natur des spezifisxhen Erregers der Zellteilung / A.G. Gurwitsch // Arch. Entwicklungsmech: Bd. 100. – H. 1/2. – 1923.

2. Trushin M.V. Distant non-chemical communication in various biological systems // Rivista di Biolgia. Biol. Forum. – 2004. – № V. 97(4). – Pp. 399–432.

3. Jahn, R.G. Persistent Paradox of Psychic Phenomena: An Engineering Perspective / R.G. Jahn // Proceedings of the IEEE. – 1982. – Vol. 70, No. 2. – Pp. 136–170.

4. Jahn, R.G. Dependence of Anomalous REG Performance on Elemental Binary Probability / R.G. Jahn, J.C. Valentino // Journal of Scientific Exploration. – 2007. – Vol. 21, No. 3. – Pp. 473–500.

5. Пархомов, А.Г. Космос. Земля. Человек. Новые грани науки / А.Г. Пархомов. – М.: Изд-во «Наука», 2009. – 272 с.

6. Дульнев, Г.Н. Энергоинформационный обмен в природе / Г.Н. Дульнев. – СПб: СБГИТМО (ТУ), 2000. – 136 с.

7. Козырев, Н.А. Избранные труды / Н.А. Козырев. – Л.: Издательство Ленинградского университета, 1991. – 448 с.

8. Шульгинов, А.А. Кластерный анализ флуктуаций проводимости тонких платиновых плёнок / А.А. Шульгинов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика» – 2010. – Вып. 3. – С. 112–116.

К содержанию

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

УДК 666.3:539.21:515.1

ФРАКТАЛЬНЫЙ ПОДХОД К АНАЛИЗУ ПОВЕРХНОСТЕЙ ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Е.Г. Антошкина, В.А. Смолко

Представлены результаты применения фрактальных методов к изучению поверхности дисперсных материалов. Установлено, что фрактальный подход может применяться как средство исследования степени развитости поверхности дисперсных материалов.

Ключевые слова: дисперсные материалы, фрактальная размерность, поверхность.

Фрактальный анализ в последние годы часто используется для описания поверхностей различных материалов. Согласно современным представлениям, фрактальная размерность количественно характеризует степень развитости поверхности в различных состояниях.

Большое количество непериодических, и на первый взгляд хаотических структур, требует надлежащего описания с использованием количественных характеристик. Распространенным подходом, развитым Б. Мандельбротом, является использование методов фрактальной геометрии при описании таких нерегулярных структур, как форма облаков, береговая линия, форма агрегатов коллоидных частиц [1].

Исследование связи морфологических характеристик материалов и их физико-химических свойств представляет несомненный интерес. Размер, форма и контур поверхности дисперсных материалов, применяемых в литейном производстве, например зерен кварцевых песков, глинистых материалов, наполнителей, оказывают существенное влияние на формирование прочностных и технологических свойств синтетических формовочных смесей.

Конденсированное состояние вещества, какими являются формовочные материалы, может существовать не только в форме плотной компактной среды, но и виде сильно разрыхленных пористых структур. Геометрические модели различных природных образований традиционно строились на основе сравнительно простых геометрических фигур: прямых, окружностей, сфер, многогранников, но этого недостаточно при рассмотрении рыхлых пористых структур.

Для описания сложных структур Б. Мандельбротом было введено понятие фрактала. Фрактал (от лат. fragere – ломать, разбивать) – геометри-

ческая структура, состоящая из множества точек в n-мерном пространстве, обладающая свойствами самоподобия, дробной фрактальной размерностью и недифференцируемостью [2].

В случае некомпактных, рыхлых сред, состоящих из микроскопических кластеров (скоплений) твердой фазы, число структурных элементов, частиц N во фрактальном агрегате размером R определяется соотношением [3]:

$$N \propto R^D,$$

где D – фрактальная размерность. Фрактальная размерность D не совпадает с размерностью пространства d для компактной среды. Очевидно, что чем больше различаются топологическая размерность d и фрактальная размерность, тем более рыхлой является фрактальная система. Параметр D является фрактальной размерностью контура геометрического тела.

Контур агрегата является множеством, занимающим промежуточное место между обычной линией ($D = 1$) и поверхностью ($D = 2$), причем величина $1 < D < 2$ тем больше, чем более изрезанным является контур агрегата.

С использованием множества Мандельброта разработана программа для определения фрактальной размерности границ зерен формовочного песка на основе кварца D_p. С этой целью от пробы кварцевого песка, отобранной и подготовленной по ГОСТ 29234.0, выделяют навеску массой 50 г, отделяют глинистые частицы по ГОСТ 239234.I. С помощью растрового электронного микроскопа «JEOL» JSM 6460 LV получают изображение границ зерен формовочного песка в черно-белом варианте. Изображение вводят в компьютер путем сканирования фотографии. Время сканирования – 30 секунд. Формат выходного сканированного изображения границ зерен формовочного песка – bmp. На черно-белое изображение накладывают равномерную сетку с квадратными ячейками. После этого осуществляют компьютерную обработку изображения, при котором подсчитывают число занятых ячеек (N) сетки со стороной ячейки h, расположенных только на границе зерна песка. Операцию повторяют несколько раз, накладывая на изображение равномерную сетку с квадратными ячейками, уменьшая при этом размер стороны ячейки h. Строят график зависимости $ln\ N$ от $ln\ h$. Методом наименьших квадратов выстраивают прямолинейную зависимость $lnN = k \cdot lnh$, и рассчитывают тангенс угла наклона полученной прямой. Значение тангенса угла наклона соответствует значению фрактальной размерности D_p [4]:

$$D_p = ln\ N / ln\ h.$$

Следует учитывать, что при определении фрактальной размерности дисперсных материалов очень важную роль играет правильное обна-

ружение границ между пространством и материалом, так как данная ошибка оказывает влияние на величину фрактальной размерности.

Используя этот метод, во-первых, представляется возможным более точно, быстро и объективно определить состояние поверхности фрактальных агрегатов в исходном, активированном и модифицированном состояниях. Во-вторых, данный метод позволит существенно повысить достоверность оценки формы зерен формовочного песка на основе кварца, необходимой для определения состояния поверхности формовочного песка для литейных смесей с целью уменьшения количества связующих материалов, вводимых в смеси и тем самым оптимизации состава формовочной смеси, что напрямую связано с качеством отливок, исключающим трещины и различные дефекты.

Библиографический список

1. Яблоков, М.Ю. Определение фрактальной размерности на основе анализа изображений / М.Ю. Яблоков // Журнал физической химии. – 1999. – Т. 73, № 2. – С. 214–218.

2. Мандельброт, Б. Фрактальная геометрия природы. The fractal geometry of nature / Б. Мандельброт. – М.: Институт компьютерных исследований, 2002. – С. 565.

3. Золотухин, Н.В. Фракталы в физики твердого тела / Н.В. Золотухин // Соровский образовательный журнал. – 1998. – № 7. – С. 108–113.

4. Пат 2574173 Российская Федерация МПК G01N15/00, G01T33/40. Способ определения фрактальной размерности границ зерен формовочного песка / Антошкина Е.Г., Смолко В.А., Сапегин А.В; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет) (RU). – № 2014143827; заявл. 29.10.14, опубл. 10.02.2016, Бюл. № 4.

К содержанию

УДК 620.22-022.532

НАНОУГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В ПОЛИМЕРНЫХ И УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТАХ

Т.В. Варламова, А.О. Мальцева, А.Н. Вилков

Приведены данные о свойствах армирующих углеродных волокон, используемых в полимерных и углерод-углеродных композитах. Предложен метод модификации таких волокон с целью выращивания на их поверхности углеродных нанотрубок для улучшения прочностных и термических характеристик получаемых далее композитов. Проведены исследования образцов модифицированного углеродного волокна, методом электронной растровой микроскопии. Установлено, что предложенный метод модификации приводит к росту углеродных нанотрубок на поверхности углеродных волокон.

Ключевые слова: углеродные волокна, углеродные нанотрубки, каталитический пиролиз ацетилена, растровая электронная микроскопия.

Композиционные материалы (КМ) – это материалы, состоящие из двух и более компонентов (отдельных волокон или других армирующих составляющих и связующей их матрицы) и обладающих специфическими свойствами, отличными от суммарных свойств их составляющих компонентов. Компоненты композитов не должны растворяться или иным способом поглощать друг друга. Они должны быть хорошо совместимыми. Свойства КМ нельзя определить только по свойствам компонентов, без учета их взаимодействия [1]. По типу матричного материала различают полимерные, металлические, керамические, углерод-углеродные и гибридные КМ. Гибридные композиты – материалы с матрицей смешанного типа [1, 2]. При производстве армированных пластиков наиболее часто применяют полиэфиры, фенолы, эпоксидные компаунды, силиконы, алкиды, фторуглеродные соединения, акрилы, полипропилен, полиэтилен, полистирол [1]. Полимерные и углерод-углеродные КМ – прочные, жесткие и одновременно легкие, способные работать в агрессивных средах и при высоких температурах, находят широчайшее применение как конструкционный материал в атомной промышленности, авиастроении, ракетостроении, создании высокоскоростных поездов, автомобилей и судов.

Уникальными упрочняющими волокнами композиционных материалов являются углеродные волокна (УВ), которые по удельным показателям превосходят все жаростойкие волокна [3]. Прочность и модуль упругости углеродных волокон в инертной среде не снижаются до 1500 °С, в воздушной среде для карбонизованных волокон (содержание углерода – 80…99 %) – до

300 °С, для графитированных волокон (содержание углерода – более 99 %) – до 400 °С. Предел прочности высокомодульных УВ составляет 2,0…3,5 ГПа. Модуль упругости равен 200…700 ГПа при плотности $(1,6…1,8)\cdot10^3$кг/м^3 (т.е. меньше плотности графита 2260 кг/м^3). По величине коэффициента теплопроводности углеродные волокна приближаются к металлам. УВ проявляют химическую стойкость к агрессивным средам. Углеродные волокна плохо смачиваются полимерными связующими, используемыми в качестве матрицы композита. По этой причине полимерные композиционные материалы на основе армирующего углеродного волокна характеризуются более низкими напряжениями сдвига [3]. Для повышения сцепления углеродных волокон и полимерной матрицы на поверхность углеродного волокна наносят тонкий слой мономера с последующей полимеризацией, производят травление поверхности волокон окислителями и выращиванием на поверхности волокон нитевидных кристаллов (формирование ворса) [2, 3].

В данной работе предложен метод модификации поверхности углеродного волокна углеродными нанотрубками (УНТ).

УНТ обладают уникальными физическими свойствами: механическими, оптическими, термическими, электрическими. Так, предел прочности на разрыв на порядок выше, чем у высокопрочной стали, теплопроводность – в 2 раза выше, чем у алмаза, электрическая проводимость сопоставима с проводимостью меди. Углеродные нанотрубки при плотности в шесть раз меньшей, чем у стали, показывают прочность в 50…100 раз больше. Модуль Юнга нанотрубок имеет значение вдвое выше, чем у обычных углеродных волокон. Модуль Юнга 1000 ГПа и прочность на разрыв 60 ГПа были измерены на индивидуальной структуре. УНТ не только прочные, но и гибкие, и напоминают по своему поведению жесткие резиновые трубки. Благодаря малой дефектности полициклической структуры в слоях нанотрубок и способности к деформациям гексагональных углеродных циклов нанотрубки при высокой жесткости на растяжение обладают высокой деформируемостью при изгибе. Под действием механических напряжений, превышающих критические, нанотрубки не «рвутся», не «ломаются», а перестраиваются [4].

В данной работе углеродные нанотрубки выращивались непосредственно на поверхности углеродных волокон в процессе каталитического пиролиза ацетилена в трубчатой печи при 700 °С.

Катализаторами процесса образования углеродных нанотрубок на поверхности углеродного волокна являлись продукты терморазложения хлоридных солей никеля, кобальта и железа. В качестве основы, на которой предполагалось вырастить углеродные нанотрубки, использовали резанное высокомодульное углеродное волокно марки ВМН-4.

Катализаторы были получены послойным нанесением и термолизом растворов солей: $CoCl_2\cdot6H_2O$; $NiCl_2\cdot6H_2O$; $FeCl_3$. Все реактивы для приготовления растворов солей имели квалификацию ЧДА.

Для формирования слоя катализатора на поверхности резанного углеродного волокна его помещали в фаянсовые лодочки и смачивали водными растворами либо хлорида никеля, либо хлорида кобальта (II), либо хлорида железа (II). Далее лодочки помещались в сушильный шкаф и высушивались. Многократное повторение этих операций завершалось высокотемпературным прокаливанием. Далее волокно с нанесённым слоем продуктов термического разложения соли переносилось в чистую лодочку и помещалось в трубчатую печь пиролиза ацетилена. При нагревании в трубчатой печи при 700 °С одновременно с пиролизом пропускаемого через печь ацетилена на поверхности углеродного волокна происходит восстановление продуктами пиролиза ацетилена продуктов терморазложения солей до соответствующих металлов (Ni, Co, Fe), которые и являются катализаторами образования и роста углеродных нанотрубок на поверхности углеродных волокон.

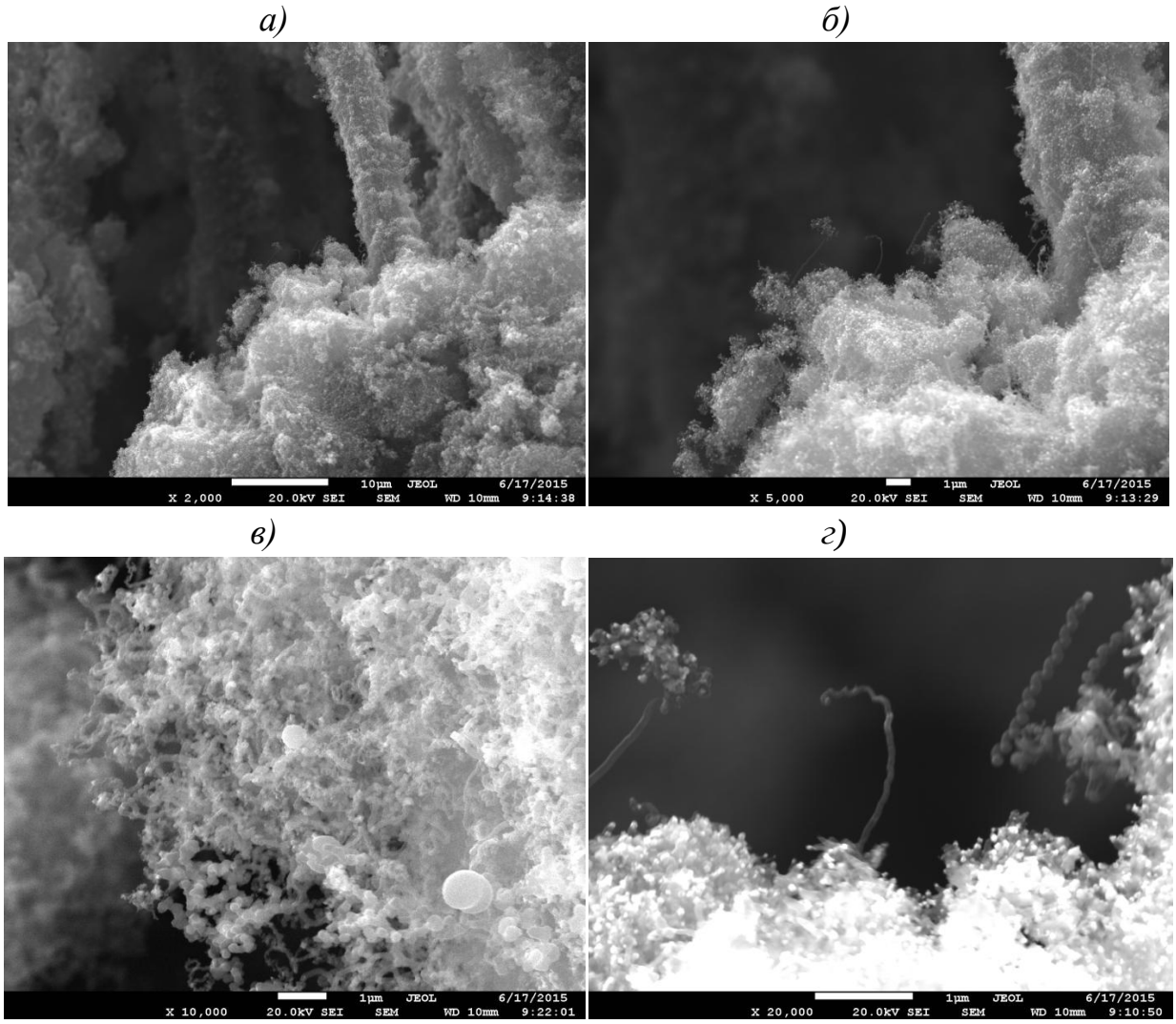


Рис. 1. Электронномикроскопические изображения образцов углеродного депозита, полученного пиролизом ацетилена на Ni-катализаторе, нанесенном на углеродное волокно, при различных увеличениях: *а)* х 2000; *б)* х 5000; *в)* х 10000; *г)* х 20000

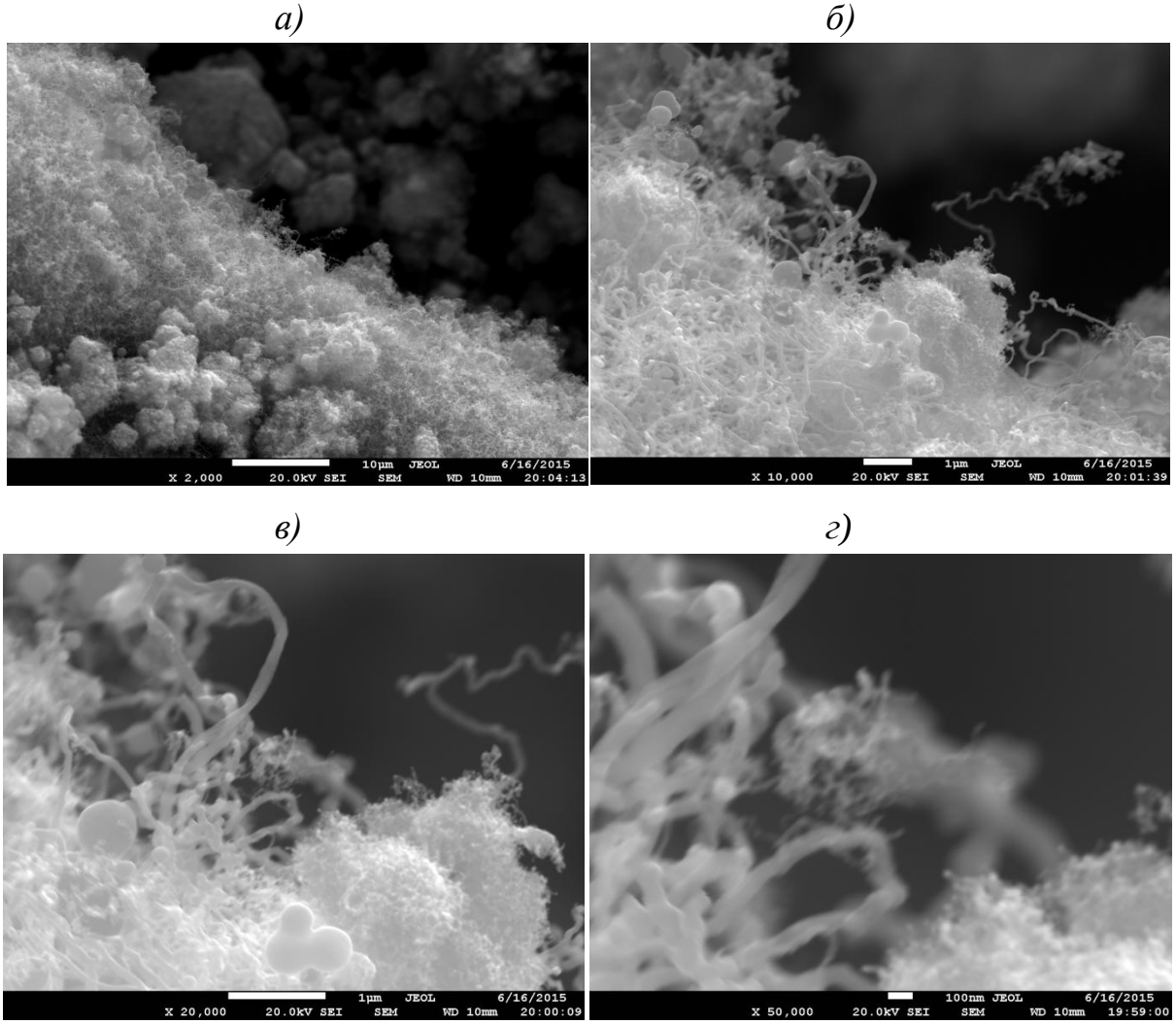


Рис. 2. Электронномикроскопические изображения образцов углеродного депозита, полученного пиролизом ацетилена на Со-катализаторе, нанесенном на углеродное волокно, при различных увеличениях: *а)* х 2000; *б)* х 10000; *в)* х 20000; *г)* х 50000

Для определения наличия углеродных нанотрубок в депозите (на поверхности углеродного волокна), полученном каталитическим пиролизом ацетилена, использовался метод растровой электронной микроскопии (растровый электронный микроскоп – «JEOL» JSM – 700 1F).

Данные электронной микроскопии представленные на рисунках 1–3. Они показывают, что в результате предложенного способа модификации углеродное волокно покрывается густым слоем углеродных нанотрубок с незначительными примесями сажи. Максимальный диаметр нанотрубок составляет примерно 100–200 нм. Необходимо отметить большой разброс по диаметрам трубок на рис. 2 (*в, г*). Можно также оценить длину нанотрубок (несколько микрометров) по снимкам с увеличением в 10000–20000 раз.

Морфологически наноуглеродные депозиты на поверхности углеродных волокон отличаются в зависимости от вида катализатора, что видно при больших увеличениях. Большое количество нанотрубок, полученных на Ni-катализаторе, имеет спиралевидно закрученную форму (рис. 1 – *в, г*) в отличие от гладких трубок на Co-катализаторе (рис. 2 – *б, в, г*).

Предполагается, что выращивание таких слоев из углеродных нанотрубок на поверхности изделий, сплетенных из углеродного волокна непосредственно перед операцией насыщения этих изделий пироуглеродом из газовой углеводородной фазы позволит улучшить прочностные и термические характеристики углерод-углеродных композитов ввиду указанных выше свойств УНТ. Однако необходимо разработать метод предварительной очистки углеродных волокон, модифицированных УНТ от примесей металлов-катализаторов, который не ухудшал бы свойств углеродных волокон.

а) *б)*

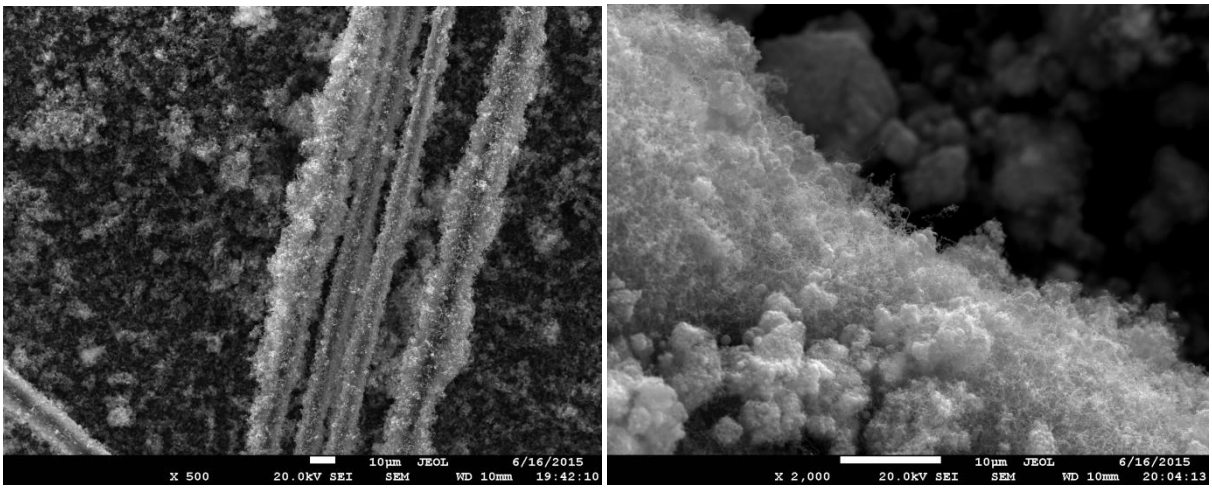


Рис. 3. Электронномикроскопические изображения образцов углеродного депозита, полученного пиролизом ацетилена на Fe-катализаторе, нанесенном на углеродное волокно, при различных увеличениях: *а)* х 500; *б)* х 2000

Для повышения механических характеристик полимерных композитов с углеродным волокном, модифицированным УНТ, скорее всего, потребуется предварительная функционализация углеродных нанотрубок, которая обеспечит взаимодействие и хорошую адгезию полимерной матрицы композита с УНТ. Для этого модифицированные углеродные волокна необходимо обработать растворами, кислот, ПАВ и другими органическими агентами в зависимости от вида используемого полимера.

Библиографический список

1. Справочник по композиционным материалам: В 2 кн. Кн. 1 / под ред. Дж. Любина. – М.: Машиностроение, 1988. – 448 с.
2. Батаев, А.А. Композиционные материалы: строение, получение, применение: Учебник / А.А. Батаев, В.А. Батаев. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2002. – 384 с.
3. Вишняков, Л.Р. Композиционные материалы: Справочник / Л.Р. Вишняков; под ред. Д.М. Карпиноса. – Киев: Наукова думка, 1985. – 592 с.
4. Золотухин, И.В. Углеродные нанотрубки / И. В. Золотухин // Соросовский образовательный журнал. – 1999. – № 3. – С. – 111–115.

К содержанию

УДК 544.35

ВЛИЯНИЕ УЧЕТА РАСТВОРИТЕЛЯ НА КАЧЕСТВО МОДЕЛИРОВАНИЯ ОСНОВНОСТИ ДЛЯ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ПО ШКАЛЕ ЙОДА

Е.А. Григорьева, Е.В. Барташевич

Для галогенных связей йода, формирующихся в комплексах азотсодержащих органических соединений (амины, нитрилы, азиновые и азоловые гетероциклы) проведена серия расчетов квантово-топологических характеристик электронной плотности. Анализ полученных характеристик в рамках подхода теории атомов в молекулах позволил обнаружить их взаимосвязь с основностью азотсодержащих соединений по шкале йода. Исследовано влияние учета растворителя гептана на точность параметрических моделей.

Ключевые слова: основность по шкале йода, галогенные связи, топологический анализ электронной плотности.

Построение эмпирических моделей на основе квантово-химических расчетов является неотъемлемой частью современной химии. Теория атомов в молекулах, сформулированная Бейдером [1] с коллегами в 1970-е годы, остается востребованной на сегодняшний день для анализа разных физико-химических свойств вещества. В основе теории лежат выводы, сделанные из первых принципов: применимость законов квантовой механики к связанному атому, окруженному поверхностью нулевого потока электронной плотности. А также факт наличия критической точки электронной плотности (3; –1), что является необходимым и достаточным признаком

химической связи между атомами. Сопоставление параметров, полученных неэмпирическими методами и экспериментальных данных о физико-химических свойствах, является обязательным условием проверки любой теоретической модели.

В центре нашего внимания нековалентные (специфические) взаимодействия, называемые галогенными связями [2]. Галогенные связи формируются в комплексах между молекулами йода и азотсодержащими органическими соединениями на продолжении ковалентной связи по реакции: $BN + I_2 \leftrightarrow BN\cdots I - I$, где BN – азотсодержащее органическое соединение. Согласно теории Льюиса, в рассматриваемых комплексах амины, нитрилы, азотсодержащие гетероциклические соединения, проявляют свойства оснований, т.е. являются донорами электронных пар, а I_2 выступает в роли акцептора электронной плотности. Анализ квантово-топологических характеристик электронной плотности в критических точках галогенных связей N···I позволяет охарактеризовать природу галогенной связи, оценить силу межмолекулярного взаимодействия с молекулярным йодом.

В работах [3, 4] приведены экспериментальные значения термодинамических констант равновесия K_c реакций комплексообразования, определенных спектроскопическим методом Розе и Драго [5] при 298 К в различных растворителях для 642 органических соединений. На основе K_c рассчитана основность соединений по шкале йода, $pK_{BI2} = \log K_c$, где I_2 – вещество, взятое за стандарт. Значения pK_{BI2} использованы в нашей работе для сопоставления с расчетными значениями основности.

Для комплексов замещенных пиридинов с йодом показана взаимосвязь между эмпирической величиной pK_{BI2} и рассчитанными квантово-химическими методами величинами – индексами делокализации электронов и энергией взаимодействия между молекулами [6]. Полученные параметрические модели хорошо работают для комплексов замещенных пиридинов: R = 0,96–0,98.

Поиск математической модели «структура – свойство» для величин $pK_{BI2,}$ построенной на структурных дескрипторах молекул широкого ряда органических соединений, представлен в работе [7]. Большое количество расчетных данных проанализировано авторами и сгруппировано в таблицы по определяющим признакам. Поиск взаимосвязей «структура – основность» актуален, об этом свидетельствует высокая корреляция расчетных показателей основности с экспериментальными значениями.

Для создания параметрической модели, описывающей основность по шкале йода, в данной работе мы проанализировали ряд комплексов азотсодержащих органических соединений с I_2 и рассмотрели комплексообразование в общем для всего ряда растворителе – гептане. Мы сфокусировали свое внимание на факторах, отвечающих за особенности галогенной связи N…I от которой, по-нашему мнению, зависит величина показателей основности по шкале I_2.

Оптимизация геометрии структур молекулярных комплексов проводилась на основе теории DFT методом Кона-Шема (B3LYP) до локализации стационарного состояния с помощью программного пакета Firefly 8.0.1. [8]. Для расчета использовался базисный набор 6-311G(d,p), показавший хорошие результаты при рассмотрении галогенных связей в органических комплексах. Оптимизация структуры комплексов проводилась как с учетом растворителя гептана, так и в вакууме. Растворитель рассматривался как непрерывная, континуальная среда с заданными свойствами, при расчетах использовалась модель поляризуемого континуума PCM (Polarized Continuum Model) [9].

Анализ волновых функций, полученных для оптимизированных структур, поиск критических точек электронной плотности и расчет квантово-топологических характеристик электронной плотности для галогенных связей проводился с использованием программного пакета AIMAll [10].

Объектами исследования стали 60 комплексов азотсодержащих органических соединений с йодом: амины, нитрилы, гетероциклы, для которых определены показатели основности [3] от слабых оснований pK_{BI2} = –0,14, K_c = 0,73 л·моль$^{-1}$ (бензонитрил) до сильных pK_{BI2} = 4,23, K_c = 16971 л·моль$^{-1}$ (N-изопропилпирролидин). Основным критерием выборки комплексов из таблиц работы [3] стал единый растворитель – гептан. Классификация комплексов осуществлялась по типу гибридизации для атома азота: sp, sp^2, sp^3; по количеству дополнительно образующихся при комплексообразовании с йодом критических точек между атомом йода и расположенных вблизи атомов водорода; количеству дополнительных активных основных центров (Cl, F, O, N) в системе, учитывались особенности связывания для первичных, вторичных, третичных аминов.

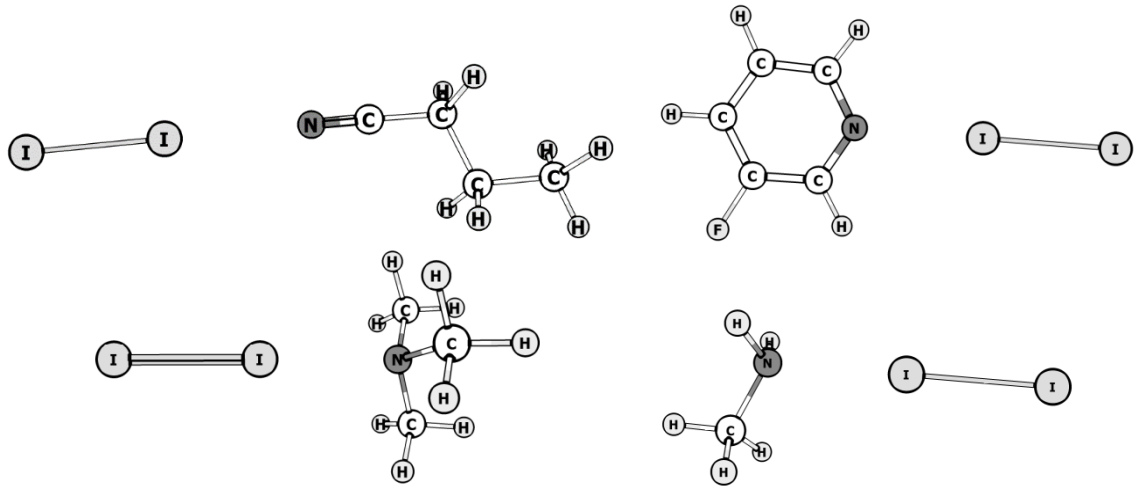


Рис. 1. Примеры исследуемых молекулярных комплексов

Для исследуемых объектов из полученных волновых функций рассчитаны квантово-топологические характеристики электронной плотности, которые включают в себя плотность полной энергии электронов $K(\mathbf{r}_b)$, потенциальную энергию кулоновского взаимодействия электронов с ядрами $V_{en}(\mathbf{r}_b)$, потенциал отталкивания ядер $V_{nn}(\mathbf{r}_b)$, вычисленные в критических точках $\mathbf{r}_b$ электронной плотности, характеризующих связи. Также были рассмотрены индексы делокализации электронов δ(N, I), которые известны [6] как значимые факторы в корреляционных уравнениях для основности замещенных пиридинов по шкале йода.

При оптимизации геометрии комплексов учет растворителя привел к уменьшению длины галогенной связи N…I. Максимальные отклонения составили 0,1355 Å для N,N-диизобутил-н-пропиламина. Для валеронитрила, наоборот, длина галогенной связи увеличилась на 0,0003 Å. Для 15 комплексов учет растворителя не повлиял на изменение длины галогенной связи. Учет влияния растворителя на особенности и характеристики галогенных связей для исследуемых комплексов показал небольшое улучшение результатов. Оценка полученных нами моделей произведена по коэффициентам корреляции R, статистическим характеристикам Q^2, RMSE – среднеквадратичным отклонениям, максимальным отклонениям (табл.). Рассчитанные нами значения основности при учете растворителя имеют несколько завышенные значения, в сравнении с экспериментальными. Установлено, что наибольшие отклонения от рассчитанных значений основности проявляются для третичных аминов.

Качество полученных нами моделей сопоставимо с моделями, полученными в работах [6, 7]. Качество моделирования в ограниченном ряду замещенных пиридинов [6] выше, потому что ограничена подвижность заместителей в пиридиновом цикле. Широкое многообразие молекулярных комплексов с йодом в различных растворителях приводит к сопоставимым среднеквадратичным отклонениям, полученным в работе [7]: RMSE = 0,45–0,56 pK_{BI2}.

Таблица

Статистические характеристики корреляционных уравнений для основности по шкале йода

Факторы	Вакуум				Гептан			
	R	Q^2	RMSE	Δ_{max}	R	Q^2	RMSE	Δ_{max}
K, δ(N, I)	91,7	0,84	0,47	1,4	92,9	0,86	0,44	1,3
$K(\mathbf{r}_b)$, $V_{nn}(\mathbf{r}_b)$	**92,3**	**0,85**	**0,45**	**1,4**	93,7	0,88	0,42	1,2
$K(\mathbf{r}_b)$, $V_{en}(\mathbf{r}_b)$	92,0	0,85	0,46	1,5	**93,8**	**0,88**	**0,41**	**1,2**

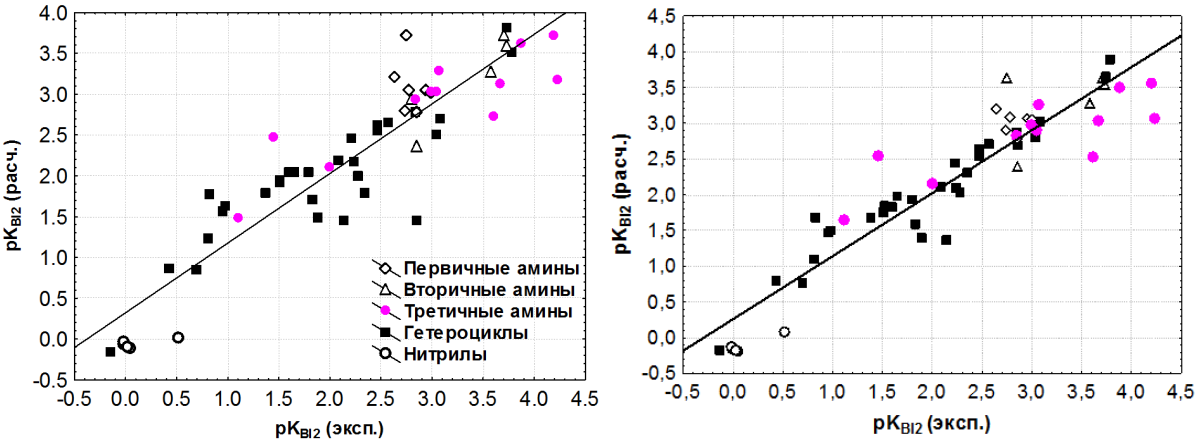


Рис. 2. Примеры наилучших зависимостей
между экспериментальными значениями основности и значениями,
полученными по расчетным эмпирическим моделям
в а) вакууме; б) гептане

Таким образом, нами исследованы галогенные связи йода в аминах, нитрилах, азиновых и азоловых гетероциклах, произведена оценка квантово-топологических характеристик электронной плотности и индексов делокализации электронов для галогенных связей N…I. На основании рассчитанных данных предложены параметрические модели показателей основности по шкале йода (R > 0,91). Учет растворителя показал улучшение качества моделирования и лучшее совпадение расчетных значений основности с экспериментальными. Полученные модели имеют сопоставимые статистические показатели, с моделями, построенными на основе структурных дескрипторов.

Установлено, что требуются дальнейшие исследования для улучшения качества прогнозирования основности аминов, отличающихся подвижностью алкильных заместителей.

Расчеты выполнены на суперкомпьютере ТОРНАДО ЛСМ ЮУрГУ. Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 14-03-00961.

Библиографический список

1. Бейдер, Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория / Р. Бейдер. – М.: Мир, 2001. – 532 с.

2. Барташевич, Е.В. Взаимное влияние нековалентных взаимодействий в комплексах и кристаллах с галогенными связями / Е.В. Барташевич, В.Г. Цирельсон // Успехи химии. – 2014. – Т. 83, №12. – С. 1181–1203.

3. Laurence, C. Basicity and affinity scales. Lewis data and measurement / C. Laurence, J.F. Gal. – John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2010. – 490 p.

4. Laurence, C. The diiodine basicity scale: toward a general halogen-bond basicity scale / C. Laurence, J. Graton, M. Berthelot et al. // Chem.-Eur. J. – 2011. – N 17. – Pp. 10431–10444.

5. Rose, N. Molecular addition compounds of iodine. An absolute method for the spectroscopic determination of equilibrium constants / N.J. Rose, R.S. Drago // J. Am. Chem. Soc. – 1959. – V. 81, N 23. – Pp. 6138–6141.

6. Bartashevich, E.V. The NI halogen bond in substituted pyridines as viewed by the source function and delocalization indices / E.V. Bartashevich, E.A. Troitskaya, V.G. Tsirelson // Chemical Physics Letters. – 2014. – 601, N 1. – Pp. 144–148.

7. Glavatskikh, M. Predictive models for halogen-bond basicity of binding sites of polyfunctional molecules / M. Glavatskikh, T. Madzhidov, V. Solov'ev et al. // Mol. Inf. – 2016. – V. 35, N 2. – Pp. 70–80.

8. Granovsky, A.A. Firefly. – URL: http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html.

9. Mennucci, B. Polarizable Continuum Model (PCM) calculations of solvent effects on optical rotations of chiral molecules / B. Mennucci, J. Tomasi et al. // The Journal of Physical Chemistry. – 2002. – V. 106. – Pp. 6102–6113.

10. Keith, T.A. (2013) AIMAll, Version 13.10.19. Professional. – URL: http://aim.tkgristmill.com.

К содержанию

УДК 543.4 + 544.33 +669.88/.89.018

СТРУКТУРНЫЕ И ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СУЛЬФАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

О.Н. Груба, Н.В. Германюк, А.Г. Рябухин

Представлена методика расчета структурных и термохимических характеристик кристаллических сульфатов щелочных и щелочноземельных металлов. Методика построена на использовании моделей эффективных ионных радиусов, метаморфозы кристаллических структур в квазикубическую, энтальпии кристаллической решетки.

Ключевые слова: структурные характеристики, энтальпия, кристаллическая решетка, сульфаты, ионный радиус, щелочные металлы, щелочноземельные металлы.

Разработка высокоточных методик расчета структурных характеристик кристаллических соединений остается весьма актуальной для современной химии задачей, решение которой позволяет уточнять имеющие экспериментальные данные, прогнозировать свойства малоизученных соединений, создавая, таким образом, обширные базы данных.

Сульфаты щелочных и щелочноземельных металлов широко используются для технических целей, в химической промышленности. Основная структурная единица сульфатов анионный радикал SO_4^{2-}. Сульфат-ион, как и ClO_4^-, представляет собой тетраэдр, в центре которого находится катион S^{6+} в окружении ионов O^{2-} , являющийся комплексообразователем. Вероятно, тетраэдры взаимодействуют ребрами, образуя цепные структуры как в поликислотах или плоскостями основания, образуя бипирамиды. Соединения щелочных и щелочноземельных металлов очень часто используются в качестве реперов (контрольных точек) в различных методах приближенных расчетов. Ионы этих металлов обладают электронным строением s^2p^6 со сферически симметричным электромагнитным полем и малыми зарядностями 1 и 2. Для многих их соединений известны рентгеноструктурные и термические характеристики, что позволяет проверить адекватность разрабатываемых моделей экспериментальным данным.

Сульфаты щелочных металлов

Структурные характеристики

Сульфаты щелочных металлов кристаллизуются в ромбической (р) сингонии (структурная группа K_2SO_4, $Pnam-4$), которая характеризуется тремя осями a, b и c. Алгоритм расчета структурных характеристик [1, 2] рассмотрим на примере Rb_2SO_4 ($a=5{,}949$, $b=10{,}391$, $c=7{,}780$):

1. Объем элементарной ячейки:

$$V = a \cdot b \cdot c. \qquad (1)$$

$$V = 5{,}949 \cdot 10{,}391 \cdot 7{,}780 = 480{,}9289.$$

2. Параметр квазикуба:

$$a_{кк} = \sqrt[3]{V} \ . \qquad (2)$$

$$a_{кк} = \sqrt[3]{480{,}9289} = 7{,}83478.$$

3. Структурная постоянная:

$$\alpha = \alpha_{тетр} \ \alpha_{ОЦК} = \frac{3\sqrt{2}}{8} \cdot \frac{3\sqrt{3}}{4\sqrt{2}} = 0{,}487139.$$

4. Межструктурное расстояние $Rb^+ - SO_4^{2-}$:

$$r_Р = \alpha \cdot a_{кк} \ . \qquad (3)$$

$$r_Р = 0{,}487139 \cdot 7{,}83478 = 3{,}81663.$$

5. Структурная константа для тетраэдра SO_4^{2-}:

$$\alpha_{вн} = \alpha_{тетр} \ \alpha_{ГЦК} = \frac{3\sqrt{2}}{8} \cdot \sqrt{2} = 0{,}75.$$

6. Расстояние между комплексообразователем и лигандами S-O:

$$r(\mathrm{S\text{-}O}) = \alpha_{\text{вн}}\left(r_{\text{Р}} - r\left(\mathrm{Me}^{+}\right)\right). \quad (4)$$

$$r(\mathrm{S\text{-}O}) = \alpha_{\text{вн}}\left(r_{\text{Р}} - r\left(\mathrm{Rb}^{+}\right)\right) = 0{,}75(3{,}81663 - 1{,}48148) = 1{,}75136.$$

7. Дебаевский радиус экранирования:

$$r_{D\,\text{вн}} = r_D^{\circ}(\mathrm{ZnS}) \cdot \left(1 + \sqrt{6^2 - 1}\right) \cdot f_{\text{тетр}} \cdot f_{\text{ОЦК}} =$$

$$= 17{,}581767 \cdot 6{,}9160798 \cdot \left(\frac{3\sqrt{2}}{8} \cdot 3 - 1\right)\left(1 + \frac{\sqrt{3}}{4}\right) = 102{,}980000.$$

8. Радиус комплексообразователя S^{6+}:

$$r\left(\mathrm{S}^{6+}\right) = \left[\frac{1}{2}\left(r(\mathrm{SO}) - r^{\circ}\left(\mathrm{O}^{2-}\right) + \left(r^{\circ}\left(\mathrm{O}^{2-}\right)\right)^2 \cdot r_{\mathrm{D}}^{-1}\right)\right] +$$

$$+ \sqrt{\left[\frac{1}{2}\left(r(\mathrm{SO}) - r^{\circ}\left(\mathrm{O}^{2-}\right) + \left(r^{\circ}\left(\mathrm{O}^{2-}\right)\right)^2 \cdot r_{\mathrm{D}}^{-1}\right)\right] - \left(r^{\circ}\left(\mathrm{O}^{2-}\right)\right)^2 \cdot r_{\mathrm{D}}^{-1}}. \quad (5)$$

$$r\left(\mathrm{S}^{+6}\right) = \frac{1}{2}(1{,}75136 - 1{,}35806 + 0{,}017909564) + \sqrt{0{,}042273326 - 0{,}031366094} =$$

$$= 0{,}20560 + 0{,}10444 = 0{,}31004.$$

Результаты расчетов структурных характеристик для других сульфатов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Структурные характеристики сульфатов щелочных металлов

	$\mathrm{Me_2SO_4}$ $r\left(\mathrm{Me}^{+}\right)$ [1]	a, b, c [3, 4]	V, (ур. 1) $a_{\text{кк}}$, (ур. 2)	$r_{\text{Р}}$, ур. (3)	$r(\mathrm{S\text{-}O})$ ур. (4)	$r\left(\mathrm{S}^{6+}\right)$ ур. (5)
	1	2	3	4	5	6
1	$\mathrm{K_2SO_4}$ 1,33053	5,732 10,014 7,423	426,0820 7,52485	3,66565	1,75134	0,31002
2	$\mathrm{Rb_2SO_4}$ 1,48148	5,949 10,391 7,780	480,9289 7,83478	3,81663	1,75136	0,31004
3	$\mathrm{Cs_2SO_4}$ 1,68161	6,244 10,920 8,222	560,6120 8,24557	4,01674	1,75135	0,31003
4	$\mathrm{Fr_2SO_4}$ 1,71438		(574,4241) (8,31274)	(4,04946)	(1,75135)	(0,31003)

Практическое постоянство $r\left(\mathrm{S}^{6+}\right)=0{,}31003_{(1)}$ свидетельствует об адекватности модели. Это позволило произвести предсказательные расчеты структурных характеристик сульфата франция.

Термохимические характеристики

По основному уравнению модели [1] энтальпия кристаллической решетки (правильно – энтальпия разрушения кристаллической решетки):

$$\Delta H_{\text{кр}} = 83{,}581728\, z_{\text{K}}^2 \cdot z_{\text{A}}^2 \cdot f_1 + 103{,}19053\, A_{\text{M}} \cdot кч \cdot z_{\text{K}} \cdot z_{\text{A}} \cdot f_2 \cdot r_{\text{P}}^{-1}.$$

$$\Delta H_{\text{кр}} = 83{,}581728\left(2\cdot 1^2\right)\cdot 2^2 \cdot \left(\frac{8}{3\sqrt{3}} - 1\right)\cdot 6 +$$

$$+ 103{,}19053 \cdot 1{,}71756556 \cdot 6 \cdot (2\cdot 1)\cdot 2 \cdot \frac{4\sqrt{2}}{3\sqrt{3}} \cdot r_{\text{P}}^{-1} \ .$$

$$\Delta H_{\text{кр}} = 2164{,}836 + 4711{,}6988\, r_{\text{P}}^{-1}. \qquad (6)$$

Исходные данные и результаты расчетов по уравнению 6 приведены в таблице 2.

Таблица 2

Энтальпии кристаллической решетки сульфатов щелочных металлов

№ п/п	Me_2SO_4 r_{P}^{-1} (табл. 1)	$\Delta_f H^\circ\left(\text{Me}^+,\text{г}\right)$ [5]	$-\Delta_f H^\circ\left(\text{Me}_2\text{SO}_4,\text{к}\right)$ [3, 4]	$\Delta H_{\text{кр}}$, ур. (6)	$\Delta_f H^\circ\left(\text{SO}_4^{2-},\text{г}\right)$ ур. (7)
	1	2	3	4	5
1	K_2SO_4 0,2728028	516,263	1437,7	3450,201	979,975
2	Rb_2SO_4 0,2620113	487,646	1441,9	3399,354	982,162
3	Cs_2SO_4 0,2489581	457,627	1442,9	3337,852	979,698
4	Fr_2SO_4 0,2469465	453,379	1440,2	(3328,374)	(981,416)

Вычисленные $\Delta H_{\text{кр}}$ позволили рассчитать $\Delta_f H^\circ\left(SO_4^{2-},\text{г}\right)$:

$$\Delta_f H^\circ\left(\text{SO}_4^{2-},\text{г}\right) = \Delta H_{\text{кр}} - \left[2\Delta_f H^\circ\left(\text{Me}^+,\text{г}\right)\right] - \Delta_f H^\circ\left(\text{Me}_2\text{SO}_4,\text{к}\right). \qquad (7)$$

Величины, приведенные в колонке 5, показывают согласие, что является критерием адекватности модели, связанной с расчетами термических характеристик.

Сульфаты щелочноземельных металлов

Структурные характеристики

Сульфаты щелочноземельных металлов тоже кристаллизуются в ромбической (р) сингонии, но в другой структурной группе ($BaSO_4$, $Pbnm-4$). Алгоритм расчета структурных характеристик прежний, но коэффициенты, естественно, другие. Рассмотрим ход вычислений на примере $SrSO_4$ ($a=5{,}393$, $b=8{,}336$, $c=6{,}846$).

1. Объем элементарной ячейки:

$$V = a\cdot b\cdot c = 5{,}393\cdot 8{,}336\cdot 6{,}846 = 307{,}7691.$$

2. Параметр квазикуба:

$$a_{\text{кк}} = \sqrt[3]{V} = \sqrt[3]{307{,}7691} = 6{,}75163.$$

3. Структурная постоянная:

$$\alpha = \alpha_{\text{ромб}}\ \alpha_{\text{тетр}}\ \alpha_{\text{ОЦК}} = \frac{4}{7}\frac{8}{3\sqrt{3}}\cdot\frac{\sqrt{3}}{2} = 0{,}761905.$$

4. Межструктурное расстояние $Sr^{2+} - SO_4^{2-}$:

$$r_{\text{Р}} = \alpha\cdot a_{\text{кк}} = 0{,}761905\cdot 6{,}75163 = 5{,}14410.$$

5. Структурная константа для тетраэдра SO_4^{2-}:

$$\alpha_{\text{вн}} = \alpha_{\text{тетр}}\ \alpha_{\text{ГЦК}} = \frac{\sqrt{3}}{2}\left(\sqrt{2}-1\right)\frac{\sqrt{2}}{2} = 0{,}439340.$$

6. Межструктурное расстояние между комплексообразователем и лигандами S-O:

$$r(\text{S-O}) = \alpha_{\text{вн}}\left(r_{\text{Р}} - r\left(\text{Sr}^{2+}\right)\right) = 0{,}439340\left(5{,}14410 - 1{,}15779\right) = 1{,}75135.$$

7. Дебаевский радиус экранирования такой же, что и для сульфатов щелочных металлов:

$$r_{D\text{вн}} = r_D^{\circ}(\text{ZnS})\cdot\left(1+\sqrt{6^2-1}\right)\cdot f_{\text{тетр}}\cdot f_{\text{ОЦК}} = 102{,}980000.$$

8. Радиус комплексообразователя S^{6+}:

$$r\left(\text{S}^{6+}\right) = \left[\frac{1}{2}\left(r(\text{SO}) - r^{\circ}\left(\text{O}^{2-}\right) + \left(r^{\circ}\left(\text{O}^{2-}\right)\right)^2\cdot r_{\text{D}}^{-1}\right)\right] +$$

$$+\sqrt{\left[\frac{1}{2}\left(r(\text{SO}) - r^{\circ}\left(\text{O}^{2-}\right) + \left(r^{\circ}\left(\text{O}^{2-}\right)\right)^2\cdot r_{\text{D}}^{-1}\right)\right] - \left(r^{\circ}\left(\text{O}^{2-}\right)\right)^2\cdot r_{\text{D}}^{-1}}\ .$$

$$r\left(\text{S}^{+6}\right) = 0{,}20560 + 0{,}10443 = 0{,}31003.$$

Результаты расчетов структурных характеристик для сульфатов других щелочноземельных металлов приведены в таблице 3.

Таблица 3

Структурные характеристики сульфатов щелочных металлов

	$MeSO_4$ $r(Me^{2+})$ [1]	a, b, c [3, 4]	V, (ур. 1) $a_{кк}$, (ур. 2)	$r_Р$, ур. (3)	$r(S-O)$ ур. (4)	$r(S^{6+})$ ур. (5)
	1	2	3	4	5	6
1	$CaSO_4$ 1,01202	5,303 8,136 6,544	382,3422 6,56032	4,99834	1,75135	0,31003
2	$SrSO_4$ 1,15779	5,393 8,336 6,846	307,7691 6,75163	5,14410	1,75135	0,31003
3	$BaSO_4$ 1,35105	5,442 8,850 7,138	343,7782 7,00529	5,33737	1,75135	0,31003
4	$RaSO_4$ 1,38269	5,458 8,906 7,199	349,9358 7,04687	5,36904	1,75136	0,31004

Постоянство $r(S^{6+})$ подтверждает адекватность модели метаморфозы кристаллических структур в квазикубическую [2]. Согласие результатов расчетов (колонки 5 и 6) с данными, рассчитанными для сульфатов щелочных металлов, позволяет принять $r(S-O)=1{,}75135_{(1)}$ и $r(S^{6+})=0{,}31003_{(1)}$, полученными их рентгеновских данных семи веществ, такими же в сульфат ионах любых соединений.

Термохимические характеристики

Энтальпия разрушения кристаллической решетки [2] для сульфатов щелочноземельных металлов может быть рассчитана по уравнению:

$$\Delta H_{кр} = 83{,}581728\, z_К^2 \cdot z_А^2 \cdot f_1 + 103{,}19053\, A_М \cdot кч \cdot z_К \cdot z_А \cdot f_2 \cdot r_Р^{-1}.$$

$$\Delta H_{кр} = 83{,}581728 \cdot 2^2 \cdot 2^2 \cdot \left(1 + \frac{\sqrt{2}}{3}\right) \cdot \frac{1}{3} +$$

$$+ 103{,}19053 \cdot 1{,}747565 \cdot 6 \cdot 2 \cdot 2 \cdot \frac{4}{3}\left(\sqrt{3} - 1\right)\left(1 + \frac{3}{8}\right)^{-1} \cdot r_Р^{-1} \ .$$

$$\Delta H_{кр} = 655{,}907 + 18433{,}7176\ r_Р^{-1}. \qquad (8)$$

Исходные данные и результаты расчетов по уравнению 8 приведены в таблице 4.

Таблица 4

Энтальпии кристаллической решетки
сульфатов щелочноземельных металлов

№ п/п	$MeSO_4$ $r_р^{-1}$, табл. 3	$\Delta_f H^\circ(Me^{2+},г)$ [5]	$-\Delta_f H^\circ(MeSO_4,к)$ [3, 4]	$\Delta H_{кр}$, ур. (8)	$\Delta_f H^\circ(SO_4^{2-},г)$ ур. (9)
	1	2	3	4	5
1	$CaSO_4$ 0,2000664	1925,695	1436,283	4343,879	984,450
2	$SrSO_4$ 0,1943975	1792,280	1458,961	4239,376	984,577
3	$BaSO_4$ 0,1873982	1699,444	1467,400	4109,615	982,771
4	$RaSO_4$ 0,1862530	1641,625	1464,900	4089,242	982,717

В колонку 5 помещены результаты расчетов энтальпии образования сульфат-ионов, вычисленные по классическому уравнению термодинамики применительно к нашему случаю:

$$\Delta_f H^\circ(SO_4^{2-},г) = \Delta H_{кр} - \left[\Delta_f H^\circ(Me^{2+},г)\right] - \Delta_f H^\circ(MeSO_4,к). \quad (9)$$

Величины $\Delta_f H^\circ(SO_4^{2-},г)$, приведенные в таблице, хорошо согласуются между собой и с вычисленными для сульфатов щелочных металлов. Из расчетов для семи веществ получено $\Delta_f H^\circ(SO_4^{2-},г) = 982{,}336 \pm 1{,}478$.

На сегодняшний день другие пути получения подобных данных с таким согласием с исходными экспериментальными величинами отсутствуют.

Библиографический список

1. Рябухин, А.Г. Эффективные ионные радиусы. Энтальпия кристаллической решетки. Энтальпия гидратации ионов: монография / А.Г. Рябухин. – Челябинск: Изд. ЮУрГУ, 2000. – 115 с.

2. Рябухин, А.Г. Математическая модель метаморфизма кристаллических структур в кубическую / А.Г. Рябухин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2007. – Вып. 9. – № 21(93). – С. 3–6.

3. Термические константы веществ: Справочник в 10 вып. / под ред. В.П. Глушко. – М.: АН СССР. – ВИНИТИ, 1968–1978.

4. Справочник химика / под ред. Б.П. Никольского. – Л.: Химия, 1971. – Т. 1. – 1071 с.

5. Груба, О.Н. Методика расчета энтальпии образования катионов металлов в газовой фазе / О.Н. Груба, А.Г. Рябухин // Наука ЮУрГУ: материалы 65-й научной конференции. Секции естественных наук. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2013. – С. 80–83.

К содержанию

УДК 543.422.7

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА С ФУКСИНСЕРНИСТЫМ РЕАГЕНТОМ И БРОМИД-ИОНОМ

Е.И. Данилина

Предложен метод определения пероксида водорода в воде по восстановлению окраски фуксина, предварительного обесцвеченного 20-кратным избытком сульфит-иона. Реакция проходит в среде цитратного буферного раствора (pH 3,4), за 10 мин при нагревании до 50 °С. Подобраны оптимальные концентрации реагентов, при которых градуировочный график линеен в интервале $(2\div25)\cdot10^{-5}$ М пероксида водорода. Найдены факторы селективности ряда катионов и анионов, распространенных в природных водах. Повторяемость составила 1 %, относительная погрешность определения введенного значения – не более 1,2 %.

Ключевые слова: пероксид водорода, фуксин, сульфит, фуксинсернистый реагент.

Класс опасности пероксида водорода – второй (высокоопасное вещество); ПДК в питьевой воде составляет 0,1 мг/л [1]. Вместе с тем пероксид водорода ввиду своего бактерицидного действия используется для удаления загрязнителей природных вод, поскольку не приводит к вторичному загрязнению воды продуктами разложения, в отличие от остаточного активного хлора. Например, при дезинфекции воды в бассейне содержания H_2O_2 могут колебаться в пределах от 8 до 30 мг/л, что значительно превышает предельно допустимую концентрацию. Следовательно, необходимы экспрессные и простые методы определения пероксида водорода в воде.

Одним из распространенных методов анализа являются фотометрический (колориметрический) метод. Определение пероксида водорода данным методом основывается, с одной стороны, на его способности образовывать устойчивые пероксидные комплексы с различными солями титана и ванадия, а с другой стороны, на его окислительных и восстановительных свойствах [2]. Так, при определении H_2O_2 в дождевой воде используется

образование стабильного оксо-пероксо-пиридин-2,6-дикарбоксилатованадата(V), поглощающего свет при 432 нм [3]. Содержание пероксида водорода в сточных водах может основываться также на реакции с V_2O_5 в среде 0,5 М серной кислоты и измерении окраски образовавшегося пероксованадата при 454 нм [4]. Помимо комплексообразования, представляется перспективным использование окислительных свойств H_2O_2. Прямой метод определения пероксида водорода в водных средах основан на его реакции с 4-нитрофенилборной кислотой и образовании 4-нитрофенола, поглощение которого и измеряется при 400 нм; реакция проводится при pH 11 и 80 °С [5]. Разработан метод обнаружения, основанный на обесцвечивании метилоранжа в кислой среде с ионами Fe^{2+} в качестве катализатора [6]. Описан спектрофотометрический метод с использованием реакции пероксида водорода с иодидом калия в кислой среде, в результате которой выделяется иод, обесцвечивающий краситель толуидиновый синий, с максимумом поглощения при 628 нм [7]. Однако обесцвечивание, как все косвенные методы, приводит к меньшей точности определения.

Вызывает интерес метод, используемый в качественном анализе для открытия бромид-иона. Фуксин, обесцвеченный гидросульфитом (фуксинсернистый реактив), окрашивается свободным бромом в синий цвет, а бром, в свою очередь, выделяется при окислении бромида перманганат-ионом [8]. Предположительно, в качестве окислителя для выделения свободного брома из бромидов можно применять и пероксид водорода.

Растворы веществ, использованных при определении, получали следующим образом: раствор фуксина $1 \cdot 10^{-3}$ М готовили растворением навески препарата квалификации «ч» дистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 100 мл (раствор устойчив в течение 7 недель при условии хранения в темном месте). Раствор сернистой кислоты 0,01 М готовили растворением 0,126 г безводного сульфита натрия квалификации «чда» в 0,01 М соляной кислоте в мерной колбе вместимостью 100 мл, устанавливали точную концентрацию иодометрическим методом (раствор устойчив в течение суток). Фуксинсернистый реагент (1:20) получали смешиванием 1,6 мл раствора фуксина $1 \cdot 10^{-3}$ М и 3,2 мл 0,01 М раствора сернистой кислоты в мерной колбе вместимостью 100 мл, доводили до метки дистиллированной водой; перед применением раствор выдерживали в течение суток; фуксинсернистые реагенты с другим соотношением компонентов готовили аналогично. Бромид натрия 0,1 М и 0,5 М: 1,0289 г и 2,5722 г NaBr растворяли в дистиллированной воде в мерных колбах вместимостью 100 и 50 мл соответственно. Раствор цитрата натрия 0,1 М получали растворением 21,014 г лимонной кислоты $H_3C_6H_5O_7 \cdot H_2O$ в 200 мл 1 н. раствора NaOH, доводили объем до 1000 мл дистиллированной водой. Для приготовления цитратных буферных растворов с определенным значением pH смешивали цитрат натрия 0,1 М с соляной кислотой либо гидроксидом натрия в необ-

ходимых соотношениях. При определении факторов селективности использовали растворимые соли квалификации «ч» или «чда». Точную концентрацию стандартных растворов пероксида водорода устанавливали перманганатометрически. Оптическую плотность измеряли на спектрофотометре СФ-26 и фотоэлектроколориметре КФК-2МП; определение pH вели с помощью pH-121.

Методика получения градуировочного графика состояла в следующем: в мерную колбу вместимостью 25 мл вводили 17 мл фуксинсернистого реагента (1:20), выдержанного сутки, 5 мл цитратного буферного раствора с pH 4,0; затем 0,4 мл 0,1 М раствора бромида калия и пероксид водорода для создания концентрации $(1 \div 9) \cdot 10^{-4}$ М в фотометрируемом растворе, доводили до метки дистиллированной водой. Выдерживали 10 мин при 50 °С на водяной бане и измеряли оптическую плотность растворов по «холостому» опыту, содержащему все реагенты, кроме пероксида водорода, при длине волны 540 нм и толщине поглощающего слоя 2 см. При оптимизации условий реакции меняли параметры в указанных ниже интервалах.

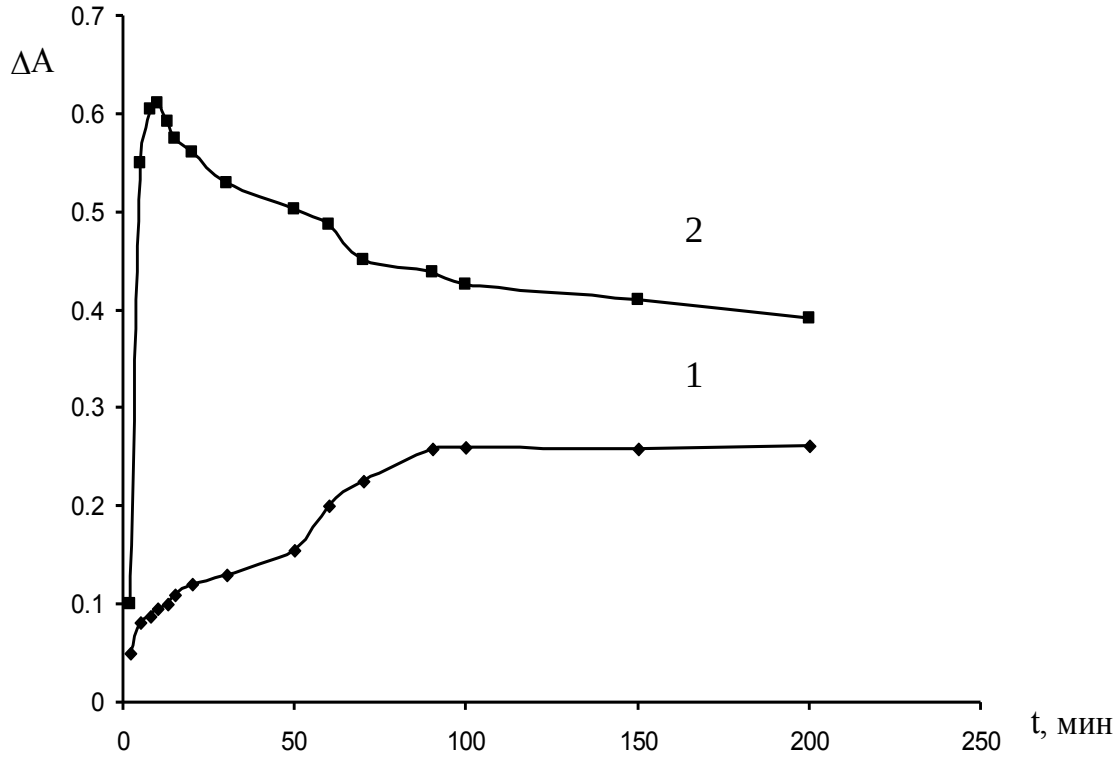
Максимум на спектрах светопоглощения, измеренных для раствора фуксина, исследуемого раствора (как с бромидом натрия, так и без него) и для «холостого» опыта, не содержащего H_2O_2, находится при 545 нм. Таким образом, первоначальная гипотеза оказалась необоснованной: в системе не образуется молекулярный бром, который мог бы вступить в реакцию с образованием синего продукта. Увеличение оптической плотности исследуемых растворов по сравнению с «холостым» происходит, возможно, за счет образования более устойчивого соединения, чем сам реагент. Однако заметно, что существует определенное влияние добавленного бромида натрия на исследуемую систему.

Обесцвечивание раствора фуксина сернистой кислотой при низких концентрациях красителя в фотометрируемом растворе занимает длительное время. Так, при эквимолярном соотношении компонентов полного обесцвечивания не происходит даже за сутки (начальная оптическая плотность раствора 0,860 при $C_ф = 5 \cdot 10^{-4}$ М становится равной 0,448). Мы изучали кинетику обесцвечивания раствора фуксина при молярных соотношениях с сульфитом, равных 1:5, 1:10, 1:20 и 1:100. Минимальное время развития окраски и максимальное светопоглощение продукта реакции окисления фуксинсернистого реагента пероксидом водорода достигается при соотношении концентраций фуксина и сульфита 1:20. В работе использовали не свежеприготовленный раствор, а предварительно выдержанный в течение суток, для установления равновесия.

Выдерживая это соотношение, исследовали влияние концентрации фуксина и сульфита. Использовать концентрацию фуксина ниже $3{,}6 \cdot 10^{-6}$ М (соответственно, сульфита ниже $6{,}4 \cdot 10^{-5}$ М) нецелесообразно, т.к. оптическая плотность при уменьшении концентрации фуксина всего в 4 раза рез-

ко падает более чем в 20 раз (с 0,612 до 0,028), в то время как при более высокой концентрации наблюдается насыщение: аналитический сигнал не увеличивается.

Температура существенно влияет на время развития окраски и светопоглощение продукта реакции. На рис. приведена зависимость развития оптической плотности исследуемого раствора относительно «холостого» опыта во времени для двух температур из исследованных нами: при комнатной температура и при нагревании до 50 °С. Как видно из рисунка, при нагревании сокращается время развития окраски в 10 раз, светопоглощение увеличивается в 2,5 раза, но и несколько уменьшается устойчивость продукта реакции.



Зависимость оптической плотности фотометрируемых растворов
от времени выдержки при различных температурах
($C_ф$ = 3,2·10^{-6}М, C_{NaBr} = 1,6·10^{-3}М, $C(H_2O_2)$ = 2,4·10^{-4}М, λ = 540 нм, l = 2 см)
1 – 20 °С; 2 – 50 °С

Фуксин является слабой кислотой, отсюда очевидно, что значения оптической плотности «холостого» и исследуемого растворов должны зависеть от концентрации ионов водорода в растворе. Для нахождения значения pH, при котором продукт реакции имеет максимальное светопоглощение, исследовали интервал 1,7 ÷ 10, создаваемый при помощи цитратных буферных растворов. Определение пероксида водорода оптимально вести

в диапазоне значений pH = 3,7 ÷ 6,3. Сравнение с «холостым» опытом показывает увеличение устойчивости к защелачиванию раствора, что может быть связано с наличием окисленных функциональных групп в продукте реакции.

Бромид-ион влияет на аналитический сигнал, находясь в довольно высокой концентрации (в 7-кратном избытке по отношению к H_2O_2). Интересно, что влияние других галогенидов (исследованы хлорид- и иодид-ионы) является аналогичным влиянию бромида, но только менее выражено их действие на аналитический сигнал. Мы попытались определить стехиометрический коэффициент бромид-иона в реакции, однако метод сдвига равновесия привел к результату 0,21±0,02, а метод Старика-Барбанеля [9] к n = 0,2. Интерпретация данных приводит к мысли о том, что образуется ионный ассоциат, в котором бромид-ион вступает в электростатическое взаимодействие с протонированными амино-группами.

На основе изученной реакции была разработана методика определения пероксида водорода в природных водах.

Градуировочный график линеен в интервале концентраций пероксида водорода $(2\div25)\cdot10^{-5}$ М и проходит через начало координат: $(a\pm\Delta a) = (3\pm9)\cdot10^{-2}$ при P = 0,95, f = 5; уравнение регрессии вида y = (2548±86) · x. Чувствительность метода не позволяет определять пероксид водорода на уровне ПДК, так как, с учетом разбавления, проба воды должна содержать не менее 0,7 мг/л H_2O_2.

Определению пероксида водорода данным методом должны мешать другие вещества, взаимодействующие с фуксинсернистым реагентом: типичным примером является формальдегид. Также нас интересовало влияние катионов и анионов, которые входят в состав природной воды. После предварительных экспериментов с окислителем железом(III), когда было выяснено, что его мешающее влияние значительно, было принято решение вводить дополнительные количества маскирующего агента цитрата натрия (представляющего собой компонент буферного раствора). Варьируя количество цитрата натрия, остановились на концентрации $2,5\cdot10^{-3}$ М в фотометрируемом растворе. В остальном раствор готовили по указанной методике. Добавляли к анализируемому раствору, содержащему $2,4\cdot10^{-4}$ М пероксида водорода, оптическую плотность которого принимали за контрольную величину, мешающие ионы в различных соотношениях. Фактором селективности является такое соотношение молярных концентраций мешающего иона и пероксида водорода, при котором оптическая плотность отличалась не более чем на ±5 % от контрольной величины. Также пересчитали ПДК соответствующих ионов в воде хозяйственно-бытового назначения на молярные концентрации и определили, во сколько раз мешающая концентрация превосходит ПДК. Данные приведены в табл. 1.

Таблица 1

Факторы селективности веществ, мешающих определению H_2O_2

Ион	$C_{меш}$ / $C(H_2O_2)$	ПДК, М	$C_{меш}$ / ПДК	Ион	$C_{меш}$ / $C(H_2O_2)$	ПДК, М	$C_{меш}$ / ПДК
Ca^{2+}	130	$7{,}5\cdot10^{-4}$	42	Cl^-	258	$4{,}0\cdot10^{-3}$	15
Mg^{2+}	158	$6{,}5\cdot10^{-4}$	59	F^-	4	$7{,}9\cdot10^{-5}$	11
Cr^{3+}	0,31	$9{,}6\cdot10^{-6}$	7,6	Cr(VI)	0,02	$1{,}9\cdot10^{-6}$	2,7
Fe^{3+}	0,14	$8{,}9\cdot10^{-6}$	3,6	SO_4^{2-}	167		
HCOH	17	$1{,}6\cdot10^{-6}$	2500	HCO_3^-	42		

Для оценки повторяемости определения пероксида водорода приготовили по описанной выше методике шесть растворов с введенным содержанием пероксида водорода $2{,}4\cdot10^{-4}$ М. Результаты определения и их статистическая обработка занесены в табл. 2. В отдельно приготовленную имитирующую смесь вводили пероксид водорода и растворимые соли ионов, приведенных в табл. 1, в количестве на уровне предельно допустимых концентраций в природных водах хозяйственно-бытового назначения. Результаты обработки приведены в табл. 2.

Таблица 2

Оценка повторяемости и правильности (P = 0,95) определения пероксида водорода в стандартном растворе и в имитирующей смеси

ΔA	$C(H_2O_2)$, $M\cdot10^4$	$\overline{C}$, $M\cdot10^4$	$S\cdot10^6$	$\frac{\Delta x}{\overline{x}}\cdot100\%$	δ, %
0,615 0,621 0,611 0,624 0,615 0,612	2,422 2,445 2,403 2,455 2,420 2,410	2,43	1,90	0,90	1,20
0,549 0,605 0,625 0,615 0,559 0,587	2,16 2,38 2,46 2,42 2,20 2,31	2,32	1,21	1,2	0,82

Из обработки экспериментальных данных видно, что повторяемость определения пероксида водорода по изученной методике, как в смеси, имитирующей природную воду, так и в отсутствие мешающих ионов, составляет величину порядка 1 %, а относительная погрешность определения по сравнению с введенным количеством H_2O_2 также составляет величину около 1 %. Присутствующие в имитирующем растворе мешающие ионы на уровне предельно допустимых концентраций в природных водах хозяйственно-бытового назначения не оказывают существенного влияния на метрологические характеристики метода.

Заключение. Предложено использовать фуксинсернистый реагент, полученный обесцвечиванием фуксина сульфитом натрия в кислой среде, для определения пероксида водорода, который восстанавливает его окраску. Оптимальное молярное соотношение фуксин : сульфит в реагенте составило 1:20 при концентрации фуксина $3{,}2 \cdot 10^{-6}$ М. Хотя пероксид водорода не окисляет введенный бромид-ион, но его присутствие позволяет увеличить устойчивость образующегося соединения, вероятно, за счет образования ионного ассоциата со стехиометрическим коэффициентом бромида в нем 0,2; оптимальная концентрация значительно превышает концентрацию H_2O_2 и составляет $1{,}6 \cdot 10^{-3}$ М. Найдены оптимальные условия реакции: pH фотометрируемого раствора 3,7; время развития окраски 10 мин при нагревании до 50 °С. Градуировочный график линеен в интервале $(2 \div 25) \cdot 10^{-5}$ М пероксида водорода, повторяемость составила 1 %, относительная погрешность определения не превышала 1,2 %. С целью определения пероксида водорода в воде хозяйственно-бытового назначения найдены факторы селективности ряда катионов и анионов, распространенных в природных водах. Благодаря дополнительному введению цитрата натрия удалось снизить мешающее влияние железа(III) до величин, превышающих его ПДК в воде.

Автор благодарит Н.А. Мачулину (ЧелГУ) за участие в экспериментальной части работы.

Библиографический список

1. СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. – М.: Изд-во стандартов, 2001. – 62 с.

2. Марченко, З. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе / З. Марченко, М. Бальцежак. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 711 с.

3. Tanner, P.A. Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide in rainwater / P.A. Tanner, A.Y.S. Wong // Anal. Chim. Acta. – 1998. – Vol. 370, No.2–3. – P.279-287.

4. Zhang, Qian A novel method for the determination of hydrogen peroxide in bleaching effluents by spectroscopy / Qian Zhang, Shiyu Fu, Hailong Li, Yu Liu // Bioresources. – 2013. – Vol. 8. – P. 3699-3705.

5. Su, G. Direct colorimetric detection of hydrogen peroxide using 4-nitrophenyl boronic acid or its pinacol ester / G. Su, Y. Wei, M. Guo // Amer. J. of Anal. Chem. – 2011. – No.2. – P. 879-884.

6. Luo, W. Rapid quantitative determination of hydrogen peroxide by oxidation decolorization of methyl orange using a Fenton reaction system / W. Luo, M.E. Abbas, L. Zhu, K. Deng, H. Tang // Anal. Chim. Acta. – 2008. – Vol. 629, No.1–2. – P. 1-5.

7. Sunil, K. Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide in water and cream samples / K. Sunil, B. Narayana // Bull. Environ. Contam. Toxicol. – 2008. – Vol. 81, No. 4. – P. 422-426.

8. Файгль, Ф. Капельный анализ неорганических веществ. Т. 2 / Ф. Файгль, В. Ангер. – М.: Мир, 1976. – С.190-191.
9. Булатов, М.И. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа / М.И. Булатов, И.П. Калинкин. – Л.: Химия, 1986. – 432 с.

К содержанию

УДК 553.91 + 546.26

О ЗОЛЬНОСТИ ПРИРОДНОГО ГРАФИТА

Б.Ш. Дыскина, С.И. Вилинская, В.Э. Мордухович

Рассмотрены особенности природного графита Тайгинского и Завальевского месторождений. Показана более высокая зольность мелких фракций графита марки ГЭ-1. Основные компоненты золы: оксиды кремния, алюминия, кальция и железа.

Ключевые слова: природный графит, классы крупности, зольность, элементный состав золы.

Графит – углеродный материал, применяется во многих современных отраслях промышленности. Каждый потребитель диктует свои требования к его качеству. Главными показателями качества промышленных марок графита служат зольность и гранулометрический состав. Если речь идет о графитах различных месторождений, то между собой они различаются и по другим свойствам. К важнейшим свойствам графита в технологии производства электродов и антифрикционных материалов относят жирность и пластичность. Жирность обратно пропорционально связана с коэффициентом трения. Чем крупнее кристаллиты и чем совершеннее они ориентированы в одной плоскости, тем меньше коэффициент трения. Пластичность графита обусловлена его способностью «прилипать» к твердым поверхностям. При получении электродов введение графита в электродную массу улучшает ее пластичность, обеспечивает получение более плотных изделий. Введение графита даже в количестве 4–6 мас.% увеличивает электропроводность, теплопроводность, термостойкость электродов [1]. Механическая прочность изделий из графита в значительной степени зависит от дисперсной структуры. Крупнокристаллические графиты очень мягки вследствие легкости расщепления по плоскостям спайки. Изделия из этих графитов имеют низкую механическую прочность и твердость. Все графитовые материалы классифицируют по дисперсной структуре, поскольку она определяет промышленное применение графитов. Различают графиты явнокристаллические и скрытокристаллические. Явнокристаллические со-

стоят из кристаллитов со средним размером больше 1 мкм, скрытокристаллические (иногда их называют аморфными) – из кристаллитов от 1 до 10^{-20}мкм. Среди явнокристаллических выделяют плотнокристаллические и чешуйчатые разности. Плотнокристаллические подразделяют на крупнокристаллические со средним размером кристаллитов более 50 мкм и мелкокристаллические. Чешуйчатые по величине и диаметру чешуек – на крупночешуйчатые (100–500 мкм) и мелкочешуйчатые (1–100 мкм) графиты. По содержанию углерода кристаллический природный графит делят на товарные группы: кусковой – 92–95 %; крупночешуйчатый – 85–90 %; среднечешуйчатый – 85–90 %; кристаллический мелкочешуйчатый – 80–90 %; кристаллические порошки с размером до 0,074 мм и содержанием графитного углерода 80–99 %.

В промышленности натуральные графиты получают из природных руд. Руды явнокристаллических графитов обогащают методом флотации с получением концентратов с зольностью 5–10 мас.%. Натуральные графиты содержат примесь минералов, не полностью удаленных при обогащении руд. Этими минералами являются силикаты и кальцит. Из силикатов наиболее постоянная примесь – слюда. Из примесей, вносимых при обогащении графитовых руд, могут быть масло, металлическое и окисленное железо, попадающее в графит во время размола в мельницах. Эти примеси не оказывают заметного влияния на такие свойства графитовых материалов, как электропроводность и способность пластифицировать электродную массу, если их количество не превышает 10 мас. %. Однако они могут оказать отрицательное воздействие при производстве антифрикционных изделий.

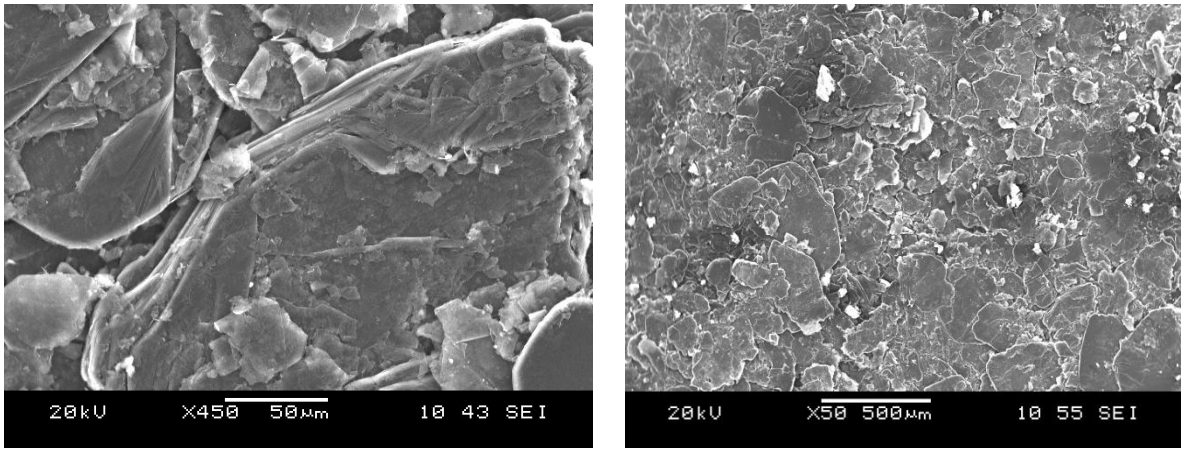
В данной работе проведено сравнение зольности природных графитов Тайгинского и Завальевского месторождений. Среднее содержание графита в Тайгинских рудах составляет 3,0–4,5 %, в Завальевских – 6,5 %.

Тайгинское месторождение расположено в Челябинской области в 12 км к югу от Кыштыма. Наличие кристаллического графита выявлено в 1939 году. Завальевское – находится в среднем течении реки Южный Буг в Гайворонском районе Кировоградской области (Украина). Наличие графитоносных пород установлено в 1921 году.

Методами пенной флотации содержание углерода в концентрате основного процесса доводится до 90 % (зольность 10 %), а в концентрате малозольной нитки – до 95 % (зольность 5 %). В работе [2] показано, что зольные примеси в товарных марках графита распределены неравномерно по классам крупности. Мелкие классы отличаются более высокой зольностью. Предполагается, что мелкие частицы даже гидрофильных минералов переходят в пенный слой вместе с графитом вследствие прилипания к графитовым чешуйкам (рис.).

Исследование зольности по классам крупности ‘товарного графита элементного марки ГЭ-1 Тайгинского месторождения показало аналогичные результаты (табл. 1). В соответствии с ГОСТ 7478–75 массовая доля золы не должна превышать 10 %.

Для исследования элементного состава золы, провели озоление пробы товарного графита ГЭ-1 – при температурах 850 и 950 °С. Выявлено, что при температуре 850 °С товарный графит ГЭ-1 в течение 2 часов озоляется (окисляется) не полностью: 26 % чешуек графита присутствовали в зольном остатке.



Микрофотографии природного графита марки ГЭ-1

Таблица 1

Зольность (%) товарных марок графита ГЭ-1 по классам крупности Тайгинского и Завальевского месторождений

Класс крупности, мм	Месторождение	
	Тайгинское	Завальевское [2]
0,315–0,5	4,4	4,7
0,16–0,315	4,8	4,6
0,071–0,315	5,9	6,8
0,071–0,16	7,2	7,5
менее 0,071	11,8	13,4

На растровом электронном микроскопе JEOL выполнено определение элементного состава золы (табл. 2), за исключением из анализа углерода, присутствовавшего в зольном остатке.

Из табл. 2 видно, что основными элементами, составляющими золу, являются **Al, Si, Ca, Fe.** Зольный остаток, полученный после окисления графита, представляет собой смесь высших оксидов выявленных элементов. В табл. 3 приведены расчетные результаты содержания высших оксидов в золе.

Таблица 2

Элементный состав золы (массовые проценты)

Оксиды	Пробы	
	ГЭ-850	ГЭ-950
Mg	2,19	2,47
Al	**8,85**	**10,20**
Si	**19,47**	**21,93**
P	0,19	0,19
S	0,06	0,09
K	1,15	1,43
Ca	**1,42**	**1,79**
Ti	0,19	0,23
Cr	0,01	0,07
Mn	0,22	0,17
Fe	**7,82**	**9,21**
Cu	0,67	0,28
Zn	0,25	0,10

Таблица 3

Элементный состав золы (массовые проценты)

Оксиды	Пробы	
	ГЭ-850	ГЭ-950
MgO	0,26	0,26
Al_2O_3	**1,17**	**1,29**
SiO_2	**2,92**	**3,15**
P_2O_5	0,03	0,03
SO_2	0,008	0,01
K_2O	0,10	0,11
CaO	**0,14**	**0,16**
TiO_2	0,02	0,03
Cr_2O_3	0,001	0,007
MnO_2	0,025	0,02
Fe_2O_3	**0,78**	**0,88**
CuO	0,06	0,02
ZnO	0,02	0,008

Заключение. Показано, что зольность приодных графитов концентрируется во фракциях менее 71 мкм. Основными компонентами золы являются алюмосиликаты. Кальций и железо, вероятно, привнесены в графит в результате размола и флотации.

Библиографический список

1. Комарова, Т.В. Получение углеродных материалов. Учебное пособие / Т.В. Комарова. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2001. – 95 с.
2. Заяц, Н.Н. Производство и применение чешуйчатого графита Завальевского месторождений / Н.Н. Заяц. – п. Завалье, 2002. – 40 с.

К содержанию

УДК 502.1 + 502.22

К ВОПРОСУ ОБ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ СФЕРЕ ХОЗЯЙСТВЕННОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРЕДПРИЯТИЯ

В.Р. Гофман

Рассмотрены актуальные вопросы, связанные с экологической сферой хозяйственной деятельности современного промышленного предприятия, показана необходимость установления баланса между потребностями промышленности в сырье, энергии, размещении отходов производства, включая выбросы и сбросы, и потребностями граждан в экологически благоприятных условиях проживания.

Ключевые слова: окружающая среда, экология, экологические аспекты, промышленное предприятие, «зеленая экономика», устойчивое развитие.

Понятие экологическая сфера деятельности введено Концепцией национальной безопасности Российской Федерации, Экологической доктриной Российской Федерации и определяется как устойчивое единство: природных и природно-антропогенных объектов (объектов земельных, водных, лесных, горных и иных отношений); субъектов, взаимодействующих с природными объектами в формах природопользования, охраны окружающей среды, обеспечения экологической безопасности; информации о состоянии окружающей среды и ее загрязнении; субъектов, осуществляющих сбор, формирование и использование указанной информации; способов и методов правового регулирования [1].

Наблюдаемый в последние годы экспоненциальный рост мировой популярности прогрессивной ресурсосберегающей концепции «зеленой экономики», которую следует рассматривать как глобальную инновационную технологическую модель [2], обусловлен нарастающим системным эколого-социально-экономическим кризисом.

Научная концепция «зеленой» экономики базируется на трех известных аксиомах:

– бесконечное расширение сферы влияния в ограниченном пространстве невозможно;

– удовлетворение бесконечно растущих потребностей в условиях ограниченности ресурсов невозможно;

– игнорирование объективно данной реальности, что в природе все взаимосвязано, невозможно.

Производственной (технической) основой «зеленой экономики» являются экологически чистые – «зеленые» технологии (cleantech) или бизнес-модели, предлагающие инвесторам, производителям и покупателям конкурентоспособный доход одновременно с решением актуальных эколого-социально-экономических проблем [3, 4]. Использование «зеленых» технологий позволяет обеспечить сокращение удельного водопотребления в промышленном производстве, существенно уменьшить количество отходов производства, сократить потери ресурсов, энергии и сырья, как при транспортировке, так и непосредственно в процессе производства.

В Российской Федерации переход хозяйствующих субъектов на инновационный путь развития связан, прежде всего, с коренной реконструкцией всей институциональной сферы природопользования, с экологизацией экономики страны. Следует ожидать, что повсеместный переход хозяйствующих субъектов Российской Федерации к принципам «зеленой экономики» неизбежно вызовет соответствующие положительные изменения в структуре торговли, повысит качество жизни и благосостояние людей, существенно снизит риски для окружающей природной среды, предотвратит катастрофическое истощение природных ресурсов.

При этом концепция «зеленой экономики» должна рассматриваться в неразрывной связи с Концепцией устойчивого развития, включающей экономический, социальный и экологический аспекты, принцип справедливого распределения ресурсов между поколениями с учетом компромиссов между экономическими и экологическими целями, которые могут возникнуть на различных стадиях развития, а также положений Повестки дня на XXI век и Принципов Рио, согласованных в 1992 г. на Конференции ООН по окружающей среде и развитию, в том числе принципа общей, но дифференцированной ответственности различных стран.

Экологические экстерналии принято рассматривать как социально-экономические последствия производственной деятельности хозяйствующего субъекта, которые самим этим субъектом во внимание не принимаются. Поскольку в рассматриваемом случае затраты на устранение производимых загрязнений в себестоимости продукции отсутствуют, средства на ликвидацию возникающего эколого-социально-экономического ущерба, на компенсацию изменения величины экологической емкости территории вынуждены изыскивать население, другие хозяйствующие субъекты.

Очевидно, что в существующих рыночных условиях практическое решение проблемы адекватной интернализации отрицательных экологических экстернальных эффектов не может быть успешно реализовано [5] без определяющего государственного вмешательства при безусловном активном участии экологически грамотного населения, без создания нормативно-правовых и институциональных условий, обеспечивающих финансово-экономическую заинтересованность всех хозяйствующих субъектов в повсеместном активном внедрении интегрированных систем экологического менеджмента ISO 14000, менеджмента профессиональной безопасности и здоровья ISO 18000, менеджмента качества ISO 9000.

Как показывает мировой опыт, для обеспечения устойчивого развития целесообразна следующая приоритетность: структурная перестройка экономики и изменение экспортной политики, повсеместное использование малоотходных ресурсосберегающих технологий, прямые природоохранные мероприятия. Достижение экологически ориентированного изменения структуры экономики возможно путем стабилизации роста и объемов производства природоэксплуатирующих отраслей при развитии на современной научно-технической базе производств, связанных в природно-продуктовой вертикали с преобразованием природного вещества и получением на его основе конечного продукта.

При этом, радикальные экономические изменения, осуществляемые в соответствии с законами природы на длительном временном интервале, оказываются, в конечном счете, экономически эффективными, и, наоборот, проекты, приносящие быструю и значительную экономическую выгоду, но осуществляемые без учета долгосрочных экологических последствий, в перспективе зачастую оказываются весьма убыточными [6].

Концепция наилучшей доступной технологии (Best Available Technology – BAT), которая учитывает возможные затраты и выгоды, получаемые в результате реализации соответствующих мер, и направлена на обеспечение комплексной защиты окружающей среды, по мнению специалистов [7], – один из самых эффективных инструментов управления в сфере природопользования и охраны окружающей среды, поскольку в отличие от других документов, направленных на предотвращение негативного воздействия на одну из сред (водный объект, атмосфера, обращение с отходами) использует комплексный подход к окружающей среде как к единому целому и описывает процедуру выдачи промышленным предприятиям комплексных решений одновременно на все виды воздействия. Приоритетным фактором при оценке технологических процессов в качестве наилучших доступных технологий (НДТ) является предотвращение или минимизация токсического действия на население. Принципы комплексной оценки воздействия на различные компоненты окружающей среды и методология оценки затрат приведены на рис.

Анализ показывает **[7]**, что выдача промышленным предприятиям комплексных разрешений на выбросы, сбросы, размещение отходов на основе технологического нормирования с использованием НДТ является наиболее совершенным инструментом установления баланса между потребностями промышленности в сырье, энергии, размещении отходов производства, включая выбросы и сбросы, и потребностями граждан в экологически благоприятных условиях проживания. Комплексность позволяет существенно упростить процедуру получения разрешения и минимизировать все виды негативного воздействия на окружающую среду. Технологическое нормирование существенно упрощает процедуры, как производственного, так и государственного экологического контроля за деятельностью предприятия. Комплексное разрешение на базе НДТ содержит ограниченный список параметров для контроля, характерных именно для данной используемой технологии.

Принципы комплексной оценки воздействия на различные компоненты окружающей среды и методология оценки затрат

Экологическая эффективность в контексте более эффективного использования природных ресурсов, сопровождающаяся минимизацией нагрузки на окружающую среду в течение всего жизненного цикла продукта (услуги), рассматривается в настоящее время как одно из наиболее перспективных направлений экологически и экономически устойчивого развития общества. Современная прогрессивная концепция дематериализации MIPS-analysis, позволяет определить расход природных ресурсов на границе продуктовой цепи, в месте извлечения ресурсов из природной среды, а также на всем протяжении жизненного цикла продукта или услуги. Показатель MIPS (Material Input Per Service unit) и служащие для его определения параметры характеризуются значительной информативностью и могут служить основой для широких, в том числе международных сопоставлений в области экологии и ресурсосбережения. Благодаря применению показателя MIPS предприятия могут проводить непрерывный анализ всего жизненного цикла выпускаемой ими продукции или оказываемых услуг. Кроме того, использование показателя MIPS выявляет огромный потенциал для инноваций в отношении использования сырья и процессов переработки. Такие инновации могут существенно повысить конкурентоспособность предприятия на рынке, как в настоящее время, так и в будущем.

Показатели «MIPS» и «факторы рюкзака» (MI-числа) все чаще используются в различных международных договорах по глобальным проблемам устойчивого социально-экономического развития. Применение данных индикаторов постепенно входит в широкую практику устойчивого менеджмента ресурсов в целом ряде стран [8].

Установлено [9], что современные глобальные изменения являются следствием разрушения компенсационных механизмов естественной биоты, а не прямого воздействия человека, загрязняющего окружающую среду. Поэтому основная глобальная экологическая проблема состоит в том, чтобы снизить воздействие человека на биосферу до уровня, соответствующего законам ее устойчивости, все остальные экологические проблемы автоматически решаются вместе с этой. Критерий, которому должны удовлетворять все действия, предпринимаемые в человеческой цивилизации на данном этапе развития, – допустимо только то, что с учетом всех косвенных и сопряженных эффектов уменьшает нагрузку на биосферу.

Необходимо формирование сознательного, целенаправленного отношения человека к Природе [10], при котором приоритетным является не вопрос влияния окружающей среды на человека, а вопрос ответственности человека перед самим собой как движущей силы, способной воздействовать на систему и структуру мироздания, на установившиеся отношения в Природе. При этом крайне важно осознавать, что пределы экономического роста связаны не столько с ограниченностью ресурсов, сколько с экологической емкостью природы, со способностью окружающей природной

среды ассимилировать отходы антропогенной деятельности, производства и потребления. Всегда существует возможность найти альтернативу даже невозобновляемым природным ресурсам, но альтернативы такому специфическому ресурсу как ассимиляционный потенциал окружающей природной среды для человечества, для цивилизации не существует [11].

В июне 1992 г. руководители более чем 170 стран на конференции в Рио-де-Жанейро подписали ряд важнейших документов, реализация которых определяет поворотный этап в развитии человечества: переход на модель «устойчивого развития», в соответствии с которой человек должен отказаться от потребительского эгоизма и жить в гармонии с Природой. На этой конференции Мировое сообщество выработало новую модель эколого-экономического развития, переход от «общества потребления» к модели допустимого развития. Главной предпосылкой явилось положение, согласно которому уже невозможно рассматривать неограниченный рост производства как прогресс, а существующая модель мирового экономического развития ни для природы, ни человечества более неприемлема.

В многочисленных научных трудах выдающегося российского ученого, приверженца известной научной концепция ноосферы В.И. Вернадского, ведущего мирового специалиста по математическому моделированию и теории управления академика РАН Н.Н. Моисеева, который на основе разработанной им математической модели исследовал взаимодействие человека как биологического вида и биосферы как некой целостности и дал научный анализ возможных последствий тех или иных сценариев человеческой активности, убедительно показано, что экологический императив требует утверждения императива нравственного, поскольку преодоление кризиса чисто технологическими и техническими средствами уже невозможно, что человечество стоит перед беспрецедентной проблемой выработки стратегии своего выживания на планете. В связи с этим, должна быть изменена шкала ценностей, на основе которой следует создать новую экономическую науку, в которой механизм ценообразования будет учитывать тот ущерб, который сегодня наносится будущим поколениям, необходима более глубокая моральная перестройка самого духа и смысла человеческой культуры, его готовность подчинить сегодняшние потребности, сегодняшнее поведение обеспечению будущих поколений. Равновесие биосферы нарушено, процесс этот развивается по экспоненте, поэтому технологические программы должны сопрягаться с программами социальными, в противном случае технологические усовершенствования могут приводить к дополнительным и очень опасным напряжениям.

По мнению авторитетного ученого [12] «Цивилизация сможет сохранить себя, она имеет шанс дальнейшего развития. Но тогда, и только тогда, когда экономика перестанет быть демиургом современного общества, когда она обретет то место, которое ей уготовано Природой, – поддерживать

существование Человечества, а не определять его историю, – когда восхождение к Разуму сделается действительно главной целью нашего биологического вида. Ибо только этот путь сможет обеспечить гомеостаз человека как биологического вида! А, следовательно, и стабильность биосферы».

Правительства большинства стран, включая развивающиеся, все в большей мере осознают тот факт, что деградация окружающей среды и природных ресурсов представляет потенциальную угрозу для долгосрочного развития, что [13], природоохранные вопросы являются фундаментальными как в отношении благосостояния общества и сохранении экосистемы, так и для устойчивого экономического развития, что взаимосвязи между совершенствованием управления природопользованием и экономическим развитием являются ключевыми [14].

Библиографический список

1. Серов, Г.П. Экологический аудит и экоаудиторская деятельность: научно-практическое руководство / Г.П. Серов. – М.: Издательство «Дело» АНХ, 2008. – 408 с.

2. Гофман, В.Р. «Зеленая» экономика как глобальная инновационная технологическая модель / В.Р. Гофман, А.А. Голованова, В.П. Тысленко // Труды Третьего международного междисциплинарного симпозиума «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов». – Ростов н/Д., 2014. – Т. 2. – С. 18–22.

3. Глобальный зеленый новый курс: Аналитический доклад. Программа ООН по окружающей среде. ЮНЕП, 2009. – 42 с.

4. Гофман, В.Р. Переработка и обезвреживание отработанных ртутьсодержащих источников освещения в целях защиты окружающей среды и извлечения ценных металлических компонентов / В.Р. Гофман, А.А. Голованова // Труды Четвёртого Международного междисциплинарного симпозиума «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов». – Ростов н/Д., 2015. – Т. 1. – С. 148–150.

5. Гофман, В.Р. К вопросу о нормативно-правовых и институциональных условиях интернализации экологических экстерналий / В.Р. Гофман // Труды Второго международного междисциплинарного симпозиума «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов». – Ростов н/Д., 2013. – Т. I. – С. 176–178.

6. Гофман, В.Р. Экологические проблемы устойчивого развития общества переходного периода / В.Р. Гофман // Проблемы устойчивого развития общества переходного периода на рубеже веков: Сб. науч. тр. – Челябинск: Изд-во Челяб. гос. ун-та, 2001. – С. 101–103.

7. Гофман, В.Р. Концепция «BAT–TECHNOLOGY» как необходимое, но недостаточное условие экологической безопасности в третьем тысячелетии / В.Р. Гофман, Д.В. Коптелов // Труды Международной научно-практической конференции «Безопасность жизнедеятельности в третьем тысячелетии». – Челябинск, Издательский центр ЮУрГУ, 2009. – Т. 2. – С. 34–45.

8. URL: http://www.faktor10-institute.org.

9. Горшков, В.Г. Современные изменения окружающей среды и возможности их предотвращения / В.Г. Горшков // Докл. РАН. – 1993. – № 6. – С. 802–806.

10. Медведев, В.И. Экологическое сознание / В.И. Медведев, А.А. Алдашева. – М.: Логос, 2001. – 376 с.

11. Медоуз, Д.Х. Пределы роста: 30 лет спустя / Д.Х. Медоуз, Й. Рандерс, Д.Л. Медоуз; пер. с англ. – М.: Изд. «Академкнига», 2008. – 342 с.

12. Моисеев, Н.Н. Судьба цивилизации. Путь разума / Н.Н. Моисеев. – М.: Языки русской культуры, 2000. – 224 с.

13. Диксон, Д. Экономический анализ воздействий на окружающую среду / Д. Диксон и др.; пер. с англ. – М.: Изд. «Вита-Пресс», 2000. – 272 с.

14. Чагучиев, М.Ч. Аналитический обзор состояния здоровья населения Российской Федерации и территорий с неблагоприятной экологической обстановкой / М.Ч. Чагучиев. – М.: Изд-во МНЭПУ, 2016. – 52 с.

К содержанию

УДК 551.311.234(470.55) + 631.4(470.55)

РЕГУЛИРОВАНИЕ ПОЧВЕННОГО ПЛОДОРОДИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БИОЛОГИЧЕСКИХ ПОСРЕДНИКОВ В ЧЕЛЯБИНСКОЙ ОБЛАСТИ

В.С. Зыбалов

Приводится анализ состояния почв Челябинской области, причины деградации и способы воспроизводства почвенного плодородия. Многолетними исследованиями установлено, что регулирование плодородия почв может осуществляться не только традиционными методами путем внесения удобрений, но и широким использованием в севооборотах промежуточных посевов, и поликультур выступающих в роли посредников в пищевых цепях «растение-почва» и «растение-скот-почва», а также сидеральных культур: яровой рапса, донника, эспарцета, многолетней озимой ржи, которые специально выращиваются и заделываются в почву для восполнения органического вещества и повышения почвенного плодородия.

Ключевые слова: почва, плодородие, гумус, поликультуры, промежуточные посевы, сидераты, биологические посредники.

Введение

Челябинская область является одной из ведущих в Уральском Федеральном округе по производству зерна, картофеля, мяса и другой сельскохозяйственной продукции. При получении этой продукции происходит значительный вынос питательных веществ. При недостаточной компенса-

ции, почвы теряют плодородие и деградируют. Причиной снижения плодородия являются почворазрушающие технологии, высокая насыщенность севооборотов зерновыми культурами, недостаточное внесение удобрений и мелиорантов. Постоянный отток питательных веществ с урожаем, привел к формированию дефицита всех элементов минерального питания, в первую очередь к снижению гумуса и основных биогенов.

Происходит закисление, засоление почв, загрязнение их тяжелыми металлами. Часть территории Челябинской области загрязнена радионуклидами. За годы реформ ситуация ухудшилась, так как практически прекратилось внесения органических и минеральных удобрений, что снизило содержание гумуса и элементов минерального питания во всех типах почв. В итоге средняя урожайность за последние 20 лет не превышает 14 ц/га. В 2015 году она составила 13,4 ц/га.

Высокая антропогенная нагрузка на природные экосистемы Южного Урала отрицательно влияет на состояние окружающей среды, в том числе на плодородие почвы.

Поэтому регулирование почвенного плодородия является одним из главных критериев обеспечения устойчивого развития сельского хозяйства и решения продовольственной безопасности региона.

Цель исследования

Исследовать в различных почвенно-климатических зонах Челябинской области приемы повышения плодородия почв с использованием биологических посредников – промежуточных культур, поликультур, сидератов.

Экспериментальная часть

Полевые опыты с промежуточными посевами, поликультурами и сидератами проводили в Сосновском, Аргаяшском, Октябрьском, Верхнеуральском и Агаповском районах.

Изучали химический состав почв и растений, поступление органического вещества в почву.

Отбор проб и подготовка их к анализам проводилась по стандартной методике согласно ГОСТ 17.4.4.02-84. «Охрана природы. Почвы».

Определяли РН вводной вытяжки по ГОСТ 26423-85. «Почвы. Методы определения удельной электрической проводимости РН и плотного остатка водной вытяжки» с использованием ионометра «И-130».

Определение подвижного фосфора(P_2O_5) и калия (K_2O) проводили по ГОСТ 26204-91. «Почвы. Определение подвижных соединений фосфора и калия по методу Чирикова в модификации ЦИНАО».

Учет корневых и пожнивных остатков в пахотном слое почвы (по методике Н.З. Станкова, 1957) нами осуществлялся до 20 см путем отбора монолитов послойно через каждые 10 см. Повторность отбора 6-кратная. У водоема органические остатки отмывали водой на почвенных ситах с диаметром ячеек 0,5 мм высушивали в термостате при температуре

+80 °С. Перерасчет на гектар делался с учетом объемной массы почвы экспериментальной площадки.

Растительные пробы – зеленую массу, зерно – отбирали во время уборки по методике ВИУА (П.Г. Найдин, 1965). В растительных пробах определяли содержание сухого вещества – весовым методом, общего азота – микрометодом Къелдали.

Результаты и обсуждения

Проведенные расчетные коэффициенты почвенного плодородия по административным районам Челябинской области показали: что они изменяются в широких пределах. Наибольшие показатели наблюдаются в Чебаркульском (0,83), Аргаяшском (0,80), Уйском (0,79), в Сосновском (0,78) районах.

Наименьшие показатели почвенного плодородия прослеживаются в Ашинском (0,52), Катав-Ивановском (0,55), Саткинском (0,55), Октябрьском (0,64) районах.

Мониторинг почв Челябинской области показывает, что баланс NPK в почвах, начинался с 1990 г. отрицательный (табл. 1).

Таблица 1

Баланс питательных веществ в пашне Челябинской области (1991–2015 гг.)

Годы	Внесено NPK тыс./тонн д.в.			Итого внесено тыс.т. д.в.	Вынос NPK с урож. с/х культур тыс.т.	Баланс питательных веществ	
	С минерал. удобр.	С органич. удобр.	С соломой и растит. остатками			Тыс. т.д.в	Кг/га посевной площади
1991–1995	31,1	39,3	28,9	99,3	135,1	-33,8	-19,3
1996–2000	7,4	8,2	26,4	42,0	128,3	-86,6	-49,2
2001–2005	10,5	3,8	25,3	39,6	118,1	-78,5	-53,6
2006–2010	11,2	3,4	24,5	39,1	117,0	-77,9	-40,8
2011–2015	7,8	10,1	25,6	43,5	128,2	-84,7	-34,6

Как видно из таблицы 1, вынос основных элементов питания превышает поступление их в почву. Это связано с тем, что за последние годы внесение органических удобрений не превышает 0,2 т/га, а минеральных приходится всего по 1,5 кг.д.в. на 1 га.

Наибольшая площадь (64 %) земель сельскохозяйственного назначения Челябинской области приходится на почвы черноземного типа. Серые лесные почвы занимают 9,8 %, солонцы – 9,6 %, болотные – 3,1 %, солоди – 2,7 %, солончаки – 1,2 % и пойменные почвы – 1 %.

Черноземы – наиболее плодородные почвы. Имея высокую буферную способность, они обладают повышенной возможностью противостоять отрицательным антропогенным нагрузкам, нарушающим установившуюся относительную сбалансированность процессов функционирования почвы как открытой динамической системы.

Однако, как показывает анализ и результаты мониторинга земель, пахотные почвы значительно уступают по своим агроэкологическим свойствам целинным аналогам (табл. 2) [1].

Таблица 2

Содержание гумуса в слое 0–20 см пахотных и целинных почв по различным агрозонам Челябинской области

Агрозоны	Преобладающие почвы	Содержание гумуса, %	
		Пашня	Целина
Горно-лесная	Горные серые лесные, горные черноземы	5,66	7,19
Северная лесостепь	Черноземы выщелоченные, серые лесные	6,11	7,06
Южная лесостепь	Черноземы выщелоченные, черноземы обыкновенные, солонцы	6,59	8,03
Степная	Черноземы: обыкновенные, карбонатные, южные, солонцы	4,59	6,49

Пахотные земли области потеряли гумуса за время их сельскохозяйственного использования по отношению к целине в среднем 21,7 т/га. За последние 100 лет содержание гумуса в почвах Челябинской области уменьшилось в двое. Причина – высокая выпаханность почв, недостаточное поступление органического вещества, нарушение агротехнологий.

Возможность регулирования плодородием почвы ограничены рядом как природных, так и экологических условий [2].

К таким ограничителям относятся ресурсные биологические, экологические и экономические показатели.

В состав ресурсных показателей входят климат, рельеф, генезис почвы, гранулометрический состав, содержание гумуса. Так, например, на северо-

западе области с преобладанием дерново-подзолистых почв, где вегетационный период не превышает 100–120 дней, ограничителем регулирования плодородия будет теплообеспеченность. В лесостепной и степной агрозонах с преобладающим черноземов выщелоченных, обыкновенных, южных, а также солонцовых комплексов ограничителем является влага.

Регулирование плодородия почв в северных районах области заключается в нейтрализации кислых почв и внесения органических удобрений. Особенно это важно в районах с высокой радиоактивной загрязненностью.

Биологические ограничители регулирования почвенного плодородия определяются, прежде всего, функциональными параметрами «работы» живых организмов. Насыщенность севооборота бобовыми, сидеральными, смешанными и промежуточными культурами обеспечивает поступление органического вещества, положительно влияет на все показатели почвенного плодородия [4].

Так, исследованиями установлено, что при средней урожайности на зеленый корм 100 ц/га, озимая рожь как кормовая промежуточная культура оставляет в почве более 35 ц корневых и пожнивных остатков.

Яровой рапс, высеянный на зеленый корм после озимой ржи, горохо-овсяной смеси, может синтезировать от 25 до 36 ц/га абсолютно сухого вещества [3].

Кормовые смеси также оставляют большое количество органических остатков. Например, наиболее распространенные горохо-овсяные и вико-овсяные смеси при урожае 160 ц/га оставляют в почвенном слое 20–25 ц/га абсолютно сухого вещества, в том числе 60 % дают корни, 40 % составляет стерня (табл. 3).

Таблица 3

Поступление органической массы, синтезированной промежуточными культурами и смешанными посевами

Культура	Корни	Стерня	Всего
Озимая рожь,	13,0	17,0	30,0
яровой рапс	22,4	26,0	48,8
Горохо-овсянная смесь	15,0	12,0	27,0
Яровой рапс (поукосно)	20,0	22,0	42,0
Вико-овсянная смесь	19,0	14,0	33,0
Яровой рапс (поукосно)	20,0	23,0	43,0
Смесь: горох, овес, подсолнечник, рапс	22,0	16,0	38,0

При высокой стоимости минеральных удобрений в настоящее время эффективным способом повышения плодородия почв являются зеленые удобрения или сидераты, т.е. специально выращенные культуры, которые заделываются в почву. Свежая зеленая масса сидеральных культур служит важным биологических посредников при регулировании почвенного плодородия.

Оценка экономической эффективности исследуемых различных сидеральных культур представлена в таблице 4.

Таблица 4

Оценка экономической эффективности различных сидеральных культур в звеньях севооборота (2010–2013 гг.)

Звенья севооборота	Урожайность пшеницы ц/га	Затраты руб./га	Себестоимость руб./ц	Рентабельность %
Пар чистый-пшеница-пшеница (контроль)	15,5	4358,0	281,2	77,8
Эспарцет (на сидерат) пшеница-пшеница	16,3	5535,5	339,6	47,2
Донник (на сидерат) пшеница-пшеница	16,9	4485,5	265,4	88,4
Горохо-овсянная смесь (на сидерат) пшеница-пшеница	14,5	5416,5	373,6	33,9
Яровой рапс (на сидерат) пшеница-пшеница	14,7	4566,5	310,7	60,9

Как видно из таблицы, сидеральный пар – особенно с донником, эспарцетом могут составить альтернативу чистому пару в Челябинской области, что обеспечит не только увеличение сельскохозяйственной продукции, но и послужит важным критерием повышения плодородия почвы.

Заключение

Регулирование почвенного плодородия – задача сложная и ответственная. Однако необходимость устойчивого развития сельского хозяйства и решения продовольственной безопасности выдвигает обязательное решение данной задачи. Использование промежуточных посевов поликультур и сидератов как биологических посредников позволяет получить не только экологически чистую сельскохозяйственную продукцию, но и обеспечат повышение плодородия почв Южного Урала.

Библиографический список

1. Кушниренко, Ю.Д. Влияние природных и техногенных факторов на гумусное содержание черноземных почв Южного Зауралья / Ю.Д. Кушниренко, О.Ф. Слепец и др. // Проблемы регулирования почв и совершенствование систем удобрений в современном земледелие. – Миасс, 1997. – С. 31–43.

2. Миркин, Б.М. Экологический императив сельского хозяйства Республики Башкортостан / Б.М. Миркин, Ф.Х. Хазиев, Р.М. Хазиахметов. – Уфа: Гилем, 1999. – 165 с.

3. Зыбалов, В.С. Возможности экологически ориентированного управления воспроизводством почвенного плодородия в Челябинской области / В.С. Зыбалов, А.П. Козаченко // Межд. с/х журнал. – 2002. – № 1. – С. 35–40.

4. Зыбалов, В.С. Агроэкологическая оценка повышения плодородия почв Челябинской области / В.С. Зыбалов, Ю.Н. Денисов, В.Ф. Ляшко // Мат. межд. науч.-технич. конференции «Достижение науки агропромышленному производству». Ч. 2. – Челябинск: ЧГАА, 2015. – С. 218–228.

К содержанию

УДК 553.611.9

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОГЛОТИТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН ЗЫРЯНОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ МЕДИ (II)

О.В. Ракова, Е.Г. Антошкина, М.Д. Сурков

Представлены результаты исследований сорбционной способности бентонитовой глины Зыряновского месторождения по отношению к двухвалентным ионам меди. Рассмотрены способы модификации природных форм исследуемой глины с целью изменения ее сорбционной активности.

Ключевые слова: бентонитовые глины, сорбция, ионы меди, кислотная активация.

Введение

Глинистые минералы обладают ярко выраженными ионообменными свойствами, что совместно с высокой дисперсностью и большой удельной поверхностью определяет их повышенную адсорбционную способность. Многочисленные исследования монтмориллонитовых глин указывают на возможность их активации и модифицирования с помощью химического и физического воздействия, приводящих к изменению адсорбционной емкости. Меняя параметры процессов активации и модифицирования, можно получить сорбционные материалы с заданными свойствами.

В данной работе исследовали сорбционную способность природных бентонитов Зыряновского месторождения по отношениям к ионам Cu^{2+}, а также их химически модифицированных форм.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования была выбрана бентонитовая глина Зыряновского месторождения (Курганская область). Бентонит Зыряновского месторождения относится к терригенно- и коллоидно-осадочным месторождениям. Этот бентонит состоит из кальце-магниевого монтмориллонита. В качестве примесей в них присутствуют смешаннослойные глинистые минералы, гидрослюды, палыгорскит, каолинит и т.д. В зависимости от места отбора проб содержание монтмориллонита может изменяться в широких пределах от 60 до 75 %.

Установлен химический состав бентонита (мас., %) на сухое вещество: SiO_2 – 57,37; Al_2O_3 – 19,40; Fe_2O_3 – 5,97; FeO – 0,94; TiO_2 – 0,15; CaO – 1,81; MgO – 3,01; K_2O – 1,03; Na_2O – 0,78; SO_3^{2-} – 0,10.

Исследуемую глину предварительно измельчали, прокаливали при температуре 100 ± 2 ºС до постоянной массы. Часть глины подвергалась обогащению методом отмучивания.

В качестве реагентов в процессе кислотной активации использовались: 1%-ый раствор соляной кислоты, 10%-ные растворы серной, соляной кислот и 80%-ый раствор ортофосфорной кислоты. Высушенную глину смешивали с растворами кислот (отношение глина : кислота составляло 1 : 4) и выдерживали в течение определенного времени на кипящей водяной бане при постоянном перемешивании. По окончании процесса глину промывали дистиллированной водой для полного удаления сульфат-, хлорид- и фосфат- ионов. Отмытый образец высушивали до постоянной массы.

В качестве сорбируемого иона выбран ион двухвалентной меди, так как медь относится к токсичным элементам, техногенный поток поступления, которого в окружающую среду превышает поступление из естественных источников. Для приготовления раствора заданной концентрации использовали пятиводный сульфат меди (II) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ марки ХЧ. Рабочие растворы приготавливались разбавлением исходного.

Определение поглотительной способности нативной, обогащенной и модифицированной форм глин по отношению к ионам Cu^{2+} проводилось в динамическом режиме. Анализ остаточной концентрации определяли с помощью спектрофотометрического метода на приборе КФК-3 с использованием диэтилдитиокарбамата натрия. Измерения проводили при $\lambda = 440$ нм. При анализе образцов фотометрические исследования проводились в трех параллелях с целью уменьшения погрешности определения. Соотношение глины и рабочего раствора составляло: 0,2 г глины на 50 мл раствора. Продолжительность сорбции от 5 минут до 24 часов. По окончании сорбции суспензию фильтровали с помощью фильтра и в фильтрате определяли остаточную концентрацию ионов Cu^{2+}.

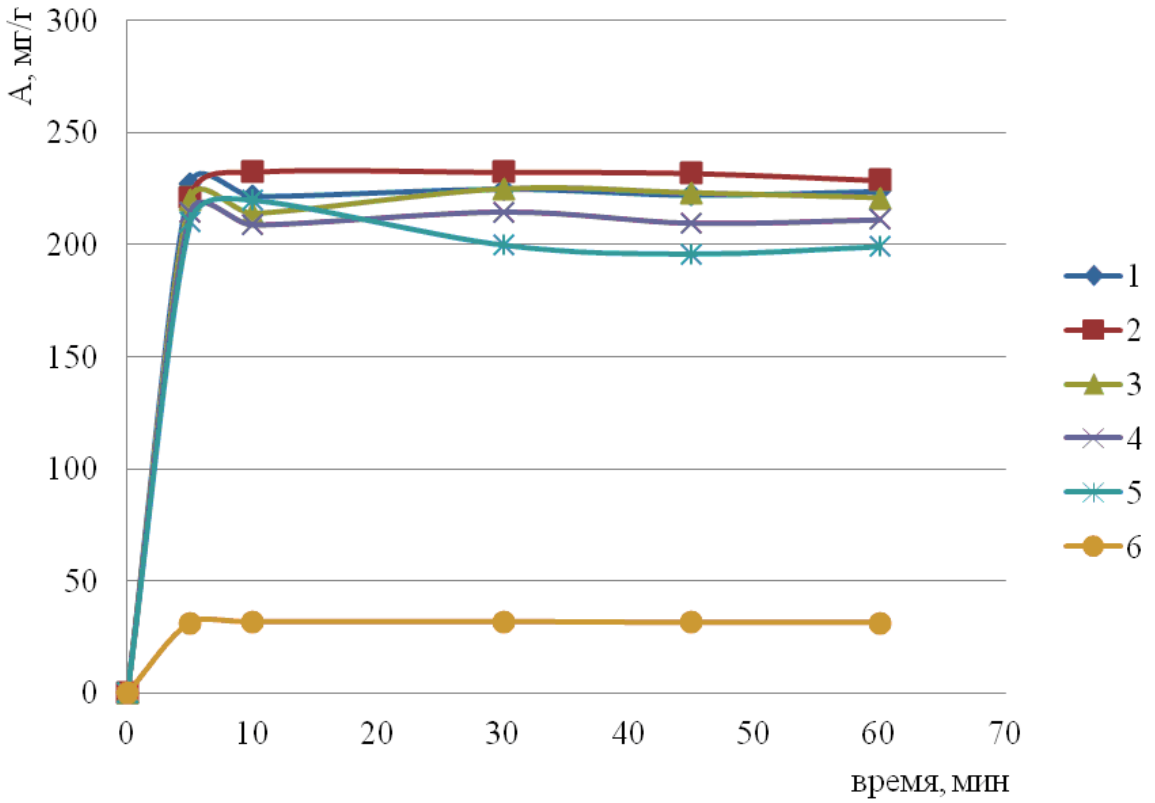
Результаты и обсуждение

Исследование кинетических параметров сорбции ионов меди (II) показало, что достижение равновесия в системе сорбат – раствор для всех образцов составляло не больше 45 минут. Скорость сорбции максимальна в первые 15 минут процесса.

На рис. показаны кинетические кривые сорбции ионов меди (II) на исследуемых образцах впервые 60 минут. Данные по сорбции через сутки не отличались от данных, полученных через 60 минут процесса. Скорость сорбции ионов меди (II) имеет практическое значение, так как определяет время, затрачиваемое на максимально возможное извлечение Cu^{2+} из раствора. В нашем случае оптимальная продолжительность сорбции составляет 20−30 минут.

Анализ кинетических кривых сорбции ионов меди (II) показывает, что в процессе обогащения глины происходит увеличение сорбционной способности, но оно незначительно. По-видимому, в результате обогащения происходит увеличение удельной поверхности глины.

Кислотная обработка природных бентонитов либо не приводила к изменению сорбционной способности по отношению к ионам Cu^{2+} (в случае 1 %-го раствора соляной кислоты) либо приводила к уменьшению сорбционной способности (в случае остальных кислот). Из литературы известно, что обработка соляной и серной кислотами приводит к выщелачиванию из глины ионов калия, кальция и натрия, а обработка фосфорной кислотой приводит к вымыванию ионов алюминия и железа.



Кинетические кривые сорбции ионов Cu^{2+}:
1 – нативная глина; 2 – обогащенная глина;
3 – глина, обработанная 1 % HCl;
4 – глина, обработанная 10 % H_2SO_4;
5 – глина, обработанная 10 % HCl;
6 – глина, обработанная 80 % H_3PO_4

Происходит разрушение кристаллической структуры монтмориллонита, уменьшается число обменных центров.

Выводы

Процесс обогащения глины незначительно улучшает сорбционные свойства природной глины. С экономической точки зрения, данный метод малоэффективен. Кислотная обработка воздействует на структуру глины: происходит выщелачивание глины, изменение удельной поверхности.

С увеличением концентрации кислот происходит значительное вытеснение катионов металлов, что приводит к снижению сорбционной активности образцов по отношению к ионам меди (II). Возможно, обработка кислотой приведет к увеличению сорбционной активности по отношению к органическим соединениям, сорбция которых протекает преимущественно по механизму физической сорбции. Также кислотная обработка может стать промежуточным этапом перед солевой обработкой.

Библиографический список

1. Везенцев, А.И. Сорбционные свойства нативной, обогащенной и активированной глины месторождения Маслова Пристань Белгородской области по отношению к ионам хрома (III) / А.И. Везенцев, С.В. Королькова и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009. – Т. 9. – № 6. – С. 830–834.

2. Марцин, И.И. Регулирование адсорбционных свойств дисперстных минералов методом кислотной активации / И.И. Марцин // Глины, глинистые минералы и их использование в народном хозяйстве. – М., 1985. – С. 147.

3. Соколов, В.Н. Глинистые породы и их свойства / В.Н. Соколов // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6. – № 9. – С. 59–65.

4. Костин, А.В. Изучение механизма сорбции ионов меди и свинца на бентонитовой глине / А.В. Костин, Л.В. Мосталыгина, О.И. Бухтояров // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2011. – Т. 12. – № 6. – С. 949–957.

5. Кормош, Е.В. Модифицирование монтмориллонитсодержащих глин для комплексной сорбционной очистки сточных вод: дис. … канд. техн. наук / Е.В. Кормош. – Белгород, 2009. – 184 с.

К содержанию

УДК 551.509(470.55) + 504.5(470.55)

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ВАЛИДАЦИИ МОДЕЛИ АТМОСФЕРНОГО ПРИЗЕМНОГО СЛОЯ г. ЧЕЛЯБИНСКА В ДНИ С ЭКСТРЕМАЛЬНЫМ УРОВНЕМ ЗАГРЯЗНЕНИЯ

О.Ю. Ленская, С.М. Абдуллаев

Рассмотрены варианты расчета метеопараметров приземного слоя атмосферы г. Челябинска в период экстремально высокого загрязнения с использованием мезомасштабной модели WRF. Произведен отбор оптимального сочетания пространственных характеристик домена моделирования и физических параметризаций атмосферных процессов приземного слоя для проведения серии дальнейших вычислений, которые позволят определить характерные циркуляции и температурные условия в период неблагоприятных метеоусловий.

Ключевые слова: неблагоприятные метеоусловия, локальные циркуляции, приземный слой атмосферы, мезомасштабная модель WRF.

1. Введение. Наблюдаемое загрязнение атмосферы мегополиса – это комплексный процесс, включающий выбросы промышленности и автотранспорта, их трансформацию и рассеяние под действием факторов различного пространственно-временного масштаба. Среди этих факторов выделяют неблагоприятные метеорологические условия (НМУ). Под НМУ подразумевают синоптические циркуляционные системы с горизонтальными размерами порядка 1000 км, которые способствуют накоплению примесей в нижней части пограничного слоя атмосферы из-за формирования инверсионных слоев, неблагоприятных скоростей и направления ветра на высоте источников выбросов, некоторых видов атмосферных осадков и др. Роль местных локальных циркуляций масштаба 10–100 км в переносе и трансформации примесей обычно менее изучена. Безусловно, формирование местных циркуляций происходит в первую очередь под влиянием крупных форм местного рельефа и особенностей регионального землепользования с характерным масштабом в несколько десятков км. С другой стороны, на масштабах от 1 до нескольких км для распространения загрязнений важным являются взаимное расположение промышленных, селитебных, зеленых зон, городских водоемов, объектов дорожной инфраструктуры, высота и плотность застройки, интенсивность выбросов тепла и влаги и другие особенности городской среды. В целом, эти термомеханические особенности города определяют неповторимое пространственное распределение приземных температур и приземного ветра, которые, в свою очередь, определяют форму и интенсивность циркуляций

городского острова тепла (в том числе характерного для Челябинска [1]) и других возможных явлений (н.п. струя нижних уровней, городской бриз и т.п.) В ситуации, когда пространственно-временное разрешение численных мезомасштабных моделей существенно превосходит разрешение сети метеорологических и экологических наблюдений, мы предположили, что анализ модельных полей высокогопространственного разрешения в дни с экстремальным загрязнением воздушной среды позволит сделать заключение о роли локальных циркуляций в эволюции пограничного слоя атмосферы и переносе атмосферных примесей по территории города Челябинска.

Продолжая исследования [1, 2], с использованием мезомасштабной модели WRF, в задачи данной работы входили оценка и отбор оптимальной конфигурации модели (п. 2) для исследования атмосферного приземного слоя г. Челябинска, описание выборки случаев экстремального загрязнения (СЭЗ), адекватной для тестирования модели (п. 3) и предварительная проверка (валидация) в одном эпизоде с экстремальным уровнем загрязнения (п. 4). Краткие результаты и перспективы изложены в заключении.

2. Конфигурация модели. Численное моделирование осуществлялось на базе мезомасштабной модели WRF, установленной в Лаборатории суперкомпьютерного моделирования ЮУрГУ. Основные характеристики и возможности модели подробно изложены в наших предыдущих работах [1, 2]. Здесь мы остановились на особенностях конфигурации модели, необходимой для моделирования локальных циркуляций в периоды СЭЗ.

2.1. Метеопараметры для валидации модели. Валидация результатов моделирования требует сравнения модельных и измеренных метеорологических величин (метеопараметров) в различных точках исследуемой территории. На территории г. Челябинска и его окрестностей регулярные метеорологические измерения производятся всего на двух метеостанциях: в п. Шершни каждые 6 часов и в аэропорту на метеостанции (АМСГ) Баландино, где приземные параметры измеряют каждый час в виде регулярной сводки погоды в коде METAR. На стационарных постах экологического мониторинга Челябинска некоторые приземные метеопараметры измеряются во время отбора проб воздуха в 7, 13 и 19 ч. местного времени, кроме выходных дней. Таким образом, для валидации результатов моделирования в нашей работе использованы данные измерений приземной температуры (2 м) и скорости ветра на уровне флюгера (10 м) на метеостанции Шершни, АМСГ Баландино, на постах мониторинга № 22 (Металлургический р-н) и № 28 (Центральный р-н, ЧЦГМС).

2.2. Пространственное разрешение. Другим аспектом, который влияет на качество результатов моделирования, является пространственное разрешение географических данных и учет особенностей строения подстилающей поверхности города. В использованной нами версии 3.2 модели

WRF для расчета потоков тепла, влаги и количества движения использована модель подстилающей поверхности Noah [4], в которой приземный слой городской атмосферы представлен в виде однослойной (UCM) и многослойной (BEP) модели. Для моделирования внутригородских воздушных циркуляций требуется использовать высокое пространственное разрешение геоданных. В настоящее время свободно доступна база геоданных (рельеф, тип землепользования) с разрешением 30 угловых секунд, что на широте Челябинска составляет 500 м с запада на восток и 900 м с юга на север. В качестве начальных и граничных условий для моделирования атмосферных параметров использовались метеоданные анализа NCEP с пространственным разрешением 0,5 град по широте и долготе.

При таком исходном пространственном разрешении данных о рельефе и типах землепользования перед нами ставится задача подобрать наиболее подходящие условия для моделирования и произвести валидацию этих параметров для дальнейшего использования при расчетах приземных условий в различные дни с НМУ.

2.3. Область моделирования ограничена по широте 54º ÷ 56 ºс.ш. и по долготе 60 ÷ 63 ºв.д., и включает г. Челябинск и окружающие его территории (рис.). Разрешение модели по горизонтали варьирует в зависимости от варианта расчета. Пространственные характеристики всех вариантов расчета представлены в таблице 1. По вертикали было задано 34 σ-уровня, 7 из которых находятся в нижнем приземном слое 1 км.

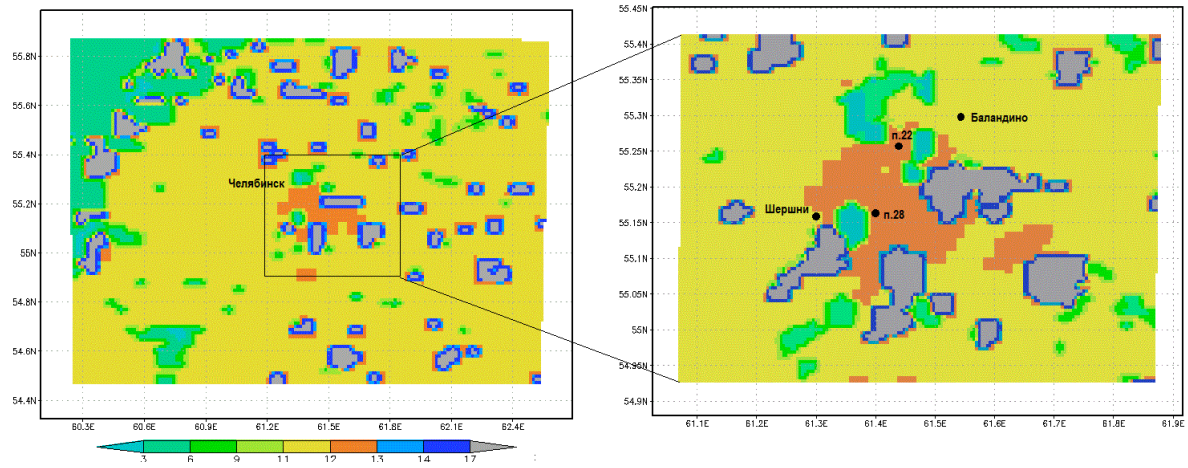
Таблица 1

Пространственные характеристики области моделирования

№ варианта	Кол-во доменов	Размер, км запад-восток × север-юг		шаг сетки, км	
		1-й домен	2-й домен	1-й домен	2-й домен
1	1	90 × 80		2	
2	2	90 × 81	37 × 40	3	1
3	2	90 × 81	49 × 52	3	1
4 (UCM)	2	153 × 159	52 × 55	3	1
5 (BEP)	2	153 × 159	52 × 55	3	1

2.4. Физика модели. Для моделирования атмосферных процессов в холодный период года были выбраны следующие схемы параметризации: для микрофизических процессов – WRF single-moment 3-class scheme, включает взаимные превращения жидкой воды, снега и льда в атмосфере и эффективно работает в мезомасштабных сетках; для потоков длинноволновой радиации – RRTM; для потоков коротковолновой радиации – схема Dudhia; параметризация пограничного слоя – параметризация Меллора-

Ямады-Янича, параметризация турбулентности в пограничном слое в свободной атмосфере; приземный слой – параметризация Эта-модели, основывается на уравнениях теории подобия Монина-Обухова, масштабе термической неоднородности Зелинткевича и стандартными функциями подобия;для параметризации процессов в почве и на поверхности – схема Noah. Для задания параметров подстилающей поверхности в городской застройке в вариантах расчета 1-4 (табл. 1) использована однослойная модель городского приземного подслоя UCM (Urban Canopy Model); для варианта расчета 5 BEP (Building Environment Parameterization) – многослойная модель, учитывающая вклад в потоки энергии зданий различной высотности.



Фрагмент области моделирования, содержащий территорию города, с указанием типов землепользования. Обозначения соответствуют принятым в модели WRF категориям: 13 – городская застройка; 12 – пашня, 6 7 – залежи, покрытые кустарником и т.п., 10–11 местности, занятые луговой растительностью, заболоченные земли; 1–2, 3–4, 5 – хвойный, лиственный и смешанный лес, 17 – водные объекты

3. Выборка случаев экстремального загрязнения. Подход к созданию адекватной выборки СЭЗ опирается на работу [3] и предусматривает единообразную статистическую обработку наблюдений концентраций загрязняющих веществ (ЗВ) измеренных на нескольких пунктах наблюдения загрязнения (ПНЗ) городской атмосферы. Выборка случаев для объектно-ориентированной валидации модели городской атмосферы Челябинска формировалась в три этапа: 1) определялись критические события, когда разовая концентрация загрязняющего вещества (ЗВ) на ПНЗ принадлежала старшим квантилям годового распределения ЗВ; 2) определялась интенсивность загрязнения городской атмосферы (ИЗ) – число критических событий по всему городу за одни сутки; 3) все случаи загрязнения атмо-

сферы за год ранжировались по возрастанию ИЗ в баллах и выделялось по 10 суток с наибольшей ИЗ теплого сезона (с мая по октябрь) и 10 суток с наибольшей ИЗ холодного сезона (ноябрь-апрель). Все эти 20 суток определялись как СЭЗ Челябинска за один год. К настоящему времени создана выборка данных из 100 СЭЗ за пятилетний период, который можно рассматривать адекватным для оценки качества объектно-ориентированного моделирования.

В качестве иллюстрации выборки СЭЗ в таблице 2, представлена ИЗ – интенсивность загрязнения (столбец 3), число случаев превышения предельно-допустимых максимально-разовых концентраций ($ПДК_{м.р.}$, столбец 4) в СЭЗ, а в столбцах 5-14 число критических событий, обусловленных различными ЗВ (очевидно, что сумма критических событий равна ИЗ). Подробное обсуждение выборки и результатов анализа эколого-химической структуры СЭЗ выходит за рамки данной работы, здесь лишь укажем, что используемый нами подход позволяет разработать более устойчивую характеристику экстремального загрязнения, нежели традиционный подход, основанный на $ПДК_{м.р.}$

Таблица 2

Интенсивность и эколого-химическая структура СЭЗ холодного периода 2009 года

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
№	Дата СЭЗ	ИЗ баллы	ЗВ ≥ ПДКм.р.	Формальдегид	Угарный газ	Взвешенные вещества	Сернистый газ	Двуокись азота	Аммиак	Монооксид азота	Сероводород	Фенол	Фторид водорода
11	28.01	16	1		4	1	1	7		1		1	1
12	11.02	23	1	1	1	2	5	8		4		1	1
13	12.02	14	1				8	3		2			
14	18.02	14	3		3	1		7		3			
15	21.02	16	4			4	5	3		1	1		2
16	25.02	12	2		5	2	3			1			1
17	16.11	14	3		4	4	1	4		1			
18	17.11	23	7		4	4	4	9		1	1		
19	18.11	17	1			4	2	7		3		1	
20	20.11	15	7	1	1	4		5		4			
Холодный сезон		***163***	***30***	***2***	***22***	***26***	***29***	***53***	***0***	***21***	***2***	***3***	***5***

4. Результаты эксперимента. В качестве иллюстрации тестирования выбранной конфигурации модели взят эпизод экстремального загрязнения за 28 января 2009 г. (см. табл. 2). Как видим, этот день характеризовался средней интенсивностью СЭЗ за данный год и небольшими отличиями в

эколого-химической структуре, демонстрирующей предположительно накопление в приземном слое выбросов металлургических предприятий (фторид водорода, фенол). Синоптическая ситуация в этот день соответствовала малоградиентному полю атмосферного давления. Продолжительное время наблюдалась приземная температурная инверсия (39 часов), максимум которой составил 11 градусов в срок наблюдения 8 утра местного времени; на метеостанции Шершни отмечался туман, в течение дня преобладал штиль или переменный ветер, на высоте – ветер юго-западный, 3–5 м/с. Данные о концентрациях загрязняющих веществ и измеренных метеопараметрах предоставлены сотрудником Челябинского ЦГМС, аспиранткой ЮУрГУ Напольских Е.А. [3]. Расчеты производились для периода с 18:00 ВСВ 27/01/2009 г. по 00:00 ВСВ 29/01/2009 г., граничные условия менялись каждые 6 ч.

Для оценки близости результатов вычисления метеорогических величин с помощью модели WRF и измерений на метеостанциях и постах были рассчитаны разности между прогнозируемыми приземной температурой и скоростью ветра и результатами наблюдений (табл. 3). Результаты моделирования имеют временной шаг 1 час. Измерения на постах мониторинга производится 3 раза в сутки в 7, 13 и 19 ч местного времени. В эти же часы взяты данные моделирования и составлены абсолютные разности между измеренными и рассчитанными метеопараметрами. Для метеостанции Шершни имеются данные измерений уже 4 раза в сутки, а на метеостанции Баландино данные измерений поступают раз в час.

В целом модель хорошо описывает основные тенденции изменения температуры и скорости ветра в течение указанного периода наблюдений. Однако воспроизводятся не все особенности их временного хода. Средняя абсолютная разность температуры и скорости ветра между модельными расчетами и данными наблюдений для рассмотренного случая представлена в таблице 3.

Таблица 3

Среднее абсолютное отклонение |измерение – WRF| моделируемых и наблюдаемых температур Δt и ветра Δu10 в различных точках Челябинска

Вариант расчета	Шершни		п. 28		п. 22		Баландино*	
	Δt, °C	*Δu10, м/с*	Δt, °C	*Δu10, м/с*	Δt, °C	*Δu10, м/с*	Δt, °C	*Δu10, м/с*
1	1,9	*1,7*	2,4	*2,1*	5,9	*1,5*	1,9 (0,94)	*1,2 (0,81)*
2	1	*0,8*	5	*0,4*	7,6	*0,1*	0,8 (0,89)	*0,3 (0,81)*
3	0,9	*0,9*	4,9	*0,4*	7,3	*0,7*	1,0 (0,93)	*0,6 (0,73)*
4	1,1	*1,7*	5,4	*1,1*	7,3	*0,9*	1,4 (0,90)	*1,6 (0,66)*
5	2,1	*1,7*	4,0	*1,6*	5,4	*1,7*	2,1 (0.90)	*1,6 (0,65)*

* Для станции Баландино в скобках приведены коэффициенты корреляции между модельными и наблюдаемыми температурой и ветром.

1. Как видно, вычисленные значения температуры более существенно отличаются от измеренных для точек внутри города (п. 22 и п. 28), по сравнению с пригородом (Шершни, Баландино).

2. Варианты расчета 2 и 3 в целом показывают вполне сходный результат и могут быть объединены в один, то есть увеличение размеров вложенного домена при общем внешнем домене существенно не влияет на результат моделирования.

3. При выборе параметризации BEP многослойного приземного городского подслоя (вариант 6) модель точнее воспроизводит реально измеренную температуру внутри города, чем в случае параметризации UCM (вариант 5).

4. В то же время UCM позволяет точнее рассчитать температуру в пригороде (Шершни, Баландино) в сравнении с BEP.

5. Скорости ветра на уровне флюгера (10–12 м над поверхностью земли) более реалистично воспроизводятся моделью в случаях 2 и 3 как внутри города, так и в пригороде.

6. Коэффициенты корреляции между измерениями температуры и ветра на метеостанции Баландино демонстрируют значимую связь между измерениями и расчетами. Для температуры воздуха корреляция для всех случаев выше, чем для скорости ветра. Следует отметить, что в исследуемый период скорость приземного ветра очень слабая, почти штиль, и только к концу периода в связи с изменением синоптической ситуации скорость ветра стала возрастать.

5. Заключение. Таким образом, если судить по отдельным достаточно разнородным по свойствам подстилающей поверхности точкам, использование варианта расчета с вложенным доменом размерами 37×40 км и внешним порядка 270×243 км более реалистично описывает распределение приземной температуры и скорости ветра при параметризации городского приземного слоя UCM. При имеющейся в нашем распоряжении базе геоданных пространственного разрешения 30’ такая конфигурация модели наиболее близко описывает реальную ситуацию. В дальнейшем нам предстоит подобрать подходящую конфигурацию для моделирования атмосферных условий в дни с экстремальным загрязнением в теплый период года, и далее выполнить серию расчетов для выявления характерных приземных циркуляций в атмосфере Челябинска в периоды с экстремальным загрязнением.

Библиографический список

1. Ленская, О.Ю. Численное моделирование характеристик пограничного слоя атмосферы крупного промышленного города (на примере г. Челябинска) / О.Ю. Ленская, С.М Абдуллаев, А.И. Приказчиков, Д.Н Соболев // Вестник ЮУрГУ. Серия «Вычислительная математика и информатика». – 2013. – Т. 2. – № 2. – С. 65–82.

2. Ленская, О.Ю. Перспективы использования модели WRF для исследования острова тепла г. Челябинска / О.Ю. Ленская, С.М. Абдуллаев // Наука ЮУрГУ: сборник трудов 64-й научной конференции профессорско-преподавательского состава. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2012.

3. Абдуллаев, С.М. К вопросу объективного определения случаев экстремального загрязнения городской атмосферы (на примере Челябинска) / С.М. Абдуллаев, Е.А. Напольских, О.Ю. Ленская // Наука ЮУрГУ: сборник трудов 67-й научной конференции профессорско-преподавательского состава ЮУрГУ, 2015. – URL: http://dspace.susu.ac.ru/xmlui/handle/0001.74/5355/.

4. The Community Noah Land-Surface Model (LSM): User's Guide. – URL: ftp://ftp.emc.ncep.noaa.gov/gcp/ldas/noahlsm/ver_2.7.1/.

К содержанию

УДК 628.162 + 621.311.22

ВОЗМОЖНОСТЬ УНИПОЛЯРНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ВТОРИЧНОЙ ВОДЫ ТЭС ОТ МЕДИ

Н.В. Негуторов, А.В. Гацембилер, Н.В. Пыхова

Загрязнение воды на теплоэлектростанциях ионами меди ограничивает ее повторное использование в технологических процессах и препятствует сбросу вторичной воды в естественные водоемы. Количество ионов меди в воде определяется количественным соотношением протонов и гидроксилов. Изменяя их количественное соотношение, можно увеличивать концентрацию ионов меди в воде либо вызывать их оседание в виде кристаллов меди и очистку воды от меди. Электрохимическая генерация гидроксилов без увеличения количества протонов способна усилить процесс перехода ионов из растворимой формы в нерастворимую кристаллическую и удалять медь из воды.

Ключевые слова: вторичная вода, тепловая электрическая станция, ионы меди, протон, гидроксил, доноры электронов, двойной электрический слой, восстановление, окисление, электрохимическая очистка.

Ряд ответственных узлов тепловых электрических станций (ТЭС) изготавливается из меди и ее сплавов. Медь считается металлом, устойчивым к коррозии в воде и в большинстве ее слабых растворов. Выбор меди в качестве конструкционного материала для тепловых узлов обусловлен особенностью химического поведения: медь может взаимодействовать только с нагретыми кислородсодержащими кислотами с образованием соответст-

вующих ионов. В технологической воде ТЭС, не содержащей кислород, при комнатной температуре некоторые из активных ионов, в частности протоны, присутствуют в ничтожных количествах (pH≥ 7,5…8,5).

Химическая активность воды при рабочих температурах паровых котлов и турбин более 300 ^{o}C существенно возрастает вследствие существенной диссоциации молекул воды на гидроксил и протон, а также высокой энергии протонов. Воздействие на поверхность медных частей тепловых установок ТЭС потоком высокотемпературного водяного пара или перегретой воды приводит к выбиванию молекул меди из внутренней поверхности тепловой аппаратуры, окислению молекул до ионов Cu^{2+} и их растворению в технологической воде. Переход частиц меди из кристаллической фазы в окисленную форму ионов меди и загрязнение воды, контролируется химической активностью «перегретых» протонов в высокотемпературном паре:

$$Cu^{0}_{крист} + 2H^{+}_{водн} = Cu^{+2}_{водн} + H_{2\ газ} \uparrow. \quad (1)$$

Повторное использование «омедненной» воды может вызвать усиление коррозии внутренних поверхностей основных тепловых агрегатов ТЭС. Сброс воды, загрязненной ионами меди даже в малых концентрациях, в рыбоохранные водоемы запрещен санитарными правилами и нормами ($ПДК_{рх}$).

Ион Cu^{+2} хорошо растворяется в воде, т.е. является термодинамически и кинетически устойчивой водной формой меди. Изменение внешних условий после окончания технологического цикла на ТЭС – снижение температуры и давления – практически не оказывает влияние на концентрацию раствора иона меди в воде. Вместе с тем химическое состояние воды и в первую очередь ее кислотность (основность), т.е. количественное соотношение ионов водорода – протонов (H^{+}) и гидроксильных групп (OH^{-}), оказывает решающее влияние на форму существования меди в воде: окисленную – ионную, или восстановленную – кристаллическую. Увеличение содержания протонов – уменьшение pH ниже равновесного, усиливает окислительные свойства воды. Увеличение pH воды сверх равновесного значения усиливает восстановительные свойства воды.

Увеличение в воде количества протонов, которые являются эффективными акцепторами электронов, стабилизирует ионную окисленную форму меди Cu^{+2} и предотвращает выпадение меди из воды в виде отдельной фазы – в виде осадка кристаллической меди. Напротив, рост pH воды в результате увеличения количества гидроксилов, являющихся донорами электронов, способствует восстановлению ионов меди до атомов меди и развитию процесса кристаллизации меди:

$$Cu^{+2}_{водн.} + 2e = Cu^{0}_{крист.}. \quad (2)$$

Отдельные атомы меди гидрофобны и не растворимы в воде. Стремление системы «вода – атомарная медь» к минимуму свободной энергии, должно приводить к разделению на две независимые системы – чистую воду и чистую кристаллическую медь. Отделившиеся от воды атомы меди должны ее покинуть и осесть в виде отдельной фазы. Однако из кинетических соображений можно предположить, что отдельные атомы меди будут оседать крайне медленно и гипсометрическое распределение меди при естественном оседании будет незначительным.

В силу гидрофобности существование отдельных атомов меди в воде термодинамически затруднено. Поэтому отдельные атомы должны стремиться к объединению в гидрофобные ассоциаты, имеющие возможно меньшую величину поверхностной энергии взаимодействия с водой, и соответственно, минимальную поверхность контакта с молекулами воды. Образовавшиеся ассоциаты меди – зародыши кристаллизации, при некотором избытке гидроксилов за счет притока свободных атомов Cu^0 достаточно быстро вырастают до размеров микрокристаллов меди. При быстром процессе восстановления ионов меди создается существенный дефицит гидроксилов и, соответственно, замедляется и прекращается рост кристалликов меди. Стабилизацию мелких кристалликов меди в диапазоне коллоидных размеров обеспечивает формирование на их поверхности двойного электрического слоя (ДЭС). В химически чистой воде, применяемой на ТЭС, в качестве ионов ДЭС могут выступать в первую очередь гидроксилы и протоны. Изменяя их количественное соотношение в воде можно укреплять или разрушать коллоиды кристаллической меди. Можно стабилизировать коллоидную систему с ядрами – мелкими кристалликами меди, либо вызывать коагуляцию коллоидных частиц, укрупнение их ядер и седиментацию с образованием осадка из крупных частиц меди.

При охлаждении воды, использованной на ТЭС, в открытых емкостях происходит ее насыщение углекислым газом из воздуха, т.е. естественное закисление до $pH \leq 5$. Увеличение концентрации протонов приводит к торможению процесса восстановления водных ионов меди, изменению строения ДЭС, медленной коагуляции коллоидных частиц и длительному оседанию мелких частиц. При таком естественном «старении» водного раствора меди процесс осаждения кристаллической меди оказывается кинетически существенно замедленным. Как результат такого процесса – осадок меди представляет собой рыхлое водонасыщенное образование, состоящее из мелких частиц кристаллической меди, объединенных в рыхлый осадок.

Таким образом, стремление воды очиститься от растворенных ионов меди является термодинамически обусловленным, но кинетически задержанным процессом. Снять кинетические ограничения позволяют различ-

ные внешние воздействия: естественные (воздействие света, усиление карбокислотности воды) или искусственные (специальные реагенты и электрохимические процессы). В водных системах, содержащих ионы, электрохимические методы очистки имеют очевидные технологические преимущества в силу большего числа возможных управляющих воздействий и позволяют достичь полного извлечения ионов меди из воды при низких затратах на весь процесс очистки.

Технология электрохимической очистки основана на термодинамически обусловленном стремлении системы «вода – растворенная медь» перейти в более устойчивое термодинамическое состояние. В качестве воздействия, ускоряющего процесс этого перехода в состояние равновесия, используется универсальный принцип смещения термодинамического равновесия Ле-Шателье – Брауна. Целевой задачей смещения равновесия является усиление процесса осаждения ионной меди, растворенной во вторичной воде ТЭС, путем увеличения количества доноров электронов в виде гидроксильных групп. Ускорение процесса восстановления ионов меди пропорционально объему воды, который подвергается внешнему воздействию. При электрохимическом воздействии ускорение пропорционально площади поверхности электрода, соприкасающейся с водой (суммарному объему ДЭС на электроде), а также величине напряжения, приложенного к электроду.

Внешнее воздействие заключается в электрохимическом ускорении процесса разложения молекул воды на протоны и гидроксилы в количестве, превышающем равновесное для данных термодинамических условий (3):

$$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-; \quad (3)$$

Гидроксил, участвуя в восстановлении иона меди, окисляется до атомарного кислорода и водорода (4):

$$2Cu^{+2}{}_{\text{водн.}} + 2OH^- \rightarrow 2\ Cu^0{}_{\text{крист}}\downarrow + H_{2\text{газ}}\uparrow + O_{2\text{газ}}\uparrow; \quad (4)$$

Метастабильные в воде формы атомарных водорода и кислорода переходят в стабильные молекулярные формы и покидают водную систему в виде молекулярных газов водорода и кислорода.

Избыток протонов, формирующийся при восстановлении ионов меди, может выступать в качестве фактора, стабилизирующего коллоидное состояние меди, задерживать коагуляцию коллоидных частиц и их осаждение. Поэтому процесс осаждения меди из воды требует постоянной генерации гидроксилов. Это количество может поступать в раствор при постоянном электрохимическом воздействии на молекулы воды, находящихся непосредственно у поверхности электрода.

Без перемешивания раствора лимитирующей стадией процесса электрохимической очистки воды от ионов меди является диффузия ионов

с поверхности электрода в окружающий объем воды. По мере электрохимической «наработке» необходимой концентрации гидроксилов, увеличивается скорость восстановления ионов меди, которая через определенное время достигает своей постоянной максимальной величины.

Время установления стационарного режима процесса восстановления ионов меди из водного раствора определяется концентрацией генерируемых гидроксилов, скоростью диффузии гидроксилов с поверхности электрода в объем воды, а также обрабатываемым объемом водного раствора меди. Это время сравнимо со временем установления стационарного процесса очистки воды от ионов железа магнитными и электромагнитными методами и существенно меньше времени очистки с помощью ультрафиолетового излучения.

Опытная проверка возможности очистки вторичной воды ТЭС от меди при униполярной анодной поляризации показала, что при токах, равных токам естественной утечки источника электрического напряжения, $ПДК_{рх}$ меди во вторичной воде ТЭС достигается через 7–9 суток и поддерживается без смены источника поляризации в течение 6 месяцев. Продуктами очистки являются вторичная вода ТЭС, соответствующая $ПДК_{рх}$, и металлическая медь в виде гранул. Материальный баланс процесса очистки показывает, что количество меди, выпавшей в осадок при электрохимическом способе удаления, достигает 90–98 % количества меди, растворенной во вторичной воде ТЭС.

К содержанию

УДК 661.66 +546.2

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ГРАФИТА ДЛЯ СИЛИЦИРОВАНИЯ

Н.П. Нонишнева, В.Э. Мордухович, Г.Ф. Сафина

Приведены данные по результатам исследования влияния на пористую структуру графита для силицирования гранулометрического состава пекового кокса и давления прессования. Установлено, что для получения графита с более высокой пористостью и крупными порами необходимо использовать узкий грансостав шихты пекового кокса и давление прессовании 50–200 кгс/см^2. Для получения мелкопористой структуры графита, грансостав шихты пекового кокса должен быть непрерывным. При этом, чем крупнее размер частиц пекового кокса, тем больше радиус пор, меньше общая пористость и больше плотность графита.

Ключевые слова: графит, пористая структура, радиус пор, гранулометрический состав, давление прессования, силицирование.

Углеграфитовые материалы представляют собой высокодисперсные пористые вещества, при этом диаметр пор и их распределение по размерам определяют их физико-механические свойства и эффективность пропитки графита кремнием.

Макропористая структура углеграфитовых материалов, полученных методом прессования дисперсных композиций со связующим и последующей их термообработкой, состоит из различных пор [1]:

– внутричастичных, находящихся внутри частиц наполнителя. Их количество, размеры и конфигурация определяются в основном природой наполнителя и способами его обработки;

– межчастичных, в виде пустот между частицами отдельных компонентов исходной композиции;

– пор, образующихся в результате термического разложения связующего вещества.

Весь спектр пор в углеграфитовых материалах подразделяется на следующие группы: фольмеровские поры (радиус 25–35х10^{-4} мкм) кнудсеновские (радиус 35–50х10^{-3} мкм); переходные (радиус 50х10^{-3} – 3 мкм; пуазейлевские (радиус 3–3,5 мкм) и макропоры (радиус > 3,5 мкм). Наиболее широкая часть спектра пор УГМ приходится на переходные поры и макропоры, которые играют существенную роль в проницаемости углеграфитовых материалов [2].

Для исследования поровой структуры применяется оптическая и электронная микроскопия, адсорбция газов и паров, адсорбция из растворов, метод вдавливания ртути [3–8].

Преимущество метода ртутной порозиметрии по сравнению с перечисленными методами заключается в том, что он позволяет быстро и более точно получать характеристики пористой структуры вещества, изучить спектр пор от 0,003 до 360 мкм, т.е. захватывает переходные, пуазейлевские и макропоры.

Метод основан на несмачиваемости ртутью ряда материалов, в частности углеродных. Заполнение ртутью пор после вакуумирования образца происходит под воздействием внешнего давления, причём по мере повышения давления заполняются всё более мелкие поры.

Измерением количества ртути, вошедшей в поры образца известного объёма при различных давлениях, можно установить, как распределяется суммарный объём пор по их размерам.

Образование пор в углеродных материалах обусловлено многими причинами, важнейшими из которых являются [9, 10]:

– наличие пор в частицах самого наполнителя;

– гранулометрический состав наполнителя;

– соотношение наполнителя и связующего в массе;

– вид и количество порообразующих добавок (установлено, что повышение в шихте количества порообразующих добавок способствует увеличению пористости в углеграфитовых материалах);

– величина удельного давления прессования;

– наличие дополнительной пропитки с последующим обжигом.

Эффективность процесса объемного силицирования углеграфитовых изделий в значительной степени зависит от характера пористой структуры материала: от величины общего объема пор; их размеров и конфигурации; равномерности распределения пор по объему [11, 12]. Таким образом, для каждой марки силицированного графита, исходный графит должен обладать определенным объемом и размерами пор.

Для силицирования имеют большое значение не только суммарный объём пор, но и распределение объёма пор по эквивалентным радиусам. Чем больше размеры пор в углеродном материале, при одинаковом суммарном объёме пор, тем меньше внутренняя поверхность, на которой осаждается карбид кремния и тем меньше карбида кремния в составе материала. Уменьшение размеров пор при одинаковом суммарном объёме приводит к росту внутренней поверхности углеродного материала и содержания карбида кремния.

В данной работе представлены результаты исследования влияния гранулометрического состава кокса наполнителя и давления прессования углеграфитовых материалов на их пористость и преобладающий размер пор.

Для проведения исследования были изготовлены образцы путем смешивания при температуре 135 °С пекового кокса различного грансостава и каменноугольного пека (в соотношении 78 % пекового кокса и 22 % каменноугольного пека). Из полученной пекококсовой массы, с различным удельным давлением прессования, спрессованы образцы диаметром 40 мм высотой 50 мм. Образцы были термообработаны в лабораторной обжиговой печи до 1000 °С и далее до температуры 2400 °С в промышленной печи графитации.

В табл. и на рис. 1, 2 представлены результаты определения плотности, общей пористости и радиуса преобладающих пор в образцах графита в зависимости от удельного давления прессования и грансостава наполнителя.

Увеличение удельного давления прессования образцов графита с 10 до 200 кгс/см^2 как для шихт непрерывного грансостава пекового кокса (-0,2+0,0 мм; -0,5+0,0 мм), так и для шихты с узким грансоставом пекового кокса (-0,1+0,063 мм), приводит к уменьшению общей пористости и превалирующего радиуса пор (табл.).

Как показывают полученные данные, для шихт с непрерывным грансоставом пекового кокса уменьшение общей пористости графита с ростом давления прессования с 10 до 200 кгс/см^2 составляет 11,9 % для шихты -0,2+0,0 мм, и 8,4 % для более крупной шихты -0,5+0,0 мм (табл., рис. 1).

Таблица

Влияние грансостава и удельного давления прессования на общую пористость и радиус пор в графите

№№ п.п.	Удельное давление прессования, кгс/см^2	Грансостав кокса, мм	Кажущаяся плотность, г/см^3	Действит. плотность, г/см^3	Общая пористость, %	Радиус пор, мкм
1	10	-0,2+0,0	1,292	2,116	38,9	5,76
2	25	-0,2+0,0	1,345	2,110	36,2	4,79
3	50	-0,2+0,0	1,415	2,114	33,0	4,47
4	200	-0,2+0,0	1,544	2,117	27,0	2,24
5	10	-0,1+0,063	1,196	2,091	42,8	11,22
6	25	-0,1+0,063	1,247	2,091	40,4	9,77
7	50	-0,1+0,063	1,324	2,107	37,2	8,91
8	200	-0,1+0,063	1,389	2,110	35,1	7,06
9	10	-0,5+0,0	1,182	2,091	41,5	2,24
10	25	-0,5+0,0	1,301	2,082	37,5	2,00
11	50	-0,5+0,0	1,334	2,090	35,2	1,89
12	200	-0,5+0,0	1,378	2,100	33,1	0,73

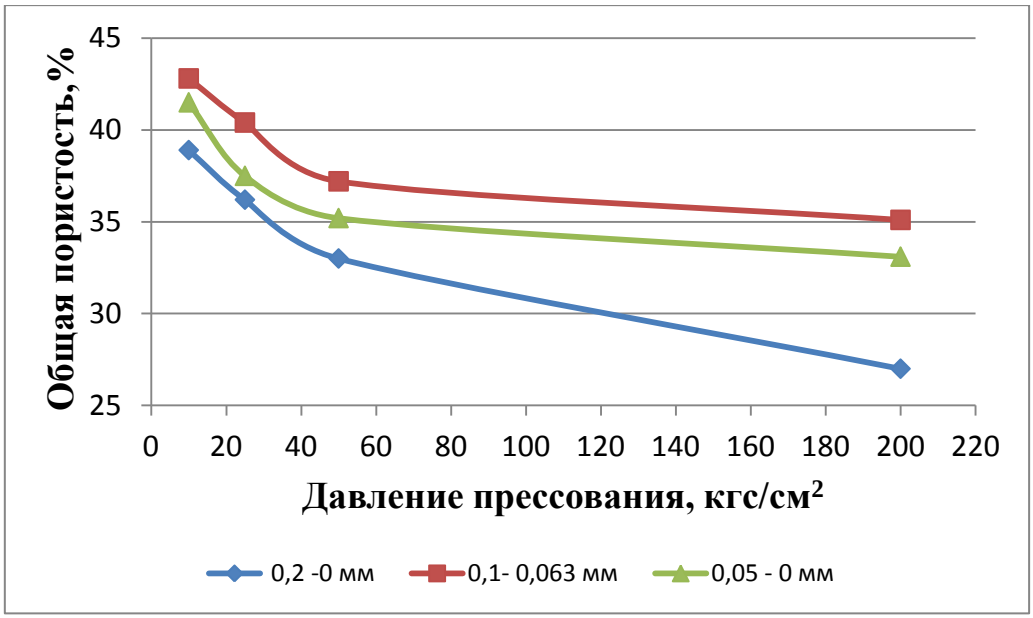


Рис. 1. Зависимость общей пористости графита
с различным грансоставом пекового кокса от давления прессования

Для шихты пекового кокса с узким грансоставом (-0,1+0,063 мм) снижение общей пористости графита с ростом давления прессования меньше, чем для шихт с непрерывным грансоставом, и составляет 7,7 %.

При этом, общая пористость графита с узким грансоставом шихты пекового кокса выше, чем с непрерывным грансоставом, для всех значений давления прессования. Для мелкозернистой непрерывной шихты (-0,2+0,0 мм), при высоком давлении прессования 200 кг/см^2, общая пористость графита составляет 27,0 %, для шихты узкого грансостава общая пористость существенно выше и составляет 35,1 % (табл., рис. 1).

Превалирующий радиус пор графита из мелкозернистой шихты непрерывного грансостава пекового кокса (-0,2+0,0 мм), с увеличением давления прессования с 10 до 200 кг/см^2, снижается в 2,6 раза, с 5,76 мкм до 2,24 мкм. Для шихты непрерывного грансостава пекового кокса с более крупными частицами кокса (-0,5+0,0 мм) превалирующий радиус пор графита с увеличением давления прессования снижается в 3,1 раза, с 2,24 мкм до 0,73 мкм (табл. 1, рис. 2).

Для шихты узкого грансостава, превалирующий радиус пор графита с увеличением давления прессования снижается в 1,6 раза, с 11,22 мкм до 7,06 мкм, что значительно меньше, чем для шихт непрерывного грансостава пекового кокса (табл. 1, рис. 2).

Превалирующий радиус пор графита на основе шихты узкого грансостава пекового кокса значительно выше при всех значениях давления прессования, чем радиус пор графита на основе шихт непрерывного грансостава (рис. 2).

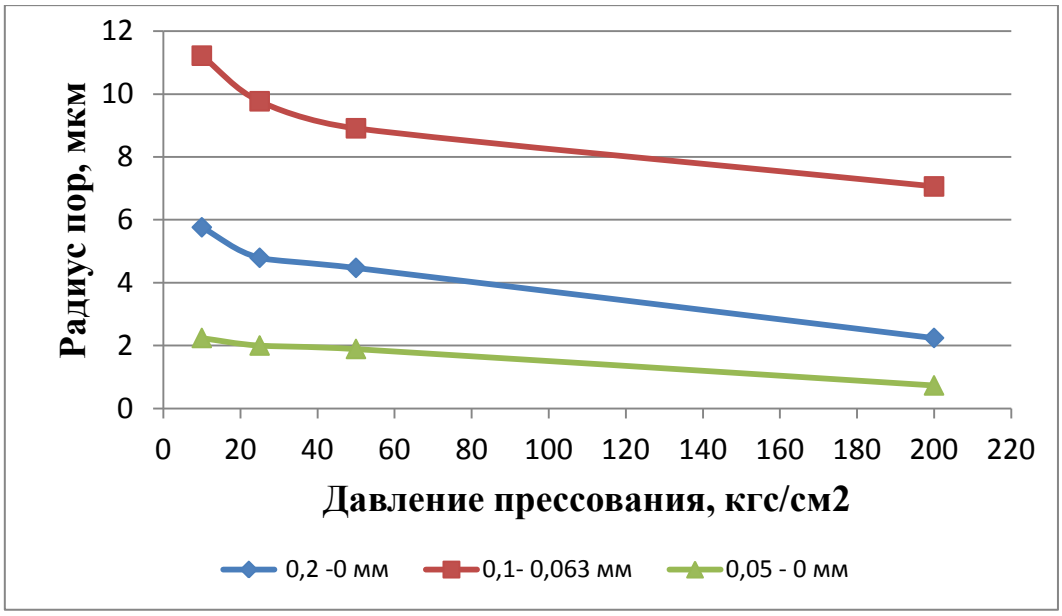


Рис. 2. Зависимость радиуса преобладающих пор графита
с различным грансоставом пекового кокса от давления прессования

На рис. 3 представлены результаты определения кажущейся плотности графита, на основе шихты различного грансостава, от давления прессования.

С ростом давления прессования кажущаяся плотность графита увеличивается независимо от грансотава шихты.

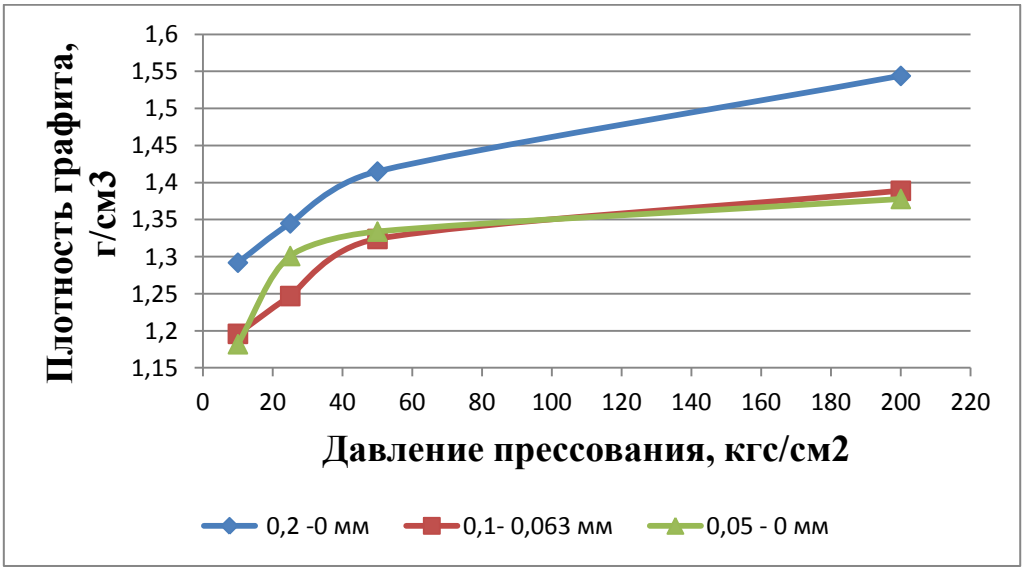


Рис. 3. Зависимость кажущейся плотности графита
с различным грансоставом пекового кокса от давления прессования

По результатам исследования следует отметить, что изменение кажущейся плотности графита от давления прессования, для шихты непрерывного мелкозернистого грансостава (-0,2+0,0 мм) и узкого грансостава (-0,1+0,063 мм) пекового кокса имеет близкий характер по значениям плотности (рис. 3). Графит на основе крупнозернистой шихты непрерывного грансостава (-0,5+0,0 мм) отличается значительно более высокой плотностью, для всех значений изменения давления прессования (рис. 3).

Таким образом, результаты исследования показали возможность регулирования пористой структуры графита для силицирования путем изменения гранулометрического состава шихты и давления прессования.

Для получения графита с более высокой пористостью и крупными порами радиусом 7–11 мкм необходимо использовать при прессовании заготовок узкий грансостав шихты и давление прессования в пределах 50–200 кгс/см^2. Графит с мелкопористой структурой (радиус пор 0,7–5,8 мкм) и более низкой общей пористостью может быть получен при использовании непрерывного грансостава шихты пекового кокса. При этом чем крупнее размер частиц пекового кокса, тем меньше общая пористость, больше превалирующий радиус пор и выше плотность графита.

Регулирование пористой структуры графита позволит получить силицированные графиты с широким спектром свойств, в зависимости от их назначения.

Библиографический список

1. Тарабанов, А.С. О макропористой структуре углеродных материалов / А.С. Тарабанов, П.Н. Махалов, Г.М. Бутырин. – М.: Металлургия, 1970. – 248 с.

2. Бутырин, Г.М. Пористая структура искусственного графита и ее классификация по удельному объему и размерам пор / Г.М. Бутырин, М.И. Рогайлин, Е.Ф. Чалых // Химия твердого топлива. – 1971. – № 1. – С. 131–146.

3. Ritter, L.C. Pore size distribution in porous materials / L.C. Ritter, R.L. Drake // Industry engineering Chemistry. – 1985. – V. 17. – P. 782.

4. Гумилевская, Г.П. Определение пористости углеродных материалов ртутным методом / Г.П. Гумилевская, Н.Н.Огарева // Труды ВНИИЭМ, Электроугольный филиал. Т. XX1V. Электроугольные материалы и изделия. – М.: Энергия, 1966. – С. 100.

5. Лукьянович, В.М. Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях / В.М. Лукьянович. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. – 146 с.

6. Плаченов, Т.Г. Порометрия / Т.Г. Плаченов, С.Д. Колосенцев. – Л.: Химия, 1988. – 175 с.

7. Адамова, Л.В. Сорбционный метод исследования пористой структуры наноматериалов и удельной поверхности наноразмерных систем / Л.В.Адамова, А.П. Сафронов // Учебное пособие УГУ им. А.М. Горького, Екатеринбург. – 62 с. – URL: www.elar.urfu.ru/bitstream/10995/1472/6/1334892_schoolbook/2008/.

8. Gray, R.J. Pitch production. Supply, coking, optical microscopy and application / R.J. Gray, K.C. Krupinski // In: Introduction to carbon technology. University of Alicante, 1977. – P. 329.

9. Деев, А.Н. О формировании пористой структуры углеграфитовых материалов / А.Н. Деев, Г.Н. Багров, Т.В. Лукина // Конструкционные углеродные материалы: сб. научн. тр. – М.: Металлургия. 1967. – № 3. – С. 63–65.

10. Фиалков, А.С. Процессы и аппараты производства порошковых углеграфитовых материалов / А.С.Фиалков. – М.: Аспект Пресс, 2008. – 687 с.

11. Костиков, В.И. Взаимодействие металлических расплавов с углеродными материалами / В.И. Костиков, А.Р. Варенков. – М.: Металлургия, 1981. – 184 с.

12. Тарабанов, А.С. Силицированный графит / А.С. Тарабанов, В.И. Костиков. – М.: Металлургия, 1977. – 208 с.

К содержанию

УДК 544.65+620.17 + 544.6

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ АМОРФНОГО СПЛАВА 2НСР В СИЛЬНОЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

К.А. Хныкина, Е.В. Шарлай

Получены серии вольтамперограмм аморфного сплава 2НСР в сильнощелочной среде, на основе которых проанализированы особенности его электрохимического поведения.

Ключевые слова: аморфный металлический сплав на основе железа, электрохимическое поведение, коррозионная устойчивость.

Введение

Аморфные сплавы имеют широкое применение в приборостроении из-за ряда уникальных магнитных, механических и коррозионных свойств, обусловленных отсутствием дальнего порядка в расположении атомов. Это состояние метастабильно, но при стандартной температуре такие материалы могут находиться в почти неизменном виде $10^4 \ldots 10^5$ лет [1]. Электрохимия аморфных сплавов в последнее время изучается особенно интенсивно, поскольку получаемые данные позволяют делать выводы о коррозионностойкости материала и давать конкретные рекомендации по условиям его эксплуатации.

В настоящей работе рассматривается электрохимическое поведение сплава 2НСР в среде составного щелочного электролита с pH = 14. Его усредненный химический состав (мас. %): 3 B, 1,5 Ni, 5 Si, ост. Fe.

Результаты расчетов и их обсуждение

Электролит готовился из рассчитанных навесок гидроксида натрия ($C_м(OH^-)$ = 1 М) и сульфата натрия, взятых на аналитических весах. Обе навески растворялись одновременно, чтобы компенсировать термоэффекты друг друга. Таким образом, для приготовления насыщенного раствора сульфата натрия растворитель не нужно было дополнительно нагревать. В раствор добавляли индифферентный электролит (сульфат натрия), чтобы, во-первых, увеличить электропроводность среды и, во-вторых, исключить миграционные токи, вызываемые действием электрического поля на электроактивные вещества (деполяризаторы). Общая ионная сила рабочего электролита составляла 10 М. Деаэрирование перед опытом не производилось.

Для исследования электрохимического поведения сплавов в щелочной среде применялась трехэлектродная ячейка с хлоридсеребряным электродом сравнения и графитовым вспомогательным электродом с большой поверхностью относительно рабочего. Используемые скорости наложения потенциала: 10, 30, 50, 70, 100, 120 и 150 мВ/с. Температурный диапазон измерений составил 21–26 °С.

В качестве рабочего электрода использовались ленточные образцы сплава марки 2НСР (Ашинский металлургический завод «Амет», г. Аша) с площадью рабочей поверхности 0,25 $см^2$. Поскольку сплав имеет две поверхности, различающиеся по коррозионной активности, то открытой оставлялась только одна сторона ленточного электрода (свободная либо контактная, прилегавшая к охлаждающему барабану), для изоляции другой стороны сплава ее покрывали лаком на основе тосиламидформальдегидной смолы.

Перед снятием вольтамперограмм образцы сплава погружались на 2 секунды в раствор соляной кислоты для снятия поверхностных оксидных пленок, затем промывались дистиллированной водой и осушались фильтровальной бумагой.

Исследуемые образцы поляризовали анодно от потенциала, чуть ниже стационарного, до области выделения газообразного кислорода и, далее, разворачивали поляризацию в катодную область до выделения водорода. Потенциалы в работе приведены относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода (ХСЭ). Каждая поляризационная кривая при одних и тех же условиях снималась в трех экземплярах с целью повышения статистической значимости результатов, для графического представления выбирали среднюю по значениям тока кривую.

На рис. 1 и 2 приведены вольтамперограммы контактной и свободной стороны сплава.

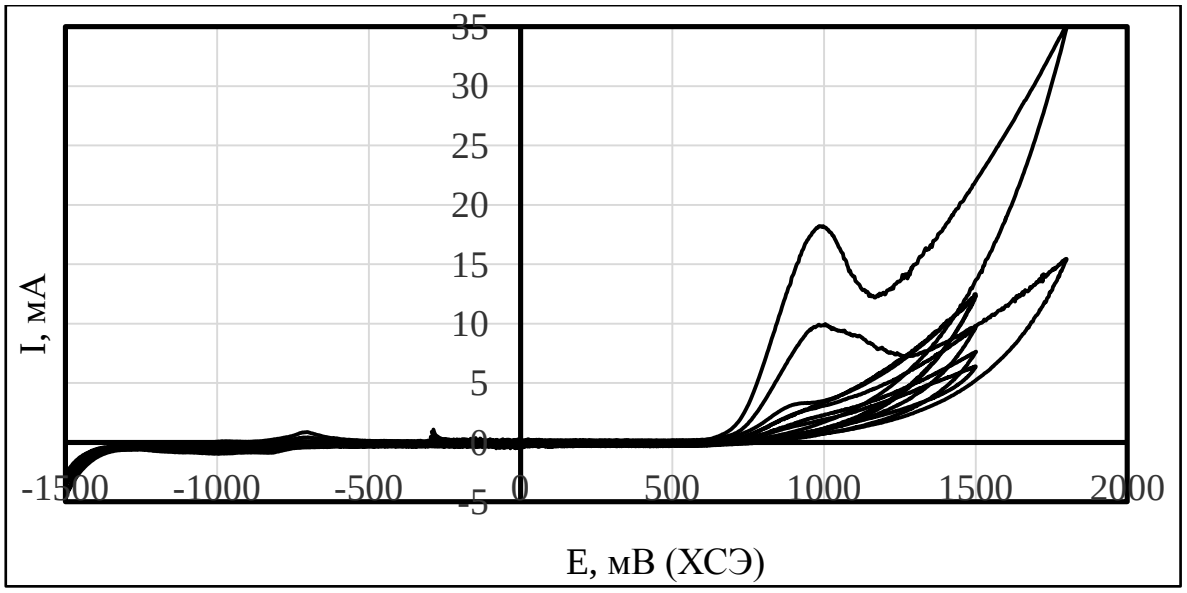


Рис. 1. Вольтамперограммы сплава 2НСР при pH = 14 (контактная сторона)

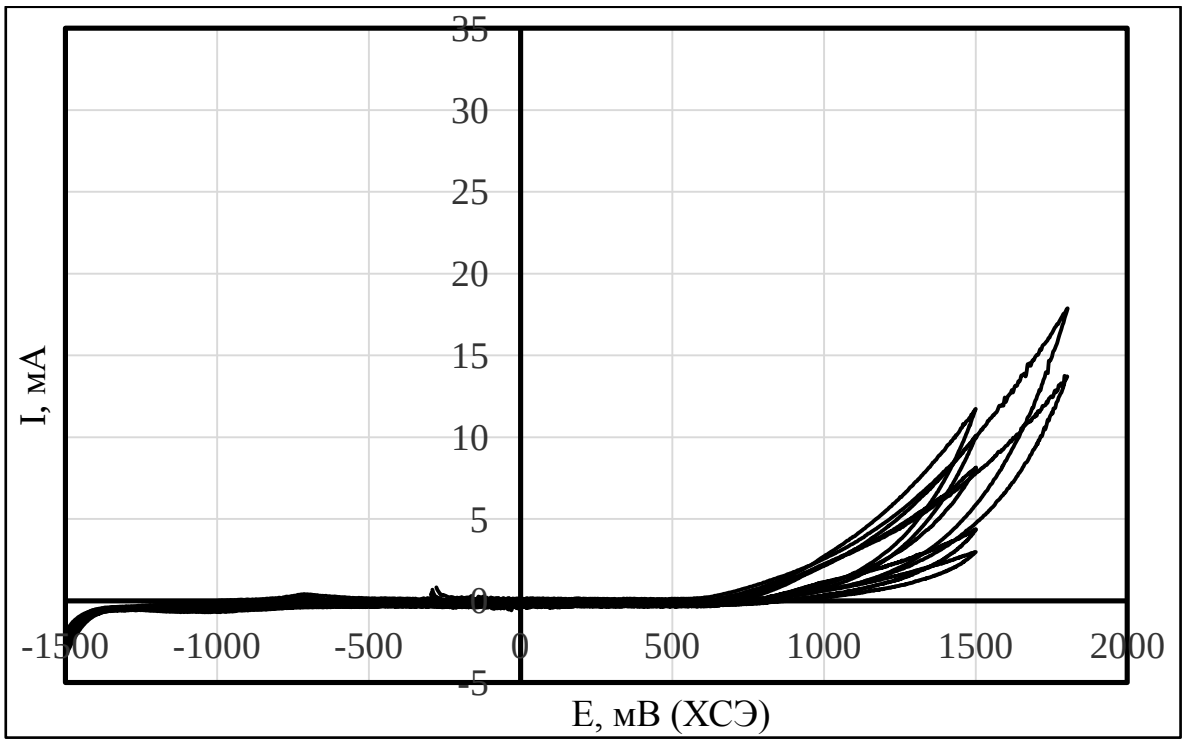


Рис. 2. Вольтамперограммы сплава 2НСР при pH = 14 (свободная сторона)

Видно, что в целом свободная сторона является менее активной в коррозионном отношении. Кроме того, щелочная среда обеспечивает широкую область пассивности обеих сторон сплава в интервале потенциалов от -500 до 500 мВ.

При анодном ходе поляризации перед началом процесса выделения кислорода (≈ 1000 мВ) наблюдается пик (скорее всего, составной) при 800…1000 мВ, соответствующий окислению сплава с образованием поверхностных твердых фаз FeO_2 и NiO_x, а также растворимых силикат- и ортоборат-ионов (выводы здесь и далее сделаны в соответствии с результатами термодинамического расчета диаграммы Пурбэ системы Fe+3%B+1,5%Ni+5%Si (2HCP)-H_2O, проделанными А.Г. Тюриным [2]). Анодные процессы, происходящие в этой области, являются полностью необратимыми.

Последующая катодная поляризация выявила в области потенциалов -1200…-550 мВ три обратимых небольших пика, соответствующих окислению 2HCP до твердого Fe_2SiO_4 (около -1200 мВ), твердых фаз $(Fe, Ni)_2SiO_4$, $[(Fe, Ni)Fe_2O_4]_{шпинель}$ (около -550 мВ), также, во всем приведенном интервале потенциалов сплав активно растворяется с образованием ортоборат-ионов.

Заметное выделение водорода в данных условиях эксперимента начинается при потенциалах ниже -1400 мВ.

Заключение

В работе методом вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала исследовано электрохимическое поведение аморфного сплава 2HCP в среде составного электролита с pH = 14. Показано, что основными нерастворимыми продуктами окисления являются силикаты железа и никеля, шпинельная фаза $[(Fe, Ni)Fe_2O_4]$, оксиды железа и никеля в высоких степенях окисления (часто нестехиометрические). Растворимые продукты состоят в основном из ортоборатов никеля и железа.

Библиографический список

1. Золотухин, И.В. Физические свойства аморфных металлических материалов / И.В. Золотухин. – М.: Металлургия, 1986. – 176 с.

2. Тюрин, А.Г. Термодинамика химической и электрохимической устойчивости сплавов: дис. … д-ра хим. наук / А.Г. Тюрин. – Челябинск, 2007. – 363 с.

К содержанию

УДК 665.777.4 + 534-8

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ АНИЗОТРОПИИ КОКСОВ НА СКОРОСТЬ РАСПРОСТРАНЕНИЯ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ВОЛН

Н.В. Негуторов, Н.В. Пыхова, П.В. Панчу

В статье рассмотрена зависимость распространения ультразвуковых волн в нефтяных коксах различных марок. Показана зависимость распространения ультразвуковых волн от структуры и плотности нефтяных коксов. Особое влияние на скорость распространения ультразвуковых волн оказывает анизотропия коксов. Обоснована возможность использования ультразвуковых методов в качестве эффективного инструмента в исследования нефтяных коксов.

Ключевые слова: нефтяной кокс, ультразвук, анизотропия.

Коксы и пеки, используемые в качестве сырьевых материалов для получения разнообразных по назначению углеродных-углеродных композитов, существенно различаются по строению и свойствам. В силу этого, они, как правило, изучаются методами, основанными на различных физических принципах. Различие в методах затрудняет изучение особенностей совместных превращений разнородных сырьевых материалов, происходящих при формировании их композиций, с позиций единого методологического подхода.

Для изучения различных сырьевых углеродных материалов и их композиций с практической, а также научной точки зрения важно рассмотреть возможность применения методов, имеющих единую физическую основу. Определенной универсальностью применительно к материалам, находящимся в различных физико-химических, а также структурно-реологических состояниях, обладают акустические методы. Применение акустических методов основывается на зависимости параметров, характеризующих явления прохождения, рассеяния и поглощения упругих волн от параметров физико-химического состояния, а также структуры материалов. Экспериментально наиболее просто определяется величина скорости распространения акустических волн, которая тесно связана с характеристиками физико-химического состояния и структурой материалов.

В настоящей работе для изучения коксов применяли ультразвуковой импульсный теневой способ соосного прозвучивания на частоте 60 кГц. Информативным параметром являлась величина скорости распространения ультразвуковых волн (УЗВ). Величину скорости распространения определяли по времени прохождения УЗВ (τ) и размеру образца (l) в направлении распространения волн:

$$V = l/\tau, \text{ м/с.}$$

В качестве объектов исследования были выбраны образцы ряда прокаленных нефтяных коксов: крекингового, пиролизного и двух игольчатых. Выбранные коксы являются характерными твердыми наполнителями для производства электродных графитов различного назначения, поэтому заметно различаются по параметрам структуры, технологическим и физическим свойствам. Крекинговый кокс относится к рядовым коксам и имеет структуру, близкую к изотропной, с малым количеством вытянутых структурных элементов. Напротив, игольчатые коксы являются анизотропными, отличаются существенной текстурой (выраженной волокнистостью) на уровне микроскопических составляющих и в целом по всему материалу.

Из кусков каждого кокса с учетом направления, параллельного оси преимущественной укладки структурных элементов, вырезали по 30 образцов размерами 30 х 30 х 30 (мм) и определяли кажущуюся плотность ($Д_к$). У каждого образца измеряли время распространения УЗВ и рассчитывали величину скорости распространения УЗВ в направлениях, параллельных и перпендикулярных оси преимущественной укладки структурных элементов. По результатам измерения всех образцов данного кокса определяли среднюю скорость в параллельном (V_1) и перпендикулярном (V_2) направлениях и рассчитывали средний коэффициент анизотропии скорости:

$$К_{ан} = V_1 / V_2 \text{, относительных единиц (о.е.).}$$

Истинную плотность ($Д_и$) определяли пикнометрическим методом. Пористость рассчитывали по формуле:

$$П = (Д_и - Д_к)/ Д_и \, 100, \%$$

Характеристики, усредненные по всем исследованным образцам каждого кокса, приведены в таблице 1.

Таблица 1

Характеристики прокаленных коксов

Тип кокса	$Д_и$, г/см^3	Структура, балл	П, %	V_1, м/с	$К_{ан}$, о.е.
Крекинговый	2,10	4,4	50	1670	1,22
Пиролизный	2,08	4,5	62	2120	1,48
Игольчатый (1)	2,13	5,7	54	2340	2,0
Игольчатый (2)	2,13	6,2	54	3490	2,87

В силу структурной неоднородности отдельные образцы, вырезанные из каждого кокса, отличались между собой величиной кажущейся плотности и скорости распространения УЗВ. Причем величина дисперсии оказалась достаточно большой, что предполагает определенную взаимозависимость этих свойств. Зависимости скорости распространения УЗВ от плот-

ности $Д_к$ у всех прокаленных коксов представляют собой прямые линии с коэффициентами корреляции не менее 0,9. Уравнение связи плотность – скорость в направлении преимущественной укладки структурных элементов имеет вид: у пиролизного кокса $V= 2272 Д_к – 28$, у игольчатого кокса (2) $V= 3670 Д_к – 1340$.

Величина скорости распространения УЗВ формируется под влияние ряда структурных параметров. Безусловно, плотность упаковки вещества кокса ($Д_и$) оказывает существенное влияние на скорость УЗВ в коксе. Однако в направлении преимущественной укладки структурных элементов, связь скорости УЗВ наблюдается только с коэффициентом анизотропии и структурированностью (бальностью) кокса.

С физической точки зрения, коксы представляют собой капиллярно-пористые тела с арочной структурой вещества, образованной стенками пор [1]. В такой структуре наблюдается чередование газообразных (воздушных) и твердых (коксовых) слоев. В силу малости размеров пор по сравнению с длиной УЗВ, влияние пористости на скорость можно рассматривать в виде интегрального фактора, уменьшающего величину аддитивной скорости в структурно неоднородном теле. Без учета эффектов реверберации УЗВ, скорость в полостях пор можно принять соответствующей скорости распространения в нестесненном воздушном пространстве, которая при нормальных условиях равна 330 м/с.

Основной канал акустической проводимости формируется из коксовых прослоек – вещества, образующего стенки пор. Следовательно, геометрия и степень совершенства коксового вещества стенок должны определять максимально возможную величину скорости в данном коксе. От сюда следует, что важной характеристикой степени совершенства углеродного материала кокса может являться скорость в «беспористом» углеродном каркасе ($V_и$), которая соответствует истинной плотности кокса $Д_и$. При этом понятие «беспористый» применительно к коксам должно содержать определенные ограничения. Во-первых, любой кокс содержит поры, недоступные для пикнометрического определения. Во-вторых, влияние этих, как правило, достаточно мелких пор, на величину скорости УЗВ несущественно.

Для установления величины $V_и$ экспериментальные зависимости $V_к = f(Д_к)$, полученные для каждого кокса, экстраполировали на нулевую пористость ($П \rightarrow 0$, $Д_к \rightarrow Д_и$) и определяли величину скорости в «беспористом» материале каркаса. Например, в «беспористом» материале пиролизного и игольчатого (2) коксов скорость распространения УЗВ заметно различается, и соответственно, равна 4600 и 6000 м/с, что согласуется со степенью структурированности (баллом) кокса и коэффициентом анизотропии скорости распространения УЗВ. Вместе с тем, истинная плотность, отражающая плотность упаковки вещества кокса, такой зависимости не име-

ет. Величины скорости, полученные в «беспористом» веществе коксов, имеют порядок, типичный для совершенных, плотных и, как правило, кристаллических материалов, что указывает на значительную структурированность вещества в стенках. Величина скорости, полученная таким способом, вероятно, также может являться одной из важнейших характеристик кокса.

Зависимость скорости от свойств упругой гетерогенной среды, применительно к коксам, может быть описана физической моделью, предполагающей аддитивные вклады твердых и газообразных объемов [2]:

$$V_к = C_к V_и + C_в V_в,$$

где: $V_и$ и $V_в$ – величины скорости в углеродном материале «беспористых» стенок кокса и воздухе, находящемся в порах; $V_к$ – скорость в коксе, имеющем плотность $Д_к$. Объемная концентрация воздуха $C_в$, соответствует объемному содержанию пор – пористости П, % при кажущейся плотности $Д_к$. $C_к$ – объемное содержание вещества стенок пор.

С учетом полученной выше величины $V_и$, по соотношению (4) для известной величины кажущейся плотности рассчитывали величину скорости $V_{расчет}$ и сравнивали ее с экспериментально определенной величиной скорости $V_{измер.}$ Примеры расчетов для двух коксов, отличающихся анизотропией, приведены в таблице 2.

Таблица 2

Скорость распространения УЗВ в коксах

Тип кокса	$V_и$, м/с	П , %	$V_{расчет}$, м/с	$V_{измер}$, м/с
Пиролизный	4600	50	2470	2160
Игольчатый (2)	6000	41	3680	3330

Наблюдаемые расхождения рассчитанных и экспериментальных величин скоростей не превышают 15 %. Они обусловлены, с одной стороны, определенным завышением рассчитанных величин скоростей $V_и$, а с другой– неучетом влияния формы, размеров и ориентации пор и особенно трещин, рассекающих материал стенок кокса.

Первая причина обусловлена наличием высоко и низкоструктурированных (волокнистых и точечных) структурных составляющих, а также связанных с ними искривлением и удлинением пути УЗВ в стенках пор. Соотношение двух структурных составляющих, оцениваемое в баллах [3], находится в хорошей связи со скоростью. С ростом величины балла увеличиваются $К_{ан}$ и V_1, но уменьшается V_2. В целом, для всех изученных коксов справедлива общая закономерность – повышение истинной плотности, а также степени текстурированности приводит к увеличению скорости распространения УЗВ в направлении преимущественной укладки структурных элементов и ее уменьшению в перпендикулярном.

Заметное влияние также оказывают неучитываемые ограничения распространению УЗВ в узких стенках арочного углеродного вещества коксов. Длина волны УЗВ, составляющая десятки миллиметров, значительно превышает характерные поперечные размеры проводящего канала в структуре коксов (10…250 мкм) и, следовательно, на снижение скорости УЗВ оказывает влияние поперечная деформация волны в стенках пор [4].

Дополнительные данные о степени влияния пористости и структуры на скорость, а также о ее максимальной величине, можно получить путем заполнения пор кокса различными веществами. Заполнение пор кокса каменноугольным пеком (табл. 3) заметно снижает влияние открытой пористости на скорость и коэффициент ее анизотропии, которые в этом случае зависят, в основном, от параметров структуры углеродного каркаса кокса. Наблюдаемое неполное соответствие расчетных $V_и$ и экспериментальных ($V_1^{пр}$) значений скорости в «беспористом» каркасе кокса, связано с ограниченным заполнением порового пространства кокса пеком, а также существованием недоступных пор.

Таблица 3

Влияние пропитки пеком на свойства коксов

Обработка	Свойство	Тип кокса	
		Игольчатый 2	Пиролизный
До пропитки	V_1, м/с	3100	2100
	$К_{ан}$	1,7	1,3
После пропитки	$V_1^{пр}$, м/с	5300	3900
	$К_{ан}$	1,3	1,1

В работе [5] показано что, при увеличении степени заполнении пор пеком, значение скорости приближается к максимальной расчетной величине.

Известно, что в процессе прокаливания сырых нефтяных коксов увеличивается общая пористость материала и одновременно увеличивается плотность углеродного скелета [6]. Исходя из вышеизложенных соображений, можно предположить, что величина скорости в коксе после прокаливания должна заметно уменьшиться. Однако уплотнение вещества в каркасе кокса заметно превалирует над влиянием пористости. Например, пористость крекингового кокса в процессе прокаливания при 1300 ºС увеличилась с 35 до 50 %. Однако в то же время скорость возросла с 1200 до 1660 м/с. Следовательно, скорость в первую очередь характеризует упругие свойства кокса, уровень которых возрастает с повышением структурной организации углеродного материала.

Рассматривая коксы как капиллярно-пористые тела с арочной структурой на основании полученных расчетно-экспериментальных результатов

можно сделать следующее обобщение. Стенки пор в коксах образованы упругим углеродным материалом, в котором затухание УЗВ незначительно, так как вязкого поглощения нет. Потеря энергии УЗВ в коксах происходит по механизму рассеяния на порах и трещинах. Максимальная скорость распространения достигается при геометрическом и структурном улучшении канала акустической проводимости, образованного стенками пор, по которым распространяются УЗВ.

Важнейшие механизмы улучшения канала акустической проводимости: уплотнение и структурирование (повышение упругости) углеродного материала стенок пор; увеличение толщины стенок (уменьшение степени стеснения УЗВ в стенках); увеличение протяженности стенок в направлении распространения УЗВ (увеличение прямолинейности распространения волн без преломления); сокращение количества и размеров пор и трещин (уменьшение препятствий, рассеивающих энергию УЗВ). Упругие свойства углеродного материала и геометрия каркаса кокса определяют возможный верхний предел величины скорости распространения УЗВ, а пористость и трещиноватость задает нижний предел.

Полученные результаты и доступность ультразвуковых методов в аппаратурном и методическом отношении позволяют рассматривать эти методы в качестве эффективного инструмента исследования прокаленных нефтяных коксов.

Библиографический список:

1. Красюков, А.Ф. Нефтяной кокс / А.Ф. Красюков. – М.: Химия, 1966. – 160 с.

2. Стрелов, К.К. Теоретические основы технологии огнеупоров / К.К. Стрелов. – М.: Металлургия, 1982. – 208 с.

3. Гост 26132-84. Кокс нефтяной игольчатый. Метод оценки микроструктуры. – М.: Изд-во стандартов, 1984. – 8 с.

4. Бергман, Л. Ультразвук и его применение в науке и технике / Л. Бергман; пер. с нем. В.С. Григорьева и Л.Д. Розенберг, науч. ред. А.А. Сокол. – М.: Издатинлит, 1957. – 726 с.

5. Бондарчук, В.И. Особенности формирования структуры углеродных материалов и их связь с акустическими параметрами: автореф. дис. … канд. техн. наук / В.И. Бондарчук. – Свердловск, 1990. – 21 с.

6. Проходенко, Н.Т. Получение и переработка нефтяного кокса / Н.Т. Проходенко, Б.И. Бронз. – М.: Химия, 1986. – 312 с.

К содержанию

МАШИНОСТРОИТЕЛЬНЫЙ ФАКУЛЬТЕТ В г. МИАСС

УДК: 504:054 + 504:056

ЛИЦЕНЗИРОВАНИЕ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ В ОБЛАСТИ ОБРАЩЕНИЯ С ОТХОДАМИ

Л.В. Волкова, В.С. Петухов

Описан порядок получения лицензии на деятельность в области обращения с отходами в соответствии с действующим законодательством РФ. Описана форма представления информации, прилагаемой к заявлению на выдачу лицензии. Указан перечень сведений и документов, необходимых для получения лицензии в области обращения с отходами.

Ключевые слова: отходы; обращение с отходами; лицензирование, сбор, транспортирование, обработка, утилизация, обезвреживание, размещение отходов.

В соответствии с ФЗ от 4 мая 2011г. № 99-ФЗ «О лицензировании отдельных видов деятельности (далее – закон №99-ФЗ)», в связи с принятием Закона № 458-ФЗ «О внесении изменений в ФЗ «Об отходах производства и потребления», отдельные законодательные акты Российской Федерации и признанные утратившими силу отдельных законодательных актов (положений законодательных актов) Российской Федерации (далее – Закон № 458-ФЗ)» Минприроды России подготовило постановление правительства РФ от 03.10.2015 № 1062 «О лицензировании деятельности по сбору, транспортированию, обработке, утилизации, обезвреживанию, размещению отходов I–IV классов опасности (далее – постановление).

Постановлением утверждено «Положение о лицензировании деятельности по сбору, транспортированию, обработке, утилизации, обезвреживанию, размещению отходов I–IV классов опасности» (далее – положение), определяющее порядок лицензирования указанных видов деятельности, осуществляемых юридическими лицами и индивидуальными предпринимателями.

В соответствии с Законом № 99-ФЗ в Положении закреплены:

- исчерпывающий перечень работ, составляющих лицензируемые виды деятельности;
- Лицензирующий орган – Росприроднадзор и его территориальные управления;
- лицензионные требования, предъявляемые к соискателю лицензии и лицензиату в отношении деятельности по сбору, транспортированию, обработке, утилизации, обезвреживанию, размещению отходов I–IV классов

опасности на основании требовании федеральных законов от 4 мая 2011 г. № 99-ФЗ «О лицензировании отдельных видов деятельности», от 24 июня 1998 г. № 89-ФЗ «Об отходах производства и потребления», от 10 января 2002 г. № 7-ФЗ «Об охране окружающей среды»;

- перечень грубых нарушений лицензионных требований;
- перечень документов, прилагаемых соискателем лицензии к заявлению о предоставлении лицензии;
- исчерпывающий перечень сведении, необходимых для переоформления лицензии в случае намерения лицензиата осуществлять лицензируемый вид деятельности по адресу места его осуществления, не указанному в лицензии, и (или) выполнять новые работы, составляющие лицензируемый вид деятельности.

В Положении разграничены лицензионные требования и представляемые для получения и переоформления лицензии документы по видам деятельности в области обращения с отходами, а также конкретизировано, в отношении каких объектов необходимо представлять положительное заключение государственной экологической экспертизы.

Согласно ст. 16 Закона № 458-ФЗ в Закон № 99-ФЗ внесены изменения, по которым в приложении к лицензии на деятельность по сбору, транспортированию, обработке, утилизации, обезвреживанию, размещению отходов I–IV классов опасности указываются виды отходов I–IV классов опасности и виды деятельности, соответствующие этим видам отходов.

В связи с этим Положением предусмотрено, что для получения лицензии соискатель лицензии направляет или предоставляет в лицензирующий орган заявление, в котором указывает перечень конкретных видов отходов I–IV классов опасности, содержащий их наименования, классы опасности и коды согласно федеральному классификационную каталогу отходов, а также перечень работ, составляющих деятельность в области обращения с отходами, которые соответствуют наименованиям конкретных видов отходов I–IV классов опасности.

Юридические лица, индивидуальные предприниматели, осуществляющие деятельность по сбору, транспортированию, обработке, утилизации, обезвреживанию размещению отходов I–IV классов опасности, обязаны иметь соответствующую лицензию. После 1 июля 2016 г. осуществление данной деятельности без лицензии не допускается.

Действующие лицензии на деятельность по обезвреживанию и размещению отходов I–IV классов опасности сохраняют свой срок действия до 1 января 2019 г. (п. 3 ст. 23 закона № 458-ФЗ). В этот же период именно лицензии на деятельность по обезвреживанию и размещению могут быть переоформлены на лицензии на сбор, обработку, утилизацию, обезвреживание транспортирование, размещение отходов I–IV классов опасности.

Лицензии на сбор, обработку, утилизацию, обезвреживание транспортирование, размещение отходов I–IV классов опасности по истечении срока их действия должны быть оформлены заново на эти виды деятельности до 1 июля 2016 г.

В отношении каждого лицензируемого вида деятельности Законом № 99-ФЗ даны определения:

Сбор отходов – приём отходов от сторонних организаций. Лицензиат принимает отходы, образовавшиеся в результате хозяйственной деятельности сторонних хозяйствующих субъектов и зарегистрированные в их журналах учёта. Эти отходы передаются на законных основаниях (в соответствии со ст. 4 Закона об отходах), что также документируется в «журнале учёта образовавшихся, утилизированных обезвреженных, переданных другим лицам или полученных от других лиц, а также размещённых отходов» (далее – журнал учёта отходов) теперь ухе лицензиата.

При трактовке термина «сбор отходов» зачастую встаёт вопрос является ли сбором приём арендодателем отходов от арендаторов помещений. Решение этого вопроса зависит от того, каким образом ведётся учёт образования отходов у арендатора и арендодателя и что является предметом предоставления услуг в договоре аренды. Если в договоре аренды определено что арендодатель принимает отходы, образующиеся в результате деятельности арендатора, то такая формулировка предполагает, что арендодатель осуществляет сбор отходов. Если в договоре аренды определено что арендодатель оказывает арендатору услуги по уборке помещений, обеспечивает освещение, кондиционирование помещений, то отходы от оказания этих услуг образуются от деятельности арендодателя и факт сбора отходов от арендатора арендодателем отсутствует.

Транспортирование отходов – перемещение отходов юридическим лицом или индивидуальным предпринимателем вне границ земельного участка принадлежащего ему (или используемого им) на законном основании. В случае если транспортирование предоставляется в качестве услуги образователю отходов, в отличие от сбора отходов оно может не сопровождаться «передачей отходов» в значении ст. 4 Закона об отходах; в таком случае при транспортировании отходов без передачи прав пользования или владения отходами организация-транспортировщик не осуществляет сбор отходов. Но в договоре на транспортирование должно быть отражено, кому и для каких целей будет передаваться отход после транспортирования.

Обработка отходов – новый термин, введённый законом № 458-ФЗ, предполагает передел отхода, обеспечивающий такое изменение его свойств, при котором возможна дальнейшая утилизация обработанных отходов.

Таким образом, обработка отходов может являться только стадией их утилизации, в результате которой образуются вторичный материальный ресурс, подлежащий технологическому переделу для производства продукции или оказания услуг собственно в процессе утилизации.

В отношении образующегося вторичного материального ресурса при обработке отходов в технической документации должны быть определены требования, при соблюдении которых этот ресурс может передаваться на утилизацию, и содержание которых также установлено технической документацией. Дальнейшую утилизацию отработанных отходов их образователь может осуществлять самостоятельно или передавать обработанные отходы на утилизацию сторонней организации. При этом передача образованных после обработки вторичных материальных ресурсов сторонней организации уже не является передачей отходов, а является передачей вторичного материального ресурса, что должно быть отражено в журнале учёта отходов, а значит, сторона, принимающая на утилизацию вторичные материальные ресурсы, не осуществляет сбор отходов.

Утилизация отходов – технологический передел отходов в соответствии с технической документацией, результатом которого является образование продукта или выполнение работ, услуг, что отражается в системе ведения бухгалтерского учёта как понесение затрат на производство основных товаров и услуг. Произведённая продукция, выполненные работы, услуги должны соответствовать предъявляемым к ним требованиям, установленным в технической документации, разработанной в соответствии с ГОСТ 114-95 «ЕСКД. Технические условия». В журнале учёта отходов объём отходов, подлежащий утилизации, прекращает отражаться, а объём произведённой продукции появляется в документах бухгалтерского учёта.

Обезвреживание отходов – технологический передел отходов в соответствии с технической документацией, результатом которого является образование других отходов меньшего объёма или менее опасных по сравнению с исходным отходом.

В отношении отнесения технологических переделов отходов к категории утилизации или обезвреживания зачастую возникают вопросы. Например, сжигание отходов является обезвреживанием или утилизацией? Следует признать, что в определении Закона об отходах сжигание упоминается в качестве одного из возможных вариантов именно обезвреживания отходов. Тем не менее, если технической документацией технологического передела отходов определено, что сжигание отходов осуществляется в целях производства тепловой или иной энергии, объём которой учитывается в документах бухгалтерского баланса как произведённая продукция (вид работ услуг), то этот процесс следует классифицировать как утилизацию отходов. Если же сжигание отходов в соответствии с технической документацией осуществляется в целях снижения объёма или класса опасности отходов и результатом является образование другого отхода, объём которого отражается в журнале учёта отходов, то этот процесс следует считать обезвреживанием отходов.

Размещение отходов – помещение отходов на срок более чем 11 месяцев в специально оборудованные сооружения, предназначенные для хранения или захоронения отходов – в объекты размещения отходов (ОРО). Признаком того, что объект, в который помещается отход является ОРО, соответствующим требованиям законодательства, а значит, на размещение отходов в нём возможно получить лицензию, является регистрация этого объекта в государственном реестре объектов размещения отходов (ГРОРО).

Основополагающим условием выдачи лицензии её соискателю является подтверждение факта того, что для осуществления лицензируемых видов деятельности соискатель обладает на законном основании всеми необходимыми средствами (зданиями, строениями, сооружениями, объектами, оборудованием, установками транспортными средствами), соответствующими установленным требованиям, а к осуществлению лицензируемых видов деятельности допущены находящиеся в штате сотрудники, чья квалификация подтверждена документами о профессиональном образовании и позволяет выполнять работы, связанные с лицензируемыми видами деятельности (закон № 99 – ФЗ).

Для того чтобы разобраться с тем, владение какими средствами следует подтвердить, чтобы получить лицензию, а также выяснить, какие сотрудники должны иметь профессиональное образование, позволяющее им осуществлять лицензируемые виды деятельности, необходимо определить, какие лицензируемые виды деятельности, с какими видами отходов классов опасности, на каких производственных площадках (по каким адресам) соискатель лицензии собирается осуществлять или уже осуществляет.

В соответствии с постановлением № 1062 в заявлении на выдачу лицензии следует указать перечень конкретных видов отходов I–IV классов опасности, содержащий их наименования, классы опасности и коды согласно ФККО. а также перечень работ, составляющих деятельность в области обращения с отходами которые соответствуют наименованиям конкретных видов отходов I–IV классов опасности. В соответствии с ч. 1 ст. 13 Закона о лицензировании в заявлении также необходимо отразить адреса мест осуществления лицензируемых видов деятельности. Традиционно совокупность этой информации отражается в виде таблицы, прилагаемой к заявлению на выдачу лицензии (табл.)

В табличной форме отражаются именно виды отходов, поскольку это установлено постановлением № 1062 (подп. «а» п. 5): «Перечень конкретных видов отходов I–IV классов опасности, содержащий их наименования, классы опасности и коды согласно федеральному классификационному каталогу отходов...». Соответственно, лицензию возможно получить только на отходы, зарегистрированные в ФККО.

Таблица

Форма представления информации,
прилагаемой к заявлению на выдачу лицензии

№ п.п.	Наименование отхода	Код опасного отхода по ФККО	Класс опасности для окружающей среды	Виды работ выполняемых в составе лицензируемого вида деятельности	Место осуществления деятельности (включая филиалы и обособленные подразделения)
1	Наименование вида отхода в соответствии с ФФКО	Код (не группа)	I–IV	Одно из наименований: сбор, транспортирование, обработка, утилизация, обезвреживание, размещение	Объект

В случае отсутствия в ФККО вида отхода, с которым предполагается осуществление лицензируемых видов деятельности, сведения об отнесении этого отхода к I–IV классу опасности, а также иные сведения об отходе, по которым осуществляется классификация отходов в ФККО должны быть переданы в территориальное управление Роспоироднадзора по месту хозяйственной деятельности образователя отхода в соответствии с приказом Минприроды России от 05.12.2014 № 541 «Об утверждении Порядка отнесения отходов I–IV классов опасности к конкретному классу опасности». После регистрации отхода в ФККО соискатель лицензии должен оформить лицензию в порядке, установленном законодательством.

Следует также отметить, что отсутствие материалов паспортизации зарегистрированного в ФККО отхода, с которым планируется осуществление лицензируемых видов деятельности, не является основанием для не включения данного вида отхода в перечень отходов, на которые подаётся заявление на оформление лицензии. Это тем более относится к видам отходов, которые планируется принимать от сторонних организаций (т.е. осуществлять сбор отходов). Отсутствие паспортов на зарегистрированные в ФККО отходы I–IV классов опасности и материалов паспортизации на них также не является основанием для отказа в выдаче лицензии лицензирующим органом.

Для получения лицензии соискатель представляет в лицензирующий орган (Росприроднадзор) заявление в соответствии с ФЗ «О лицензировании отдельных видов деятельности», следующие сведения и документы:

- перечень видов отходов (наименование, классы опасности для окружающей среды (это есть в паспорте опасного отхода) и для здоровья человека (это делается отдельно аккредитованными лабораториями или лабораториями «Центров гигиены и эпидемиологии»), коды отходов по ФККО

(федеральный классификационный каталог отходов), перечень работ, составляющих деятельность в области обращения с отходами;

- копии документов, подтверждающих наличие у соискателя лицензии принадлежащих ему на праве собственности или на ином законном основании зданий, строений, сооружений и помещений, необходимых для выполнения заявленных работ, права на которые не зарегистрированы в Едином государственном реестре прав на недвижимое имущество и сделок с ним (в случае, если такие права зарегистрированы в указанном реестре, – реквизиты документов, подтверждающих сведения об этих зданиях, строениях, сооружениях, помещениях) – для работ по сбору, обработке, утилизации, обезвреживанию, размещению отходов I–IV классов опасности;
- копии документов, подтверждающих наличие у соискателей лицензии принадлежащих ему на праве собственности или на ином законном основании оборудования (в том числе специального) и установок, в том числе передвижных мобильных установок, необходимых для выполнения заявленных работ – для работ по обработке, утилизации, обезвреживанию отходов I–IV классов опасности;
- копии документов, подтверждающих наличие у соискателя лицензии принадлежащих ему на праве собственности или ином законном основании специально оборудованных и снабженных специальными знаками транспортных средств, необходимых для выполнения заявленных работ и соответствующих установленным требованиям – для работ по транспортированию отходов I–IV классов опасности;
- санитарно-эпидемиологическое заключение о соответствии санитарным правилам зданий, строений, сооружений, помещений, оборудования, которые планируется использовать для выполнения заявленных работ, составляющих деятельность по обращению с отходами – для работ по сбору, транспортированию, обработке, утилизации, обезвреживанию, размещению отходов I–IV классов опасности;
- копии свидетельств (сертификатов) на право работы с отходами, выданных соискателю лицензии – индивидуальному предпринимателю и работникам – для работ по сбору, транспортированию, обработке, утилизации, обезвреживанию, размещению отходов I–IV классов опасности;
- копии документа, подтверждающего наличие в штате соискателя лииензии-юоидического лица должностного лица, ответственного за допуск работников к работе с отходами – для работ по сбору, транспортированию, обработке, утилизации, обезвреживанию, размещению отходов I–IV классов опасности;

Библиографический список

1. Федеральный закон от 04.05.2011 № 99- ФЗ «О лицензировании отдельных видов деятельности» // ИПП «Гарант».

2. Федеральный закон от 29.12.2014 № 458-ФЗ «О внесении изменений в Федеральный закон «Об отходах производства и потребления», отдельные законодательные акты Российской Федерации и признании утратившими силу отдельных законодательных актов» // ИПП «Гарант».

3. Постановление Правительства РФ от 03.10.2015 № 1062 «О лицензировании отдельных видов деятельности по сбору, транспортированию, обработке, утилизации, обезвреживанию, размещению отходов I–IV классов опасности» // ИПП «Гарант».

4. Федеральный закон от 24.06.1998 № 89-ФЗ «Об отходах производства и потребления» // ИПП «Гарант».

5. Положение о лицензировании деятельности по сбору транспортированию, обработке, утилизации, обезвреживанию, размещению отходов I–IV классов опасности (утверждено постановлением Правительства РФ от 03.10.2015 г. № 1062) // ИПП «Гарант».

К содержанию

УДК 519.876.2

ОЦЕНКА ПРИРОДООХРАННОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИЛЬМЕНСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ЗАПОВЕДНИКА

Н.Б. Куянцева, О.Е. Чащина, Д.А. Молчанова

Проанализированы природоохранные функции Ильменского государственного заповедника. Дана оценка их репрезентативности, контраста с окружением, природоохранной ценности и значимости, природоохранной эффективности, относительной значимости факторов, определяющих неполноту природоохранной эффективности, наблюдаемой и потенциальной текущей эффективности. Сделан вывод о соответствии Ильменского государственного заповедника своим природоохранным целям.

Ключевые слова: ООПТ, природоохранные функции, природоохранная эффективность.

Основной формой сохранения природных ресурсов следует считать создание системы особо охраняемых природных территорий (ООПТ). В России она насчитывает более 12000 охраняемых природных территорий федерального, регионального и местного уровней. Важнейшей задачей ООПТ выступает охрана природы. Анализ литературы показывает, что в настоящее время существует много подходов, но ни одни из них не позволяет комплексно оценить эффективность выполнения ООПТ рассмат-

риваемой основополагающей функции [1, 2, 3, 4, 5, 6]. Методика, включающая объективные показатели состояния природы ООПТ, была разработана при содействии Всемирного фонда дикой природы (WWF) России М.С. Стишовым [7]. Результаты оценки природоохранной ценности, значимости и эффективности ООПТ являются основанием для дальнейшей работы по повышению статуса, созданию новых и расширения или оптимизации площади существующих ООПТ, при принятии тех или иных управленческих решений по развитию каждой особо охраняемой природной территории и системы в целом.

Цель исследования: определить эффективность работы Ильменского государственного заповедника (ИГЗ), направленной на сохранение естественных природных комплексов Южного Урала.

Ильменский государственный заповедник является региональным центром экологического воспитания и естественнонаучного просвещения, которое осуществляется через его структурное подразделение – естественнонаучный музей, обладающий одним из лучших в Урало-Сибирском регионе собранием минералов, уникальными по художественности и богатству экспонатов выставочными материалами. До настоящего времени остается единственным минералогическим заповедником в стране и одним из немногих минералогических резерватов в мире. Выполняет функции эталонного участка биосферы в пределах восточного макросклона Южного Урала. Выдающаяся мировая ценность территории ИГЗ и его вклад в развитие мировой минералогической науки подтверждены включением в 2008 г. в предварительный список Всемирных памятников природного и культурного наследия ЮНЕСКО (номинация «Ильменские горы»). Обоснование мировой ценности территории Заповедника подготовлено по VIII критерию («территория представляет выдающийся пример основных этапов истории Земли, включая следы древней жизни, серьезные геологические процессы, которые продолжают происходить в развитии форм земной поверхности, существенные геоморфологические или физико-географические особенности рельефа»). На территории Степного участкового лесничества находятся около 70 историко-археологических объектов, в том числе укрепленное поселение эпохи бронзы – городище «Аркаим», имеющее мировую известность [8].

Методика. Для каждой составляющей природоохранной функции ООПТ (табл.) определялись исходные базовые показатели: репрезентативность, контраст с окружением и текущее состояние. Экспертам выдавались таблицы и оценочные шкалы.

Таблица

Оцениваемые компоненты и составляющие природоохранных функций ООПТ

Природоохранные функции ООПТ	Компоненты природоохранных функций	Оцениваемые составляющие природоохранных функций
1. ЭТАЛОННАЯ ФУНКЦИЯ	1.1. Природное разнообразие	а) видовое богатство
		б) ландшафтное разнообразие
	1.2. Чуждые и синантропные элементы	а) чуждые и синантропные виды
		б) чуждые сообщества и экосистемы
	1.3. Эталонные экосистемы	Эталонные системы, соответствующие установленным критериям
	1.4. Антропогенно нарушенные и трансформированные экосистемы	
2. РЕФУГИУМНАЯ ФУНКЦИЯ	2.1. Редкие, исчезающие и эндемичные таксоны	Таксоны, соответствующие установленным критериям
	2.2. Редкие, исчезающие и эндемичные сообщества и экосистемы	Сообщества и экосистемы, соответствующие установленным критериям
3. РЕЗЕРВАТНАЯ ФУНКЦИЯ	3.1. Охотничье-промысловые виды животных	а) копытные
		б) крупные хищники
		в) мелкие и средние хищники
		г) грызуны и зайцеобразные
		д) водоплавающие и околоводные птицы
		е) куриные
		ж) промысловые виды рыб
	3.2. Крупные скопления животных	а) лежбища морских млекопитающих
		б) скопления копытных во время отела
		в) колонии морских птиц
		г) внутриконтинентальные колонии водоплавающих и околоводных птиц
		д) линные скопления гусеобразных
		е) миграционные и зимовочные скопления крупных видов птиц
		ж) крупные нерестилища промысловых видов рыб

Окончание табл.

Природоохранные функции ООПТ	Компоненты природоохранных функций	Оцениваемые составляющие природоохранных функций
3. РЕЗЕРВАТНАЯ ФУНКЦИЯ	3.3. Растения, имеющие утилитарную ценность	а) лекарственные растения
		б) ценные пищевые растения
		в) декоративные растения, подвергающиеся активному сбору
		г) дикие родичи культурных растений
4. «МОНУМЕНТАЛЬНАЯ» ФУНКЦИЯ	4.1. Природные объекты, имеющие выдающееся природоохранное или научно-познавательное значение	Природные объекты, соответствующие установленным критериям
	4.2. Ландшафты, имеющие выдающееся познавательное или эстетическое значение	Ландшафты, соответствующие установленным критериям
5. ЭКОЛОГО-СТАБИЛИЗИРУЮЩАЯ ФУНКЦИЯ	а) смягчение последствий изменения климата и состава атмосферы	
	б) предотвращение эрозии и деградации почв	
	в) защита берегов и предотвращение наводнений	
	г) обеспечение запасов воды и ее качества	
	д) воспроизводство ключевых и хозяйственно ценных видов	

Оценка потенциальной природоохранной эффективности производилась на основе расчета относительной значимости наиболее вероятных факторов неполноты эффективности, к которым причисляли: а) недостатки управления, включающие недостаточную эффективность осуществляемых ООПТ мер по поддержанию режима охраны (в ИГЗ к ним относятся борьба с браконьерством, сбор ягод и грибов, расхищение копей, пожары, локальные загрязнения); б) устранимые недостатки планировки ООПТ представляют собой неполный охват необходимых для сохранения того или иного объекта или компонента элементов ландшафта (береговая линия и не вся акватория озер М. Миассово, Б. Кисегач, Бараус, Ильменское находится на территории ООПТ); в) внешние антропогенные воздействия, имеющие источники в регионе – для ИГЗ таким фактором выступает аэральный кислотный перенос выбросов Карабашского медеплавильного комбината, федеральная железная дорога, ЛЭП, автомагистраль; г) внешние антропогенные воздействия, имеющие источники за пределами регио-

на; д) природные факторы непреодолимой силы и неустранимые недостатки планировки ООПТ (слишком маленькая площадь ООПТ, окруженная антропогенными ландшафтами, возможные изменения климата).

Для каждой группы факторов рассчитывалась мощность воздействия (относительный вклад каждой группы факторов в обеспечение неполноты природоохранной эффективности), минимальная и максимальная потенциальная природоохранная эффективность [7].

Обсуждение результатов. В результате исследований выявлено, что наибольшие репрезентативность и контраст с окружением свойственны эталонной и эколого-стабилизирующей функциям (максимальный балл 3), наименьшую репрезентативность проявляет рефугиумная, а наименьший контраст (максимальный балл 2) – резерватная функция (рис. 1). По среднему текущему состоянию природных комплексов и объектов лидирует эталонная, а наиболее низкий показатель – у рефугиумной функции.

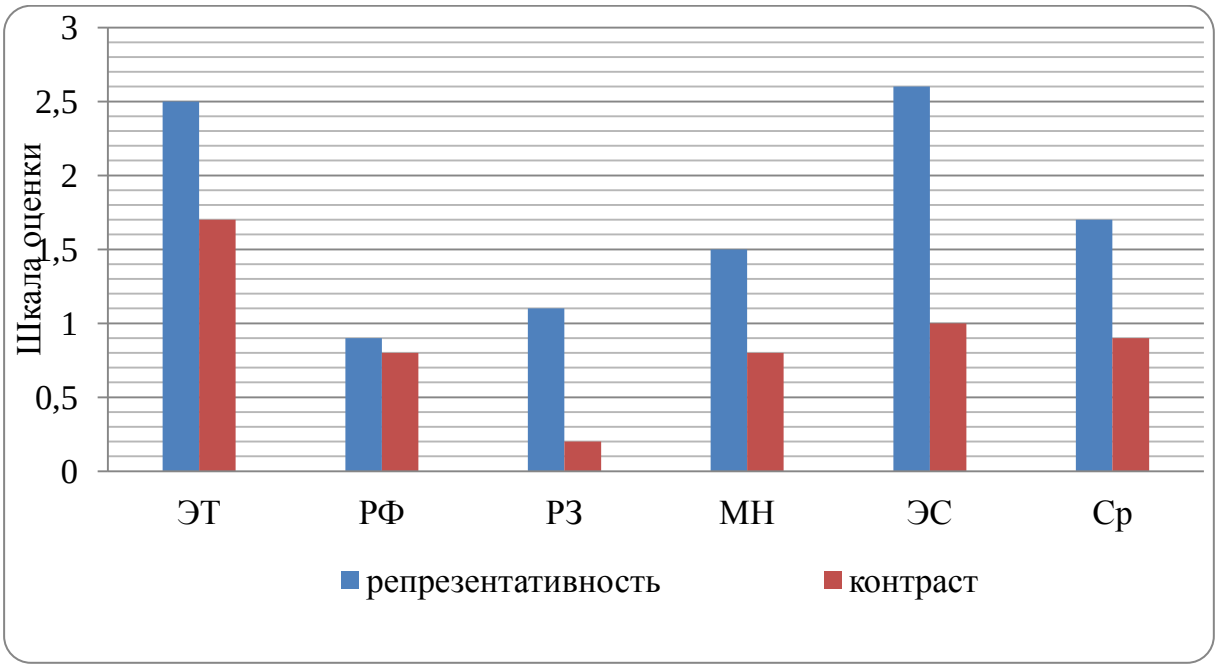


Рис. 1. Оценка природоохранных функций
Примечание: ЭТ – эталонная функция; РФ – рефугиумная;
РЗ – резерватная; МН – «монументальная»;
ЭС – эколого-стабилизирующая; Ср – в целом по ИГЗ

Дана оценка относительного вклада каждой из функций в суммарные для ООПТ значения природоохранной ценности и значимости. Наибольший вклад в суммарную природоохранную ценность территории заповедника вносит рефугиумная (за счет большого числа ценных таксонов – 109 видов); эталонная (в связи с широкой представленностью всех анализируемых компонентов) и эколого-стабилизирующая функции (60 % рас-

смотренных типов экосистемных услуг характеризуется максимальным баллом природоохранной ценности). Существенно более низким, по сравнению с другими, вкладом выделяется резерватная функция (за счет отсутствия скоплений крупных животных на территории ООПТ и низким числом промысловых видов). Перечисленные функции вносят максимальный вклад и в суммарную природоохранную значимость территории.

Выявлены функции с наибольшими и наименьшими значениями природоохранной эффективности. Текущая природоохранная эффективность близкая к показателю 100 % установлена для резерватной (96 %) и эталонной функции (90 %), несколько меньше у эколого-стабилизирующей (83 %), заметно меньше у рефугиумной (51 %) и «монументальной» функции (47 %). Средняя для заповедника оценка текущей природоохранной эффективности составляет 68 %.

Проведен сравнительный анализ относительной значимости факторов, определяющих неполноту природоохранной эффективности, для разных функций (рис. 2). Наиболее важными, на которые приходится 60 % силы воздействия, являются недостатки управления. На неустранимые факторы приходится 26 % от общего уровня негативного воздействия. Таким образом, 74 % неблагоприятных воздействий может быть устранено, причем 60 % – путем совершенствования управления территории, т.е. внутренними средствами. При устранении недостатков управления территорией природоохранная эффективность заповедника может быть повышена до 87 %, а при устранении недостатков планировки и наиболее значимых внешних антропогенных воздействий – до 92 %.

Проведен сравнительный анализ наблюдаемой и потенциальной текущей эффективности (рис. 3). Ни одна из функций не имеет 100 % потенциальную природоохранную эффективность, в связи с тем, что существуют неустранимые факторы непреодолимой силы, а также неисправимые недостатки планировки. Для эталонной, резерватной и «монументальной» функций выявлена этапность совершенствования управления ООПТ для повышения текущей эффективности до потенциальной минимальной и максимальной. При устранении условий для возгорания, несанкционированных заходов с целью сбора ягод и грибов, браконьерства и расхищения копей, текущая эффективность будет равна потенциальной минимальной. Для рефугиумной и эколого-стабилизирующей функций не определена ни одна потенциальная природоохранная эффективность. В рефугиумной функции для большинства редких охраняемых видов (70 % которых относятся к насекомым) отсутствует информация о состоянии популяций как на территории заповедника, так и за его пределами (единичные находки шмелей и муравьев). Для эколого-стабилизирующей функции не представлялось возможным оценить вклад в неполноту эффективности такого фактора как смягчение последствий изменения климата и состава атмосферы.

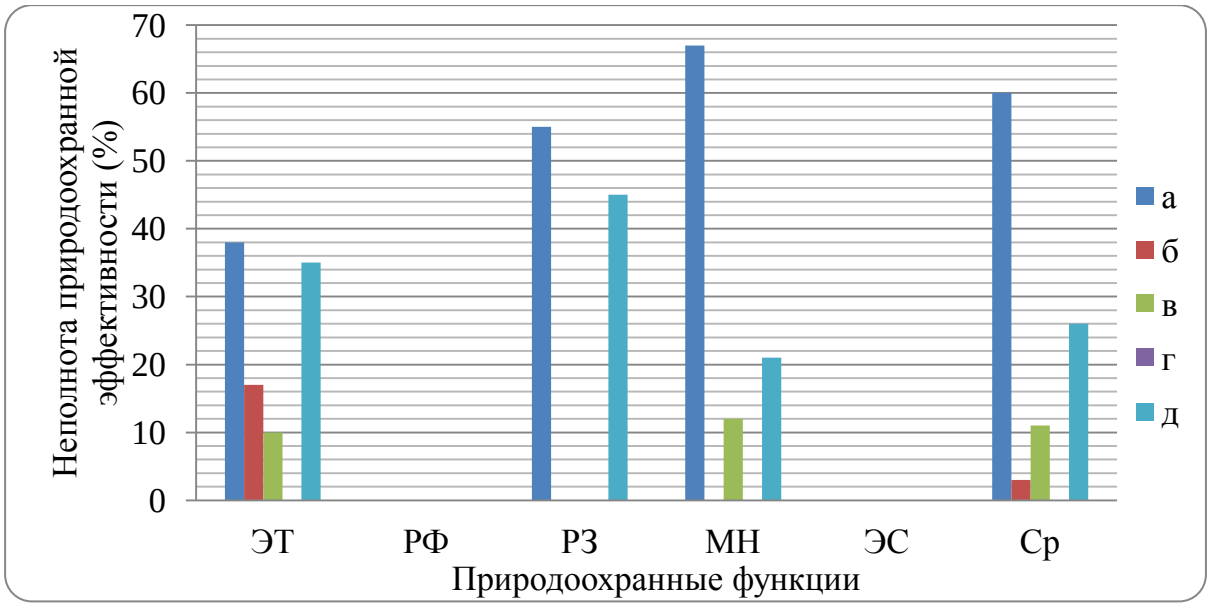


Рис. 2. Оценка неполноты природоохранной эффективности

Примечание: а) недостатки управления; б) устранимые недостатки планировки; в) внешние антропогенные воздействия, имеющие источники в регионе; г) внешние антропогенные воздействия, имеющие источники за пределами региона; д) природные факторы непреодолимой силы и неустранимые недостатки планировки ООПТ; Ср – в целом по ИГЗ.

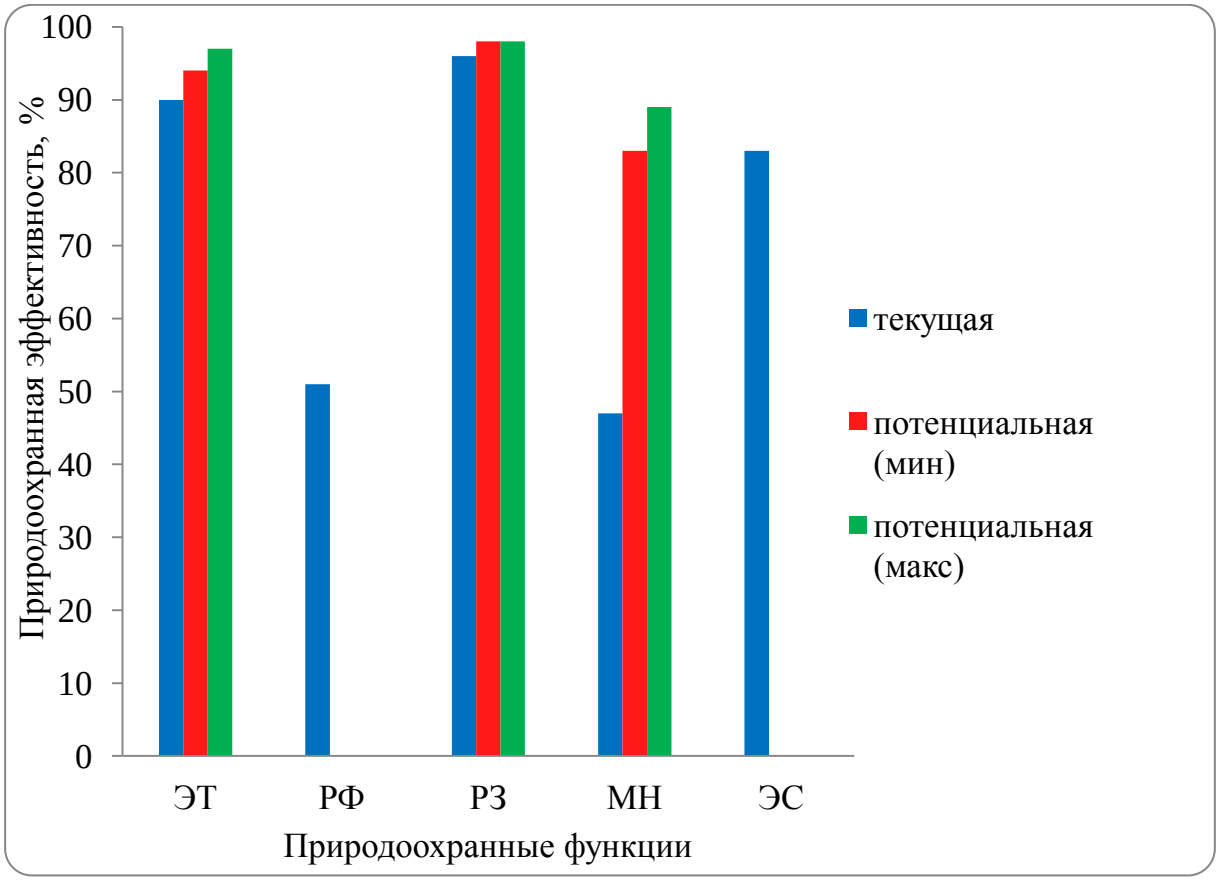


Рис. 3. Анализ наблюдаемой и потенциальной эффективности ИГЗ

В результате проведенных исследований установлено, что Ильменский государственный заповедник соответствует своим природоохранным целям, характеризуется высокой природоохранной эффективностью, направленной на сохранение и воспроизводство природных ресурсов, и эталонных экосистем Южного Урала.

Исследования поддержаны УрО РАН (проект 15-12-5-31): Биоразнообразие, устойчивость и трансформация лесных экосистем Южного Урала под влиянием природных и антропогенных факторов.

Библиографический список

1. Дэви, А. Планирование национальной системы охраняемых природных территорий / А. Дэви. – М.: МСОП, 2002. – 60 с.

2. Степаницкий, В.Б. Сборник руководящих материалов по заповедному делу / В.Б. Степаницкий. – 3-е изд., доп. и перераб. – М.: Изд-во Центра охраны дикой природы, 2000. – 703 с.

3. Губко, Г.В. Модели и механизмы управления особо охраняемыми природными территориями / Г.В. Губко. – Миасс: Геотур, 2002. – 88 с.

4. Губко, Г.В. Модели и механизмы управления виртуальными организационными системами / Г.В. Губко // Управление большими системами. Сборник трудов. Вып. 19. – М.: ИПУ, 2007. – С. 154–173.

5. Губко, Г.В. Организационные модели и механизмы управления: эколого-просветительская деятельность Ильменского государственного заповедника / Г.В. Губко. – Миасс: ИГЗ УрО РАН, 2009. – 126 с.

6. Хоккингс, М. Оценка эффективности: схема оценки менеджмента охраняемых природных территорий. Руководство по охраняемым территориям / М. Хоккингс. Вып. 6 // Серия «Лучший опыт». – Международный союз охраны природы, 2000. – 75 с.

7. Стишов, М.С. Методика оценки природоохранной эффективности особо охраняемых природных территорий и их региональных систем / М.С. Стишов. – М.: WWF России, 2012. – 284 с.

8. Кадастровые сведения о федеральном государственном бюджетном природоохранном учреждении науки Ильменском государственном заповеднике им. В.И. Ленина Уральского отделения Российской академии наук (за период 2009–2012 гг.). – Миасс, 2014. – 146 с.

К содержанию

УДК 581.526.3. (045)

ФИТОРАЗНООБРАЗИЕ РАСТИТЕЛЬНОГО ПОКРОВА ПЕРЕУВЛАЖНЕННЫХ МЕСТООБИТАНИЙ В ИЛЬМЕНСКОМ ГОСУДАРСТВЕННОМ ЗАПОВЕДНИКЕ

Н.Б. Куянцева

На примере формальных критериев показано изменение флористического состава сообществ в ходе сукцессий прибрежно-водной растительности на Южном Урале. Характеристику бета-разнообразия фитоценозов, участвующих в формировании прибрежно-сплавинных образований, предложено использовать для определения относительной скорости процессов заболачивания водоемов.

Ключевые слова: ветланды, флористическое разнообразие, гидросерии.

В связи с активно происходящими процессами деградации и трансформации естественного растительного покрова многократно возрастает роль ООПТ, в задачи которых входит длительная инвентаризация биологического разнообразия, организация наблюдений за природными экосистемами и их охрана. Познание закономерностей формирования и динамики флористического состава определенной совокупности растительных сообществ (фитомониторинг) является компонентом общего биологического мониторинга, позволяющего оценивать и оптимизировать влияние человека на окружающую среду [1, 2].

В качестве модельного объекта для подобных исследований предлагается использовать экотонные местообитания, характеризующиеся повышенными значениями биологического разнообразия [3]. Например, прибрежно-сплавинные образования, или ветланды, которые представляют переходные пространства в системе «вода – суша». Им присуще обильное застойное или слабопроточное увлажнение верхних горизонтов почвогрунтов; специфическая растительность, приспособленная к условиям избытка влаги и недостатка кислорода; процесс торфонакопления.

Целью данной работы явилась оценка фиторазнообразия сообществ прибрежно-водных, или переувлажненых (ветланды), местообитаний, участвующих в заболачивании озер Ильменского заповедника (ИГЗ).

Материал и методы

Изученные водоемы располагаются в двух ландшафтах: южнотаежном низкогорном (оз. Большой Ишкуль) и южнотаежном предгорном (озера Большое и Малое Миассово, Большой Таткуль, Аргаяш, Ильменское); имеют тектоническое происхождение и параболоидную форму котловин [4].

Для них характерно быстрое нарастание глубины по направлению к центру озера, и уменьшение площади мелководной литорали, благоприятной для развития прибрежно-водных фитоценозов.

Нижняя граница ветландов определяется по глубине проникновения в водоем воздушно-водных растений (гелофитов) при средненизком уровне воды в летнюю межень (2–2,5 м). Верхняя граница проводится по эвтрофным болотам, формируемым на поверхности отвердевших сплавин. Ее индикатором являются фитоценозы, в которых не менее 50 % состава доминантов произрастают на мелководьях и на заболоченных местообитаниях. В ходе исследований проанализированы флористические списки, составленные на основе геоботанических описаний гигрофильных группировок, полученных методом экологического профилирования.

Для оценки флористического разнообразия использованы формальные критерии [5].

Гамма-разнообразие – в объеме ценофлор [6] классов формаций и формаций – выявлялась вся ценофлора сосудистых растений (ЦФ) и ее фракции, формируемые травянистыми, кустарниковыми и древесными видами.

Бета-разнообразие – разнообразие сообществ – учитывалось число синтаксонов по классам формаций, изменение числа синтаксонов в градиенте трофности исследованных водоемов. Для оценки данного критерия разработана классификация растительности прибрежно-водных местообитаний в соответствии с методикой, используемой при доминантно-эдификаторном подходе [7], позволяющем ранжировать гигрофильные сообщества, четко отражая их зональное распределение при возрастании глубины. Классы формаций, представляют собой одновременно и эколого-фитоценотические, и эколого-динамические, и эколого-генетические ряды смен растительности, а также являются одним из классических примеров эндоэкогенетических сукцессий. В связи с тем, что прибрежные фитоценозы чаще всего полидоминантны и образуют сообщества с размытой экологической и ценотической границей, оценка принадлежности группировки к тому или иному синтаксону производилась на основании анализа характерного ядра сопряженных видов, в понимании Г.И. Дохман [8]. Данный подход позволяет сочетать варьирование флористического состава прибрежно-водной и стабильность собственно водной растительности, а также учитывать совпадение доминантной и диагностической роли видов гигрофильного флористического комплекса. В случае эвритопности вида-доминанта, формации с его участием были отнесены к разным типам растительности [9].

Альфа-разнообразие – число видов в одном описании на площадке 100 $м^2$ – определялось среднее число видов в сообществах для классов формаций и пределы варьирования показателя. Предложены следующие размерности данного критерия [10]: а) аналитическое альфа-разнообразие

(α_1) – число видов в конкретном сообществе; б) абсолютное синтетическое альфа-разнообразие (α_2) – среднее число видов в синтаксоне; в) относительное синтетическое альфа-разнообразие (α_3):

$$\alpha_3 = (\alpha_{1max} - \alpha_{1min}) / \alpha_2.$$

Показано, что рассматриваемый параметр может отражать меру гомотонности синтаксона (сходство входящих сообществ), и степень классифицируемости растительности.

Обсуждение результатов

Прибрежно-водные сообщества являются маловидовыми, что связано, по мнению В.И. Василевича [11], с особенностями их биологии: многие водные растения, являясь длиннокорневищными, формируют клоны. Они способны распространяться и господствовать в течение длительного промежутка времени на занятой территории. Анализ данных (табл. 1) показал, что разные по экологии фитоценозы мало отличаются по видовому богатству (альфа-разнообразию), которое варьирует от 7 до 13 видов.

Таблица 1

Основные показатели флористического разнообразия
классов формаций прибрежно-водной растительности ИГЗ

Критерии оценок	Тип растительности			
	Водная	Болотная		
	Класс формаций			
	Гелофитный, или надводный	Травяной	Кустарниковый	Древесный
Среднее проективное покрытие для синтаксона, %	70	80	85	65
альфа-разнообразие α_2 Диапазон варьирования α_3	 7 2 – 12 1,43	 9 3 – 18 1,6	 13 4 – 24 1,54	 11 9 – 17 0,72
бета-разнообразие на уровне формаций на уровне групп ассоциаций	 11 23	 4 11	 1 3	 1 3
гамма-разнообразие Общее Травянистые – число видов (% от общего числа) Кустарниковые Древесные	 52 51 (98) 1 0	 69 65 (94) 3 1	 68 56 (82) 9 3	 41 37 (88) 1 3

Максимальное число растений выявлено в сообществах, где эдификаторный ярус представлен кустарниками. Для этих же фитоценозов установлены и наибольшие значения среднего проективного покрытия (ПП) нижних ярусов. Наличие в сообществе высокого ПП трав позволяет сохранять ему большее количество видов в своем составе. Черноольховые леса являются климаксовой стадией изученных гидросерий. Данная формация (табл. 2) встречена только на эвтрофных водоемах заповедника. Уменьшение числа видов и ПП в них связано с особенностями микрорельефа, формируемого кочками, грядами и значительными по площади межгрядовыми обводненными мочажинами.

Наибольшие значения бета-разнообразия на уровне формаций и групп ассоциаций получены для водной растительности (гелофитный класс формаций), с максимальным долевым участием представителей травянистой жизненной формы в структуре ЦФ. Переход к синтаксонам болотного типа сопровождается нивелированием экологических условий местообитаний, и соответственно, уменьшением бета-разнообразия. Сравнение числа сообществ в градиенте трофности (табл. 2) выявило единообразие высших единиц классификации и незначительное увеличение числа формаций, встреченных на эвтрофных озерах. При этом долевое участие фитоценозов водной и болотной растительности для каждого типа местообитаний различно. На мезотрофных озерах зарегистрировано 84,6 % водных и 15,4 % болотных формации, на эвтрофных – 57 % и 43 %, соответственно. Следовательно, оценка бета-разнообразия сообществ, участвующих в формировании прибрежно-сплавинных образований, может отражать направленность процессов заболачивания, как для отдельного водоема, так и для территории в целом.

Таблица 2

Бета-разнообразие прибрежно-водных растительных сообществ на озерах разной степени трофности

Синтаксоны	Мезотрофные (Б. Миассово, М. Миассово, Б. Ишкуль)	Эвтрофные (Б.Таткуль, Аргаяш, Ильменское)
Тип растительности – Водная Класс формаций - Гелофитный, или надводный Формации		
1. Тростниковая (Phragmiteta australis)	+	-
2. Узколистнорогозовая (Typheta angustifoliae)	+	+
3. Широколистнорогозовая (Typheta latifoliae)	+	+
4. Камышовая (Scirpeta lacustris)	+	+
5. Тростянковая (Scolochloeta festucaceae)	+	+
6. Большеманниковая (Glycerieta maximae)	+	-

Окончание табл. 2

Синтаксоны	Мезотрофные (Б. Миассово, М. Миассово, Б. Ишкуль)	Эвтрофные (Б.Таткуль, Аргаяш, Ильменское)
7. Незамеченновейниковая (Calamagrosteta neglectae)	+	+
8. Топянохвощевая (Equiseteta fluviatilis)	+	-
9. Прямоколосоосоковая (Cariceta atherodis)	+	+
10. Вздутоносиковоосоковая (Cariceta rhynchophysae)	+	+
11. Вздутоосоковая (Cariceta rostratae)	+	+
Тип растительности – Болотная		
Класс формаций – Травяной		
Формации		
1. Тростниковая (Phragmiteta australis) – гигрофильная	+	+
2. Хвощевая (Equiseteta fluviatilis) – гигрофильная	-	+
3. Вздутоосоковая (Cariceta rostratae) – гигрофильная	-	+
4. Телиптерисовая (Thelypteriseta palustris)	-	+
Класс формаций – Кустарниковый		
Формация Ивовая (Saliceta spp)	+	+
Класс формаций – Древесный		
Формация Черноольховая (Alneta glutinosae)	-	+
Число синтаксонов		
Типов растительности	2	2
Классов формаций	4	4
Формаций	13	14

Заключение

Таким образом, установлено, что в ходе сукцессий прибрежно-водной растительности при движении к климаксовому состоянию уменьшается значение α_3, бета-разнообразия и гамма-разнообразия (в связи с усреднением экологических факторов), а дискретность и устойчивость сообществ возрастает. Характеристика бета-разнообразия фитоценозов, участвующих в формировании прибрежно-сплавинных образований, может определять относительную скорость процессов заболачивания водоемов.

Библиографический список

1. Горчаковский, П.Л. Антропогенные изменения растительности: мониторинг, оценка, прогнозирование / П.Л. Горчаковский // Экология. – 1984. – № 5. – С. 3–16.

2. Горчаковский, П.Л., Сравнительная оценка флористического разнообразия особо охраняемых природных территорий / П.Л. Горчаковский, А.А. Демченко // Экология. – 2002. – № 6. – С. 403–411.

3. Горчаковский, П.Л. Вторая международная конференция по переувлажненным территориям / П.Л. Горчаковский, Д.В. Дубына // Экология. – 1985. – № 1. – С. 93–95.

4. Андреева, М.А. Озера Среднего и Южного Урала / М.А. Андреева. – Челябинск: Юж.-Урал. кн. изд-во, 1973. – 269 с.

5. Мартыненко, В.Б. О формальных и неформальных оценках флористического разнообразия (на примере сосняков Южного Урала) / В.Б. Мартыненко, Б.М. Миркин // Экология. – 2003. – № 5. – С. 336–340.

6. Юрцев, Б.А. Мониторинг биоразнообразия на уровне локальных флор / Б.А. Юрцев // Бот. журн. – 1997. – Т. 82. – № 6. – С. 60–70.

7. Папченков, В.Г. Растительный покров водоемов и водотоков Среднего Поволжья / В.Г. Папченков. – Ярославль, 2001. – 213 с.

8. Дохман, Г.И. О системе диагностических признаков единиц растительности / Г.И. Дохман // Бот. журн. – 1960. – Т. 45. – № 5. – С. 640–644.

9. Свириденко, Б.Ф. Флора и растительность водоемов Северного Казахстана / Б.Ф. Свириденко. – Омск: ОмГПУ, 2000. – 196 с.

10. Мартыненко, В.Б. Место метода Браун-Бланке в изучении биологического разнообразия растений / В.Б. Мартыненко, Б.М. Миркин, О.Ю. Жигунов // Сибирский экологич. журн. – 2007. – Т. 14. – № 1. – С. 111–118.

11. Василевич, В.И. Доминанты в растительном покрове / В.И. Василевич // Ботан. журн. – 1991. – Т. 76. – № 12. – С. 1674–1681.

12. Катенин, Е.А. Особенности классификации растительных сообществ тундровой зоны / Е.А. Катенин // Пятое всесоюз. совещ. по классификации растительности. – Новосибирск, 1977. – С. 34–38.

К содержанию

УДК 53

УРОВНИ ФИЗИЧЕСКОЙ РЕАЛЬНОСТИ В СТРУКТУРЕ НООСФЕРЫ

С.Н. Кравченко

Приведены результаты изучения структуры ноосферы. Использовались современные представления об уровнях физической реальности, возникающих в результате введения в квантовой механике теории запутанных состояний и теории декогеренции не в категориях частиц, а в категориях систем и подсистем, содержащих любое число частиц.

Ключевые слова: ноосфера, квантовая нелокальность, система, уровни физической реальности.

В работе [1] была рассмотрена концепция множественности уровней физической реальности исходя из выводов современных физических теорий: теории суперструн (ТСС), квантовой нелокальности (КН) и теории торсионных полей (ТТП).

В первой (ТСС) уровни физической реальности строятся, начиная с самих суперструн и далее ансамбли струн, управляемые квантовой механикой, создают более крупные частицы – атомы, молекулы – и в конечном итоге вещество, материю, заполняя всё мироздание. При этом на низких уровнях строится хорошо известная нам *плотная* материя, состоящая из тяжёлых элементарных частиц, атомов и молекул. На более высоких уровнях строится *тонкая* материя, состоящая из известных или ещё неизвестных нам лёгких элементарных частиц низких энергий.

Во второй (КН) уровни физической реальности строятся исходя из фундаментального свойства квантовой механики – нелокальности квантовых состояний. При этом «теория запутанных состояний и теория декогеренции формулируется не в категориях частиц, а в категориях систем и подсистем, содержащих любое число частиц. Нелокальные связи возникают между любыми взаимодействующими объектами, а не только между микрочастицами» [2]. Это очень важный тезис, т.к. он приводит нас к признанию того, что в мироздании всё подчинено квантовой нелокальности и представлено в виде гигантской многоуровневой голограммы. И на каждом уровне расположен свой мир, имеющий представительства сразу во всех остальных мирах. В этой работе представлена также схема уровней реальности в виде энергетического спектра, каждая из полос которого соответствует определённому плану существования в Мироздании.

В теории физического вакуума (ТФВ) и торсионных полей (ТТП) [3, 4] из первичного вакуума рождается *тонкоматериальный* мир, представлен-

ный первичными торсионными полями. А из физического вакуума рождается грубоматериальный мир, представленный вторичными торсионными полями. Как и в предыдущем случае, мир был представлен авторами в виде системы состоящей из семи уровней реальности.

В отмеченных выше работах используются относительно новые термины *тонкая материя, тонкоматериальный мир.* Отметим, что термин *тонкая* впервые был введён ещё Эйнштейном для описания энергий, напрямую не измеряемых наукой. А современная теоретическая физика и экспериментальная астрофизика нам говорят, что проявленной материи они наблюдают примерно 4 %, 70 % относят к так называемой *тёмной* энергии и остальное – *тёмной* материи. Причём сам термин *тёмная* говорит об огромной проблеме, возникшей перед учёными в изучении и моделировании мироздания. Можно предположить, что изучение *тонких* и *тёмных* материй и энергий приведёт к их сближению и новому уровню понимания строения мироздания.

Что касается человека, то имеются предпосылки изучения его многоуровневого строения из других областей знания: философии, эзотерики, ритмологии, психологии, медицины. Используя имеющиеся данные, в работе [1] нами сделана первая попытка оценить соотношение плотности плотной и тонкой материи. Получена величина порядка 10^9. Что говорит об объективной трудности экспериментального исследования тонкоматериального мира.

Вернёмся к теории квантовой нелокальности. Нелокальные связи возникают между любыми взаимодействующими микро и макрообъектами. И *человек*, как и любая другая квантово механическая система, взаимодействует как с себе подобными в плотном мире, так и в тонкоматериальном мире со всеми компонентами на всех возможный уровнях существования системы.

Т.е. человек не исключение и имеет представительство во всех мирах, начиная с самого плотного, материального. На более высоких, *тонких* уровнях человек представлен той частью, которая называется Душой и Духом. И на каждом уровне реальности он наделён Сознанием, соответствующем своему уровню. Отсюда так много в философии и психологии разных терминов относительно сознания: *сознание, подсознание, надсознание, сверхсознание* и др., но без объяснения их местоположения.

Возникает закономерный вопрос: так, где же обитает сам человек? Ответ фактически уже дан выше: в плотном теле – среди подобных себе дискретных сущностей, а его тонкие тела находятся на остальных уровнях реальности и квантово механически связаны между собой в единую систему.

Если перейти теперь к таким категориям человека как разум, сознание, то их локализацию мы связываем с мозгом человека. Как известно мозг человека состоит почти из ста миллиардов высокоорганизованных клеток –

нейронов. Они, в свою очередь, связаны друг с другом синаптическими связями, которые исчисляются по некоторым данным до 10 тысяч на каждый нейрон. Процессы мышления, запоминания и воспоминания, присущие разуму человека и обуславливающие его сознание, происходят в этой гигантской нейронной сети, и ими сегодня основательно занимается когнитивная наука.

Работе мозга посвящена монография известного физика Роджера Пенроуза [5], а поиск науки о сознании делается в его следующей работе [6]. И уже совместно с анастезиологом Стюартом Хамероффом они стали авторами квантовой теории сознания [7, 8]. В ней за процесс обработки, хранения информации и принятия решения отвечают уже не нейроны мозга, а некоторые белковые квантовые микротрубочки давно известные внутри нейронов. Они же являются носителями сознания. Авторы приходят к заключению, что человеческий мозг это квантовый компьютер, наше сознание – своего рода его программное обеспечение, а душа – информация, накопленная на квантовом уровне. Несмотря на смелость авторов новой теории, такой подход к описанию души и сознания в значительной мере остаётся механистическим. В действительности реальность намного тоньше и сложнее.

Изложенное выше делает возможным на современном уровне обосновать строение Ноосферы. Понятие «Ноосфера» – как Сфера Разума планеты Земля ещё в 20 гг. прошлого века ввели в научный обиход В.И. Вернадский и французские учёные Э. Ле Руа и Тейяр де Шарден. Изначально предполагалось, что ноосфера возникает как новый пласт развития биосферы: «Биосфера XX столетия превращается в ноосферу, создаваемую прежде всего ростом науки, научного понимания и основанного на ней социального труда человечества» [9]. И многие последователи, так называемого ноосферизма или ноосферной цивилизации, продолжают рассматривать социальные, цивилизационные аспекты ноосферы.

Однако, как было показано выше, квантовая механика и новое направление в науке – нанобиология, дают современное понимание строения и функционирования мозга человека. А в соответствии с квантовой нелокальностью объединение 7 миллиардов жителей нашей планеты создаёт единую квантово механическую систему. Эта система в части интеграции человеческих разумов и сознаний как раз и представляет собой Ноосферу – Сферу Разума планеты Земля. И можно предположить, что та *схема уровней реальности в виде энергетического спектра из семи уровней как раз и составят структуру ноосферы.* А как было показано в [1] сами уровни из-за сложности данной квантово механической системы ещё могут расщепляться на подуровни. Часть этих уровней присуща самой Земле, а часть Космосу. Сфероидальное строение будет иметь такую последовательность: Геосфера – Биосфера – Ноосфера – Космосфера [10]. На самом низком

уровне ноосферы протекает проявленная жизнь, на более высоких уровнях – непроявленная. Соответственно сознание локализовано в биологическом мозге человека, а все остальные виды сознания (подсознание, сверхсознание и др.) – в ноосфере. Там же находятся и *коллективный разум, и коллективное сознание.*

Библиографический список

1. Кравченко, С.Н. О множественности уровней реальности / С.Н. Кравченко // Тезисы докладов Международной школы-семинара «Физика в системе высшего и среднего образования России». – М.: 2012. – С. 124–126.

2. Заречный, М. Квантово-мистическая картина мира. Структура реальности и путь человека / М. Заречный. – СПб.: ИГ «Весь», 2007.

3. Шипов, Г.И. Теория физического вакуума в популярном изложении / Г.И. Шипов. – М.: «Кириллица-1», 2002.

4. Акимов, А.Е. Облик физики и технологий в начале XXI века / А.Е. Акимов. – 2-е изд., испр. и доп. – М.: Шарк,1999.

5. Пенроуз, Р. Новый ум короля: О компьютерах, мышлении и законах физики / Р. Пенроуз; общ. ред. В.О. Малышенко; пер. с англ. – 2-е изд., испр. – М.: Едиториал УРСС, 2015. – 400 с.

6. Пенроуз, Р. Тени разума: в поисках науки о сознании / Р. Пенроуз. – М.-Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2005. – 688 с.

7. Рыбак, А. Могут ли жизнь и сознание быть связанными с фундаментальной квантовой природой Вселенной? / А. Рыбак. – URL: http://www.logoslovo.ru/forum/all_1/topic_1356_3/.

8. Квантовая теория сознания: Стюарт Хамерофф и Роджер Пенроуз. Наконец-то найдено место, где у людей находится душа. – URL: http://www.from-ua.com/articles/255549-nakonec-to-naideno-mesto-gde-u-lyudei-nahoditsya-dusha.html.

9. Вернадский, В.И. Биосфера и Ноосфера / В.И. Вернадский. – М.: Рольф, 2002. – 576 с.

10. Дерябин, Н.И. Квантовая психология или как стать Богом / Н.И. Дерябин. – М.: Амрита-Русь, 2008. – 320 с.

К содержанию

УДК 62

ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РОТОРНЫХ ДИСПЕРГАТОРОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ ШОКОЛАДНЫХ ПРОДУКТОВ

Б.Г. Валиев, С.Н. Кравченко, В.М. Лопатин, Л.Н. Бережко

Описаны технологические особенности производства шоколада и приведены результаты использования роторного диспергатора в процессе вымешивания шоколадной глазури. Эффективность работы диспергатора подтверждена результатами микроскопического исследования опытных проб продукции.

Ключевые слова: шоколад, конширование, роторный диспергатор, кавитационное диспергирование.

История познания шоколада как вкусного и полезного продукта питания насчитывает примерно 3000 лет, из которых два последних столетия относятся к периоду массового распространения шоколадных продуктов во всем мире. Широкому распространению шоколада в прошлом веке способствовало множество изобретений в части технологии и рецептуры новых шоколадных продуктов, а также последовательное развитие машинных технологий переработки сырья и организация промышленного производства продукции, содержащей в своем составе масло и порошок какао-бобов [1].

Современная фабрика по производству шоколада представляет собой частично или полностью автоматизированную линию с электронным управлением, которое позволяет поддерживать заданные технологические параметры на разных этапах производства и гарантирует выпуск высококачественной шоколадной продукции. Основными исходными продуктами для производства шоколада являются, как правило, какао-порошок, какао-масло и сахар. Смесь исходных продуктов дополняется различными полезными и ароматизирующими веществами, а затем подвергается последовательной обработке на линии технологического оборудования. К числу обязательных технологических операций переработки относятся предварительное измельчение какао-порошка и сахара, расплавление и получение смеси какао-масла (или его заменителя) с сахаром и порошком какао, интенсивное вымешивание шоколадной массы при повышенной температуре, формование готовых шоколадных изделий.

Одной из наиболее трудоемких и ответственных операций является долговременное вымешивание шоколадной массы, которое называется конширование. Операция конширования выполняется в подогреваемой емкости и сочетает механическое воздействие с термической обработкой продукта. При изготовлении обыкновенного шоколада конширование мо-

жет продолжаться от 3 до 5 часов при температуре 40–45 °С, а при изготовлении шоколада десертных сортов – до 72 часов при температуре 60–70 °С. В результате конширования повышается гомогенность продукта и степень дисперсности компонентов, входящих в состав шоколадной смеси. Конширование обеспечивает получение однородной мелкодисперсной структуры определенной вязкости с равномерным распределением твердых частиц в жидкой среде. В результате термомеханической обработки шоколад приобретает изысканный вкус, цвет и аромат, а также специфическое свойство «таяния» во рту.

В производстве шоколада одной из основных проблем является длительность технологических операций и, в первую очередь, операции конширования. Высокая длительность процесса конширования вполне оправдана, поскольку любые операции измельчения твердых тел требуют значительных затрат энергии и времени. Длительное вымешивание шоколадной массы приводит к повышенным трудовым и энергетическим затратам, повышает стоимость популярного и полезного продукта, занижает долю десертного шоколада на рынке шоколадных продуктов.

Между тем существуют способы измельчения твердых частиц, основанные на других физических принципах, которые обеспечивают повышенную эффективность процесса измельчения. К устройствам, основанным на других физических принципах, относятся аппараты роторного типа, в которых в дополнение к механическому воздействию создаются условия для возникновения кавитационных явлений в обрабатываемой среде. К настоящему времени аппараты роторного типа хорошо известны как устройства для ускорения химико-технологических процессов в различных отраслях промышленности [2]. В пищевой промышленности также имеется опыт применения роторных кавитационных аппаратов [3], но достигнутые при этом результаты недостаточны для распространения кавитационной технологии на другие продукты питания, в частности, на шоколадные продукты.

Цель настоящей работы состоит в освоении технологии и получении опыта использования роторного аппарата в производстве шоколадной глазури. Шоколадная глазурь является одним из основных шоколадных продуктов, который широко используется для покрытия разнообразных кондитерских изделий: конфет, вафель, драже, пастилы, зефира, а также для шоколадной отделки тортов, бисквитов и пирожных. Проблемы производства шоколадной глазури, как и других шоколадных продуктов, связаны с завышенной трудоемкостью и продолжительностью процесса приготовления. Для сокращения длительности технологический процесс приготовления глазури постоянно совершенствуется путем разработки и внедрения более эффективного оборудования. Использование роторных кавитационных аппаратов также преследует цель совершенствования технологической линии приготовления глазури.

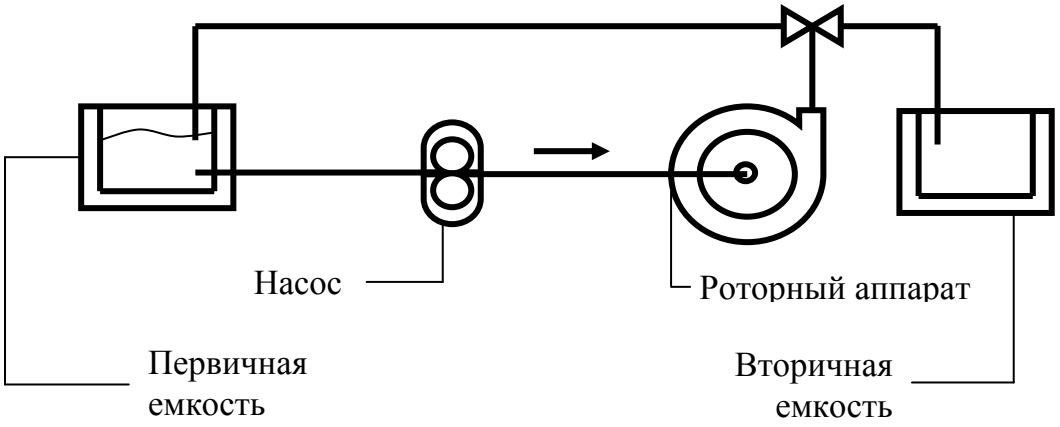


Рис. 1. Схема подключения роторного аппарата к емкости для вымешивания шоколадной глазури

Темная шоколадная глазурь представляет собой мелкодисперсную смесь частиц какао-порошка и сахара-песка в дисперсной среде, состоящей из лауринового жира, лицитина, эмульгатора и ванилина, доли которых в смеси поддерживаются в определенном рецептурном соотношении. Приготовление смеси обычно начинается с предварительного измельчения частиц какао и сахара, которое выполняется, например, с помощью пятивалковой мельницы. Измельченная смесь порошков какао и сахара собирается в первичной емкости и заливается маслом с необходимыми рецептурными добавками, полученная смесь прогревается до температуры 47–48 °С и находится в условиях постоянного перемешивания.

Роторный аппарат, который был специально разработан для приготовления шоколадной глазури, включается в производственную линию в соответствии со схемой, представленной на рис. 1. Выбранная схема позволяет работать в режиме циркулирования или возврата смеси в первичную емкость, а также в режиме однократного прохождения со сбором готового продукта во вторичной емкости.

Внешний вид роторного аппарата и его рабочих элементов показан на рис. 2. Аппарат построен по принципу гидродинамической сирены, по оси которой расположены неподвижный статор и вращающийся ротор. Рабочая камера аппарата окружена водяной рубашкой, необходимой для поддержания температуры обработки шоколадной смеси. При вращении ротора вследствие периодического совмещения каналов ротора и статора в обрабатываемой среде возникают пульсации давления, которые являются причиной возникновения импульсной акустической кавитации. Импульсная кавитация в дополнение к механическому воздействию приводит к измельчению частиц, попадающих в кавитационную зону, и повышению степени дисперсности смеси.

Рис. 2. Роторный аппарат для обработки
шоколадной глазури и его рабочие элементы

Методика испытаний роторного аппарата в составе линии производства шоколадной глазури заключалась в обработке опытных партий шоколадной смеси, подготовленной по стандартной рецептуре для вымешивания. Вес опытных партий составлял от 100 до 500 кг. Перед началом обработки вся аппаратная часть прогревалась до температуры 47–48 °С, затем последовательно включались насос, подающий смесь на обработку, и роторный аппарат. В процессе обработки контролировались величина тока электродвигателя, приводящего в действие роторный аппарат, температура и скорость потока глазури на входе и выходе аппарата, количество обработанной массы, время и другие параметры. Перед началом и по окончании процесса брались пробы продукта для определения вкусовых показателей и проведения микроструктурных исследований.

Контроль параметров процесса при обработке опытных партий шоколадной массы позволил получить некоторые результаты, характеризующие особенности использования роторного аппарата.

1. Пробные пуски доказали возможность включения роторного аппарата в линию приготовления шоколадной глазури, а также возможность ускоренной обработки шоколадной смеси с понижением исходного уровня дисперсности.

2. На начальных этапах испытаний было определено, а впоследствии подтверждено, что для надежной и долговременной работы аппарата требуется использовать электродвигатель мощностью не менее некоторого номинального значения. При уменьшении мощности двигателя ниже номинального значения вырастает величина тока электродвигателя и возникает его перегрев, что является следствием высокой вязкости обрабатываемой среды. Полученное на практике номинальное значение мощности составило 10 кВт и в дальнейшем использовалось для определения экономических показателей процесса.

3. Для надежной работы роторного аппарата необходимо согласовывать производительность аппарата с производительностью насоса, подающего смесь в аппарат. При недостаточной производительности насоса снижается напор жидкости, необходимый для возникновения режима кавитации, возникает передержка и перегрев смеси в рабочей камере аппарата. При избыточной производительности насоса, напротив, образуется избыток жидкости, вызывающий дополнительную нагрузку на аппаратуру.

Образцы шоколадной глазури, пропущенной через роторный аппарат, подвергались микроскопическому исследованию с целью определения состава и степени дисперсности смеси. Методика исследования заключалась в просвечивании тонкослойной пробы на оптическом микроскопе с регистрацией микроскопического изображения на цифровую камеру. Микрофотографии взятых проб, представленные на рис. 3, отражают состав диспергированной смеси и размер частиц, входящих в состав смеси. Обработка результатов микроскопических исследований позволила сделать следующие выводы.

Проба № 1	Проба № 2	Проба № 3
Исходный состав смеси	Смесь, пропущенная через штатный гомогенизатор	Смесь, пропущенная через роторный аппарат

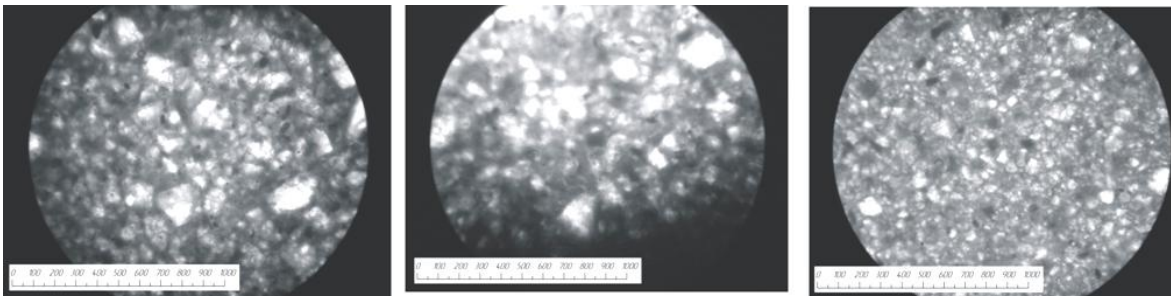


Рис. 3. Микрофотографии шоколадной глазури

1. В составе продукта на начальной и конечной стадии процесса во всех пробах хорошо различимы темные частицы – какао-порошок и светлые частицы – сахар-песок. Этот факт подтверждает, что шоколадная глазурь является дисперсной системой, в которой дисперсная фаза состоит из двух компонентов – частиц какао и сахара. При этом количество и размер частиц сахара на микрофотографиях превосходит количество и размер частиц какао, что является следствием рецептурного соотношения компонентов и их дисперсного состава в исходной смеси. Отсюда следует вывод о том,

что роторный аппарат в составе линии обработки шоколадной глазури в большей степени должен быть ориентирован на переработку сахарного песка с учетом размеров, концентрации и твердости его частиц в обрабатываемой смеси.

2. В исходном продукте (проба № 1) максимальный размер частиц сахара достигает 200 мкм, при этом размер частиц какао не превышает 100 мкм. Этот результат отражает особенность обработки сахарного песка и какао-порошка на предварительной стадии измельчения, которая выполнялась с помощью пятивалковой мельницы. Недостатком работы пятивалковой мельницы является получение значительной разности в размерах частиц какао и сахара, которая сохраняется при последующей обработке. В конечном итоге этот фактор затрудняет получение качественного однородного продукта. Для более эффективной обработки смеси на роторном аппарате предпочтительно готовить исходную смесь с близким уровнем дисперсности по всем входящим компонентам.

3. Обработка смеси с помощью штатного гомогенизатора (проба № 2), входящего в состав производственной линии, не вносит изменения в дисперсный состав смеси как по одной, так и по другой твердой компоненте. Полученный результат вполне ожидаемый, поскольку гомогенизатор предназначен в первую очередь для повышения однородности смеси.

4. В продукте, который однократно пропущен через роторный аппарат (проба № 3), хорошо различимо изменение дисперсного состава в сторону уменьшения размеров частиц сахара и частиц какао. В диспергированном продукте размеры частиц сахара находятся в интервале от 20 до 100 мкм, размеры частиц какао – в интервале от 20 до 50 мкм. С учетом того, что шоколадная глазурь является продуктом-полуфабрикатом, можно считать, что достигнутый уровень по дисперсности частиц какао является приемлемым. Повышенная же дисперсность сахара в готовом продукте отражает исходную дисперсность частиц сахара.

5. Изменяя режимы работы диспергатора, можно получить любую дисперсность глазури вплоть до 10 микрон, что соответствует качеству продукта «десертный», а это, в свою очередь, резко повышает экономическую эффективность производства.

6. Если характеризовать процесс скоростью уменьшения размеров частиц, то можно сделать вывод о том, что производительность обработки смеси на роторном аппарате в несколько раз выше производительности процесса термомеханического вымешивания. Высокая производительность и скорость обработки является отличительным преимуществом аппаратов роторного типа, которое позволяет принципиально решать задачу по снижению затрат на производство глазури. В перспективе эффективность аппаратов может быть повышена за счет использования новых конструктивных решений [4, 5].

В целом полученные результаты характеризуют роторный аппарат как перспективное устройство для формирования технологической линии приготовления шоколадной глазури, а выводы настоящей работы следует рассматривать как рекомендации для практического внедрения роторных аппаратов в производство шоколадных продуктов питания.

Библиографический список

1. Кузнецова, Л.С. Физико-химические основы переработки какао-бобов / Л.С. Кузнецова. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1981.

2. Промтов, М.А. Пульсационные аппараты роторного типа / М.А. Промтов. – М.: Машиностроение, 2001.

3. Аитова, Н.В. Разработка технологии плодоовощных нестерилизуемых паст закусочных острых с использованием кавитационного диспергирования: дис. … канд. техн. наук / Н.В. Аитова. – М., 2002.

4. Валиев Б.Г., Кравченко С.Н., Лопатин В.М., Печенкин Л.А. Двухконтурный роторный аппарат. Патент РФ №2382682 по заявке №2007123724/28 от 26.06.2007. Опубликовано 10.01.2009, бюл. № 1.

5. Валиев Б.Г., Кравченко С.Н., Лопатин В.М. Способ диспергирования жидкостей, их смесей и взвесей твердых тел в жидкостях. Патент РФ № 2344874 по заявке № 2007130530/15 от 9.08.2007. Опубликовано 27.01.2009, бюл. № 3.

К содержанию

УДК: 633:11 + 579:66

БИОГАЗ – ИСТОЧНИК АЛЬТЕРНАТИВНОЙ ЭНЕРГИИ

В.С. Петухов

Описан процесс образования биогаза. Приведена схема установки для получения биогаза в лабораторных условиях.

Ключевые слова: биогаз, метанобразующие бактерии, биологические отходы.

В условиях энергетического кризиса поиск альтернативных источников энергии приобретает большое значение. Биогаз возникает вследствие анаэробного разложения органического вещества метанобразующими бактериями из углекислого газа и водорода в анаэробных условиях, и представляет собой смесь газов, основным компонентом которого является метан [2].

Класс бактерий, образующих метан, представлен различными формами эубактерий: кокки (Methanococcus vannielii), палочки (Methanohacterium-formicicum), короткие палочки (Methanobrevibacter ruminantium, M. arboriphilicus), спириллы(Methanospirillum hungatei), пакеты кокков (Methanosarcina barkeri) или нити (Methanothrixsoehngenii) и даже формы, образующие пластины из клеток (Methanoplanus limicola). Существуют мезофильные и термофильные виды (Methanobacterium thermoautotrophicum, Methanothermusfervidus) [1].

Анализируя данные таблицы, можно отметить, что при наличии частного подсобного хозяйства, и тем более в крупных животноводческих комплексах, получение биогаза может решить такие проблемы как: обогрев помещений, газификация жилищ обслуживающего персонала и т.п.

Таблица

Расчетное выделение биологических отходов от различных животных

Животное	Выделение в сутки от 1 животного	
	Мочи, л	кала, кг
Корова	20	35
Молодняк КРС	6	12
Теленок	2	5
Свиноматка	10	12

Лидером по количеству биогазовых установок в Европе является Германия. При этом увеличение их количества не приводит к уменьшению их стоимости. В современных установках достигается большой уровень автоматизации, безопасности.

Биогаз является продуктом обмена веществ бактерий, образовывающийся вследствие разложения ими органического субстрата. Процесс разложения можно разделить на 4 этапа в каждом из которых участие принимают много разных групп бактерий:

1. На первом этапе аэробные бактерии перестраивают высокомолекулярные органические субстанции (белок, углеводы, жиры, целлюлозу) с помощью энзимов на низкомолекулярные соединения, такие как сахар, аминокислоты, жирные кислоты и воду. Энзимы, выделенные гидролизными бактериями, прикрепляются к внешней стенке бактерий (так называемые экзоферменты)и при этом расщепляют органические составляющие субстрата на малые водорастворимые молекулы. Полимеры (многомолекулярные образования) превращаются в одномеры (отдельные молекулы). Этот процесс, получивший название гидролиз, имеет медленное течение и зависит внеклеточных энзимов как например, амилазы, протеазы и липазы. На процесс влияет уровень pH (4,5–6) и время пребывания в резервуаре.

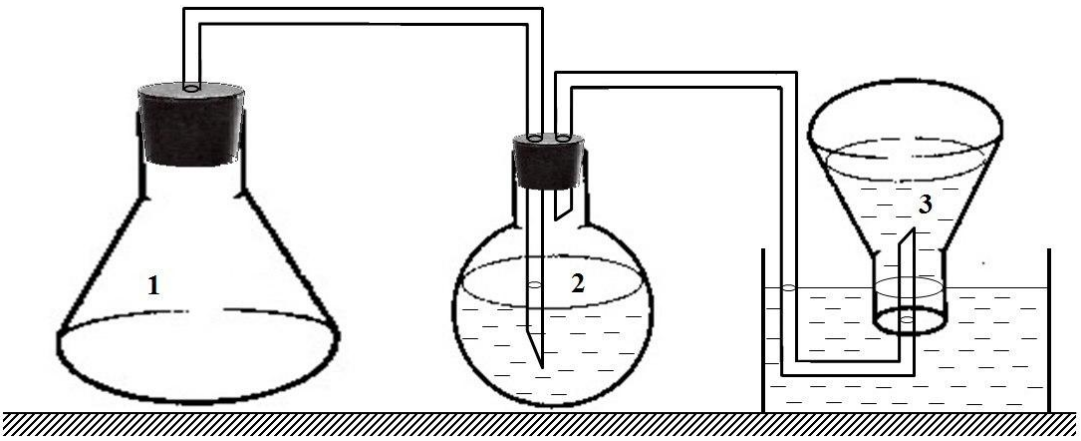
2. Далее расщеплением занимаются кислотообразующие бактерии. Отдельные молекулы проникают в клетки бактерий, где они продолжают разлагаться. В этом процесс частично принимают участие анаэробные бактерии, употребляющие остатки кислорода и образующие тем самым необходимые для метановых бактерий анаэробные условия. При уровне pH 6–7,5 вырабатываются в первую очередь нестойкие жирные кислоты (карбоновые кислоты – уксусная, муравьиная, масляная, пропионовая кислоты), низкомолекулярные алкоголи – этанол и газы – двуокись углерода, углерод, сероводород и аммиак. Этот этап называют фазой окисления (уровень pH понижается).

3. После этого кислотообразующие бактерии с органических кислот создают исходные продукты для образования метана, а именно: уксусной кислоты, двуокиси углерода и углерод. Такие бактерии, понижающие количество углерода, являются очень чувствительными к температуре.

4. На последнем этапе образуется метан, двуокись углерода и вода в объемных пределах как продукт жизнедеятельности метановых бактерий. Образование уксусной кислоты (то есть 3 этап расщепления) является фактором, определяющим скорость образования метана [1].

Для анализа процесса выделения биогаза нами была спроектирована установка, схема которой представлена на рис.

В биореакторе – 1 происходит сбраживание различных органических отходов и образование биогаза, который поступает в колбу с поглотителем углекислого газа – 2. В роли поглотителя может выступать водный раствор гидроксида кальция, который связывая CO_2, увеличивает объемную долю горючего газа в смеси. После процесса поглощения обогащенная смесь поступает в накопитель 3.



Лабораторная установка для получения биогаза

По объему вытесненной воды из накопителя можно судить о количестве образовавшегося газа, а зная время вытеснения, можно посчитать скорость выделения.

Таким образом, предложенная установка позволит провести анализ получения метана в лабораторных условиях для последующего применения в промышленных масштабах.

Библиографический список

1. Благутина, В.В. Биоресурсы / В.В. Благутина // Химия и жизнь. – 2007. – № 1. – С. 36–39.

2. Стребков, Д.С. Биогазовые установки для обработки отходов животноводства / Д.С. Стребков, А.А. Ковалев // Техника и оборудование для села. – 2006. – № 11. – С. 28–30.

К содержанию

ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ В г. МИАСС

УДК 553.43(470.5)

ТИПОХИМИЗМ СУЛЬФИДОВ КОЛЧЕДАННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ УРАЛА

В.В. Масленников[1,2], А.С. Целуйко[1], С.П. Масленникова[2], Н.П. Сафина[1,2]

В рудно-формационном ряду колчеданных месторождений Урала в халькопирите снижаются содержания Se, Co, Au, Ag при возрастании содержаний Pb, As и Sb. В средней части ряда халькопирит содержит больше всего Te и Bi. В сфалерите снижаются содержания Fe, Co и возрастают концентрации Au и Ag. Колломорфный пирит характеризуется аномально высокими содержаниями большинства микроэлементов при возрастании концентраций Au и Ag к концу ряда.

Ключевые слова: Урал, колчеданные месторождения, сульфиды, элементы-примеси, ЛА-ИСП-МС.

Выявление концентраций микроэлементов в сульфидах колчеданных месторождений – важный этап, предшествующий технологическим и геоэкологическим прогнозам. Благодаря международному сотрудничеству элементы-примеси в сульфидах определялись методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией (ЛА-ИСП-МС) с диаметром пучка 35 мкм по известной методике в Международном центре изучения рудных месторождений (CODES в Университете Тасмании) по оригинальной методике [1]. В последние годы этот метод успешно развивается в Институте минералогии УрО РАН при активном участии сотрудников Геологического факультета ЮУрГУ в г. Миассе. Задача исследований выявить типохимизм сульфидов колчеданных месторождений, принадлежащих к различным рудно-формационным типам. Основными объектами ЛА-ИСП-МС исследований служили гидротермальные трубы курильщиков колчеданных месторождений Урала, включающие в себя такие сульфиды как: халькопирит, сфалерит и пирит.

Различные рудно-формационные типы колчеданных месторождений Урала формировались на определенных субстратах. Атлантический тип локализуется в серпентинитах (Дергамыш). Кипрский тип залегает среди базальтов (Бурибай). Уральский тип в последнее время подразделяется на три подтипа (У-1, У-2 и У-3). Колчеданные залежи подтипа У-1 залегают на базальтах и перекрываются кислыми вулканитами (Юбилейное, Суль-

[1] Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Миасс.
[2] Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс.

тановское). Месторождения подтипа У-2 (Яман-Касы) приурочены к переслаиванию базальтов с кислыми вулканитами контрастной риолит-базальтовой формации. Месторождения типа У-3 (Узельга, Молодежное) ассоциируют не только с базальтами и кислыми вулканитами, но и с андезитами и андезибазальтами, образующими непрерывную риолит-дацит-андезибазальтовую формацию. Месторождения куроко типа (баймакского) формировались среди кислых вулканитов (Талганское, Александринское, Таш-Тау, Октябрьское, Валенторское). На Урале недавно выделен алтайский тип колчеданных месторождений (Сафьяновское), ассоциирующий не только с кислыми вулканитами, но и с углеродистыми алевропелитами.

Халькопирит пирит-халькопиритовых труб *Дергамышского* месторождения характеризуется высокими содержаниями как Se (429–517 ppm), так и Te (67–114 ppm), сопоставимыми с теми, которые установлены для современных черных курильщиков, формирующихся на серпентинитовом основании. Содержания этих элементов ниже в халькопирите халькопирит-кальцит-пиритовых труб и диффузоров: Se (76–268 ppm), так и Te (0,03–0,9 ppm). Положительная корреляция Se с Te не такая отчетливая, как для халькопирита современных черных курильщиков.

По максимальным содержаниям Se халькопирит пирит-халькопиритовых и пирит-сфалерит-халькопиритовых труб *Бурибайского* (2685 ppm), *Юбилейного* (до 780 ppm) и *Султановского* (до 688 ppm) месторождений лишь немного уступает типичным современным черным курильщикам, образующимся на базальтовом основании современных СОХ. У большинства проб халькопирита Султановского месторождения и некоторых проб Юбилейного месторождения отношение Se/Te ниже (0,6–29), чем в халькопирите современных черных курильщиков (14–8837). Это обусловлено присутствием микровключений редких теллуридов [2]. В халькопирите кальцит-тальк-сфалерит-пирит-халькопиритовых труб Юбилейного месторождения содержания Se (20–206 ppm) и Te (1–186 ppm). Халькопирит пирит-сфалеритовых труб Юбилейного месторождения показывает самые низкие содержания Se (1–10 ppm) и Te (0,01–0,1ppm), которые попадают в поле белых курильщиков или бесцветных диффузоров.

В халькопирите труб *Молодежного* и *Узельгинского* месторождений содержания Se (106–2153 ppm) такие же, как в халькопирите современных черных курильщиков. Позиция халькопирита в пирит-халькопиритовых и сфалерит-пиритовых трубах *Яман-Касинского, Октябрьского, Валенторского* месторождений по содержаниям Se и Te тяготеет к границе полей современных черных и серых курильщиков. Халькопирит труб Яман-Касинского месторождения, богатых сфалеритом и баритом содержит еще меньше Se (5–17 ppm), при высоких содержаниях Te (34–1613 ppm), за счет микровключений гессита [2].

В халькопирите труб месторождений *Таш-Тау и Александринского* содержания Se ниже, чем в трубах уральского типа месторождений. Скорее всего, трубы Александринского месторождения, богатые баритом и сфалеритом, являются аналогами современных серых курильщиков гидротермального поля Пакманус.

Для халькопирита пирит-халькопиритовых труб *Сафьяновского* месторождения, так же как и для халькопирита типичных черных курильщиков, ассоциирующих с базальтами и ультрамафитами, характерны значительные вариации содержаний Se (157–3139 ppm) и Te (1–220 ppm).

В целом, содержания Se в халькопирите курильщиков снижаются по мере нарастания в разрезе роли кислых вулканитов. В минералогическом ряду как современных, так и древних курильщиков содержания Se и Te в халькопирите, за редким исключением (Яман-Касы) убывают по мере уменьшения в них относительного количества халькопирита и нарастания количества сфалерита и пирита. Значительная часть определений средних содержаний Te в халькопирите изученных гидротермальных труб уральских колчеданных месторождений гораздо выше, чем в халькопирите современных черных курильщиков. Присутствие теллуридов и теллурсодержащих блеклых руд нивелирует положительную корреляцию Se и Te в современных и древних черных курильщиках.

В халькопирите *Дергамышского* месторождения при максимально высоких содержаниях Co (до 3295 ppm) установлены умеренные количества Sn (10–91 ppm), соответствующие пограничной зоне перекрытия полей современных черных курильщиков, ассоциирующих как с базальтами, так и с ультрамафитами. Содержания Co (0,01–2 до 41 ppm) в халькопирите *Бурибайского, Юбилейного и Султановского* месторождения ниже, чем в халькопирите современных черных курильщиков. В халькопирите пирит-сфалерит-халькопиритовых труб *Молодежного* месторождения содержания Co (0,01–1432 ppm) и Sn (5–5737 ppm) сильно варьируют и в среднем не отличаются от содержаний в халькопирите современных черных курильщиков. Содержания Sn и Co в халькопирите труб *Узельгинского* месторождения, богатых сфалеритом, кальцитом, тетраэдрит-теннатитом и баритом, попадают в поле фигуративных точек халькопирита современных серых и бесцветных курильщиков. В халькопирите пирит-сфалерит-халькопиритовых труб *Яман-Касинского* месторождения содержания Co сильно варьируют (28–981 ppm, реже до 0,5 %) при умеренных количествах Sn (4–48 реже до 166 ppm). Повышенные содержания Co связаны с микровключениями кобальтина, кобальтистых разновидностей лёллингита и фробергита. Гораздо более низкие содержания Co (0,01–10 ppm) и Sn (0,2–7 ppm) свойственны халькопириту труб золото-медно-цинково-колчеданных месторождений баймакского или куроко типов (*Валенторское, Октябрьское, Таш-Тау, Александринское)*. Халькопирит пирит-

халькопиритовых труб *Сафьяновского* месторождения обогащен Co (0,01–704 ppm) и Sn (75–886 ppm). Вероятно, часть Sn и Co представлена изоморфной примесью в халькопирите. Другая часть Co связана с микровключениями глаукодота. По максимальным содержаниям Co халькопирит этих труб приближается к халькопириту современных черных курильщиков. В пирит-сфалерит-халькопиритовых трубах содержания Sn в халькопирите достигают 389 ppm, при минимальных содержаниях Co (0,02–0,1 %). В этих трубах Sn присутствует в составе микровключений станнина.

На *Дергамышском* месторождении халькопирит пирит-изокубанит-халькопиритовых и сфалерит-халькопирит-изокубанитовых труб характеризуется не высокими содержаниями Pb (4–63 ppm) и Bi (4–16 ppm). Изокубанит и халькопирит с вростками изокубанита концентрируют эти элементы в значительных количествах: Pb (16–726 ppm) и Bi (1–1133 ppm). Халькопирит пирит-сфалерит-халькопиритовых труб *Бурибайского* месторождения, так же как и халькопирит современных черных курильщиков, характеризуется низкими содержаниями Pb (51–450 ppm) и Bi (0,1–4 до 13 ppm). На *Юбилейном* месторождении, содержания Pb в халькопирите всех труб попадают в интервал 5–60 ppm, при единичных значениях до 1453 ppm, связанных с редкими микровключениями галенита. Максимальными содержаниями Bi (до 57 ppm) за счет мелких редких микровключений теллуровисмутита характеризуется халькопирит пирит-халькопиритовых труб. Эти микровключения не обнаружены в халькопирите кальцит-тальк-пирит-сфалерит-халькопиритовых трубок, сопоставляемых с современными серыми курильщиками. Содержания Pb (400–4975 ppm) и Bi (78–563 ppm) гораздо выше в пирит-сфалерит-халькопиритовых трубках *Султановского* месторождения.

На *Молодежном* месторождении, повышенные содержания Pb (1–2 %) и Bi (1–643 ppm) в халькопирите пирит-сфалерит-халькопиритовых труб, связаны в основном с микровключениями висмутсодержащих алтаита и галенита, а также твердых растворов изоморфного ряда Pb-Bi-Te. В сфалерит-пирит-халькопиритовых трубах *Узельгинского* месторождения содержания Bi не превышают 15 ppm и связаны с микровключениями галенита. Еще меньше содержания Bi (< 0,07 ppm) и Pb (1–20, реже до 60–2230 ppm) в халькопирите кальцит-барит-тетраэдрит-теннантит-халькопиритовых и халькопирит-тетраэдрит-сфалеритовых трубах. Высокие концентрации и значительные колебания содержаний Pb (до 7682 ppm) и Bi (до 6067 ppm) в халькопирите пирит-халькопиритовых и барит-пирит-сфалерит-халькопиритовых труб *Яман-Касинского* месторождения связаны с микровключениями как алтаита, так и галенита и теллуровисмутита [2].

В барит-пирит-халькопирит-сфалеритовых трубах *Октябрьского* месторождения алтаит, галенит и теллуровисмутит встречаются лишь в сфале-

рите. Халькопирит почти полностью лишен акцессорных минералов. Этим обусловлены низкие содержания в нем Bi (1–42 ppm) и Pb (2–132 ppm). Еще более низкими содержаниями Pb (1–40 ppm, реже до 200–4000 ppm) и Bi (0,01–11 ppm) характеризуется халькопирит борнитсодержащих пирит-сфалерит-халькопиритовых и барит-халькопирит-сфалеритовых труб золото-медно-цинковоколчеданных месторождений *Таш-Тау и Александринского*. На *Сафьяновском* месторождении, содержания Bi и Pb в халькопирите убывают в ряду от пирит-халькопиритовых труб к барит-пирит-сфалеритовым.

Содержания Au в халькопирите пирит-халькопиритовых и пирит-сфалерит-халькопирит-изокубанитовых труб месторождения *Дергамыш* варьируют от 0,001 до 10,5 ppm. Содержания Au гораздо выше в трубах богатых халькопиритом (3,5–10,5 ppm, реже до 12–168 ppm), чем в халькопирит-кальцит-пиритовых диффузорах (0,001–0,06 ppm). Халькопирит пирит-халькопиритовых труб *Барибайского* месторождения содержит на порядок больше Au (0,4–2,9 ppm) и Ag (8–334 ppm), по сравнению с халькопиритом современных черных курильщиков, формирующихся на базальтовом основании СОХ. Сходные данные получены по халькопириту всех разновидностей гидротермальных труб *Юбилейного* месторождения. Еще более значительные вариации содержаний Au (0,1–115 ppm) и Ag (3–1147 ppm) определены в халькопирите труб *Султановского* месторождения.

Значительная часть содержаний Au и Ag в халькопирите труб пирит-сфалерит-халькопиритовых труб *Молодежного, Узельгинского* и *Яман-Касинского* месторождений гораздо выше, чем в халькопирите труб современных черных и серых курильщиков. Повышенные содержания этих элементов связаны с микровключениями сильванита (Яман-Касы) и самородного золота.

В халькопирите барит-кварц-сфалерит-халькопиритовых труб *Октябрьского* месторождения содержания Au (0,03–2,3 ppm) и Ag (1–65 ppm) гораздо ниже, чем в предыдущих примерах. Значительная часть золотин и теллуридов концентрируется в сфалерите и колломорфном пирите. В халькопирите труб *Таш-Тау, Александринского и Сафьяновского* месторождений содержится гораздо меньше Au (0,001–12 ppm) по сравнению с трубами месторождений уральского типа. Хотя в трубах всех этих месторождений присутствуют микровключения самородного золота, связанного со сфалеритом.

Таким образом, соотношения Ag/Au в халькопирите колчеданных месторождений во многих случаях выше, чем в микровключениях сильванита, электрума и самородного золота. В халькопирите черных курильщиков, где эти минералы не были обнаружены, Ag, вероятно, присутствуют в виде

изоморфной примеси $Ag^{+} \leftrightarrow Cu^{+}$. В серых курильщиках повышенные содержания Ag обусловлены микровключениями гессита, а также серебросодержащих блеклых руд и борнита.

Значительная часть **сфалерита** из труб курильщиков месторождения *Дергамыш* попадает в область современных черных и бесцветных курильщиков, ассоциирующих с серпентинитами. Положительная корреляция Cu и Fe при Fe/Cu > 0.88 указывает на присутствие в сфалерите микровключений изокубанита, так же как и в гидротермальных изокубанит-пирит-сфалеритовых трубах и диффузорах, сформированных на серпентинитовом основании (поле Рейнбоу). Большинство определений Fe в сфалерите гидротермальных труб *Бурибайского, Султановского и Юбилейного* медноколчеданных месторождений попадают в интервалы значений 0,5–5 %.

В сфалерит-марказит-пирит-халькопиритовых трубах *Молодежного* месторождения, сфалерит характеризуется отношениями Fe/Cu > 0,88. Тонкодисперсная вкрапленность в этом сфалерите представлена не только халькопиритом, но и изокубанитом, псевдоморфозами пирита по пирротину и магнетитом. Сфалерит пирит-сфалерит-халькопиритовых труб рудной залежи *Узельга-4* имеет отношения Fe/Cu близкие к 0,88. Такой сфалерит насыщен лишь микровключениями халькопирита. В сфалерите барит-кальцит-халькопирит-сфалеритовых труб рудной залежи *Узельга-1* встречаются многочисленные микровключения как халькопирита, так и теннантит-тетраэдрита. Это обеспечивает значения Fe/Cu < 0,88. Сфалерит в некоторых трубах месторождения *Яман-Касы* содержит микровключения изокубанита, магнетита и пирита, в других – теннантита [2]. В кварц-барит-халькопирит-сфалеритовых трубах *Октябрьского* месторождения содержаться многочисленные микровключения халькопирита и более редкие включения теннантита.

Содержания Fe в сфалерите гидротермальных труб из месторождений баймакского типа в целом ниже, чем в сфалерите труб из месторождений предыдущих типов. При содержаниях Cu > 0,15 и Fe > 0,3 для сфалерита гидротермальных труб из месторождений *Валенторское* характерна положительная корреляция содержаний Cu и Fe связанная с микровключениями халькопирита. При меньших содержаниях Cu и Fe такой корреляции не наблюдается. Сфалерит в последнем случае содержит микровключения гематита, что обеспечивает Fe/Cu > 0,88. Сфалерит с отношением Fe/Cu < 0,88 содержит многочисленные микровключения теннантита и борнита (*Таш-Тау и Александринское*). Сфалерит гидротермальных труб *Сафьяновского* месторождения, характеризуется высокими содержаниями Cu (0,2–10 мас. %) и широкими вариациями содержаний Fe (0,03–6,9 мас. %). Большинство содержаний по соотношениям Fe/Cu близким к 0,88 связано с микровключениями халькопирита. Сфалерит с соотношениями Fe/Cu < 0,88 содержит микровключения теннантита, энаргита и ковеллина.

Содержания Co (1321–6400 ppm) и Ni (84–641 ppm) в **колломорфном пирите** пирит-халькопиритовых труб месторождения *Дергамыш* гораздо выше, чем в колломорфном пирите прозрачных курильщиков и диффузоров поля Рейнбоу. Колломорфный пирит гидротермальных труб этого месторождения характеризуется повышенными отношениями Co/Ni (8–30).

Колломорфный пирит гидротермальных труб *Бурибайского, Султановского и Юбилейного* месторождений содержит меньше Co (0,01–359 ppm) и Ni (3 до 174 ppm), чем аналогичный пирит Дергамышского месторождения. Самые высокие содержания Co (до 359 ppm) определены в халькопирите кварц-пирит-халькопиритовых труб. Отношения Co/Ni в колломорфном пирите этих труб самые низкие (0,001–0,01), по сравнению со сфалеритом из других месторождений базальтовой ассоциации.

Колломорфный пирит пирит-сфалерит-халькопиритовых труб *Молодежного* месторождения характеризуется повышенными концентрациями Co (90–1601 ppm) и высокими отношениями Co/Ni (2–140), что является скорее характерным для современных черных курильщиков СОХ.

В колломорфном пирите пирит-халькопиритовых и сфалерит-марказит-халькопиритовых труб из месторождения *Яман-Касы* содержания Co и Ni варьируют от 0,4 до 917 ppm и 2 до 171 ppm, соответственно. Отношения Co/Ni изменяются от 0,01 до 49 при преобладании Co/Ni > 1.

Колломорфный пирит большинства труб месторождений баймакского типа (*Октябрьское, Валенторское, Александринское*) группируются в поле современных серых и прозрачных курильщиков задуговых и внутридуговых бассейнов. Содержания Co в колломорфном пирите труб этих месторождений, как правило, минимальные. Отношения Co/Ni почти всегда меньше 0,1. Колломорфный пирит пирит-сфалерит-халькопиритовых труб *Сафьяновского месторождения*, отнесенных по содержания Se к черным курильщикам, в большинстве случаев характеризуется более высокими содержаниями как Co, так и Ni. Соотношение Co/Ni варьирует от 0,01 до 7.

Колломорфный пирит пирит-халькопиритовых и халькопирит-кальцит-пиритовых труб из месторождения *Дергамыш х*арактеризуется низкими содержаниями Au (0,6–1,5 ppm) и Ag (8–39 ppm). Содержания Au (1–10 ppm) и Ag (21–100 ppm, реже до 433 ppm) в колломорфном пирите сфалерит-пирит-халькопиритовых труб из колчеданных месторождений *Бурибайское, Султановское и Юбилейное* попадают в область максимальных значений (до 120 ppm) современных белых и мерцающих курильщиков. Содержания Au и Ag достигают высоких значений (150 ppm) в колломорфном пирите пирит-сфалерит-халькопиритовых труб из медно-цинково-колчеданных месторождений *Молодежное, Узельгинское, Яман-Касы, Сафьяновское и Октябрьское*.

В рудно-формационном ряду колчеданных месторождений Урала в халькопирите снижаются содержания Se, Co, Au, Ag , при возрастании содержаний Pb, As и Sb. В средней части ряда халькопирит содержит больше всего Te и Bi. В сфалерите снижаются содержания Fe, Co и возрастают концентрации Au и Ag. Колломорфный пирит характеризуется аномально высокими содержаниями большинства микроэлементов при возрастании концентраций Au и Ag к концу ряда.

Работа выполнена в рамках программы Президиума УрО РАН (проект № 1511523).

Библиографический список

1. Danyushevskiy, L.V. Routine quantitative multi-element analysis of sulphide minerals by laser ablation ICP-MS: Standart development and consideration of matrix effect / L.V. Danyushevskiy, P. Robinson, S. Gilbert, M. Norman, R. Large, P. McGoldrick, M. Shelley // Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis. – 2011. – V. 11. – Pp. 51–60.

2. Maslennikov, V.V. Study of trace element zonation in vent chimneys from the Silurian Yaman-Kasy VHMS (the Southern Urals, Russia) using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP MS) / V.V. Maslennikov, S.P. Maslennikova, R.R. Large, L.V. Danyushevskiy // Econ. Geol. – 2009. – V. 104. – Pp. 1111–1141.

3. Maslennikov, V.V. Tellurium-bearing minerals in zoned sulfide chimneys from Cu-Zn massive sulfide deposits of the Urals, Russia / V.V. Maslennikov, S.P. Maslennikova, R.R. Large, L.V. Danyushevskiy, R.J. Herrington, C.J. Stanley // Mineralogy and Petrology, Special Issue: Ore deposits of the Urals. – 2013. – V. 107. – Pp. 67–99.

К содержанию

УДК 553.435(55/.58)

УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ЮБИЛЕЙНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ЮЖНЫЙ УРАЛ) ПО ДАННЫМ ТЕРМОБАРОГЕОХИМИИ И КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Н.Н. Анкушева[1,2], А.С. Целуйко[1], М.В. Штенберг[2]

Методами термобарогеохимии изучены флюидные включения в кварце и кальците из сульфидной трубы «черного курильщика» в кровле рудного тела № 2 Юбилейного колчеданного месторождения. Кварц и кальцит кристаллизовались из растворов NaCl и NaCl-KCl-H_2O с солёностью 1–6 мас. % NaCl-экв. и температурами гомогенизации 120–140 и 200–230 ºС. Спектроскопией КР установлено, что минералообразующие растворы содержат CH_4 и N_2 в различных соотношениях. ИК спектроскопия кварца показала высокие содержания молекулярной воды и связанных с алюминием гидроксильных групп.

Ключевые слова: флюидные включения, термобарогеохимия, колебательная спектроскопия, колчеданные месторождения, Южный Урал, «черные курильщики».

К настоящему моменту накоплено много геологических, геохимических и минералогических данных о гидротермальных системах «черных курильщиков» колчеданных месторождений Урала [4; 6 и др.]. Большое значение в этих исследованиях имеет изучение флюидных включений в прозрачных минералах, позволяющее получать информацию о физико-химических параметрах рудообразующих систем. Целью работы является оценка условий формирования и летучих компонентов гидротермальных растворов «черных курильщиков» Юбилейного колчеданного месторождения.

Юбилейное месторождение уральского типа расположено в Бурибайском рудном районе на Южном Урале. Шесть рудных тел линзовидной формы залегают на контакте базальтовой и андезит-риолит-дацитовой толщ и реконструированы как пологие сильно разрушенные сульфидные холмы [6]. Многочисленные хорошо сохранившиеся фрагменты диффузеров и гидротермальных труб «черных курильщиков» обнаружены в сульфидных брекчиях, залегающих в кровле рудного тела № 2 [16]. Стенки каналов сульфидных труб сложены крупнозернистым удлиненным или изометричным халькопиритом. Оболочка трубы состоит из агрегатов почковидного колломорфного, тонко- и мелкозернистого пирита. Осевые каналы

[1] Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Миасс.
[2] Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс.

«черных курильщиков» заполнены кварцем, кальцитом, кварцем+кальцитом, тальком+кальцитом и сульфидами. Нами были проанализированы флюидные включения в кварце из осевых каналов многоканальных кварц-пирит-халькопиритовых труб (обр. юб-12-20-1; юб-12-21; юб-12-35), а также в кальците из кальцит-пирит-сфалерит-халькопиритовой трубы (обр. юб-11-12).

Исследования флюидных включений проводились в микротермокамере TMS-600 (Linkam), позволяющей производить измерения температур фазовых переходов в интервале от –196 до +600 °С на микроскопе Olympus BX-51 (Геологический факультет ЮУрГУ, г. Миасс, аналитик Н.Н. Анкушева), программное обеспечение LinkSys V-2.39. Погрешность измерительной аппаратуры ±0,1 °С при –20…+80 °С и ±1 °С – за пределами этого интервала. Солевой состав растворов во включениях оценивался по температурам эвтектик [1]. Температуры гомогенизации фиксировались в момент исчезновения газового пузырька при нагревании препарата в термокамере. Концентрации солей в растворах рассчитывались по температурам плавления последних кристаллических фаз [11]. Проанализировано 125 флюидных включений в кварце и 35 – в кальците.

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния определены газовые фазы флюидных включений в кварце кварц-пирит-халькопиритовой трубы (обр. юб-12-21) в лаборатории термобарогеохимии ИГМ СО РАН (г. Новосибирск, аналитик Н.Н. Анкушева) с использованием спектрометра Horiba Lab Ram HR 800 с полупроводниковым детектором. Возбуждение производилось твердотельным лазером (532 нм) мощностью 50 мВт, для получения удовлетворительного соотношения сигнал/шум производилось 10 накоплений по 10 сек/каждое. Оценка молекулярных соотношений газов в пузырьках без учета паров воды проводилась с использованием величин относительного рамановского сечения [12]. Пределы обнаружения зависят от чувствительности прибора, парциального давления каждого газа и формы и размеров индивидуальных включений. Исследовано 12 флюидных включений и снято 53 спектра. Процедуры вычитания фона и сглаживания проведены в программе Origin 8.0.

Регистрация инфракрасных спектров 4 проб кварца осуществлялась на ИК Фурье-спектрометре Nexus-870 Thermo Nicolet с программным обеспечением OMNIC (ИМин УрО РАН, аналитик М.В. Штенберг), условия – 64 скана; диапазон 400–5500 $см^{-1}$; разрешение 4 $см^{-1}$. Расчет содержания молекулярной воды и Al-OH групп производился по коэффициентам из работ [14; 15] с учетом температурной зависимости коэффициента экстинкции [10]. Относительная погрешность расчетов составляет 25 %.

Кварц из каналов труб «черных курильщиков» представлен полупрозрачными и прозрачными зернами размером до 0,5 см. На периферии каналов в кварце и кальците отмечены многочисленные включения халькопи-

рита, сфалерита и пирита, которые исчезают ближе к центру осевого канала. Предполагается, что часть кварца и карбоната формировались синхронно с сульфидами, а часть – после окончания процесса сульфидоотложения.

Флюидные включения в кварце имеют размеры 10–15, реже 20–30 мкм, округлую или вытянутую форму с элементами кристаллографической огранки и четкими границами. Они образуют группы по 3–5 включений и приурочены к участкам прозрачного кварца в центре зерен. По фазовому составу включения относятся к газово-жидкому типу (объем газового пузырька при 25 °С составляет 10–15 % общего объема включения). Вторичные включения располагаются в виде цепочек или скоплений и приурочены к трещинам в кварце. С двухфазными включениями также ассоциируют однофазные светлые водные и темные газовые включения округлой формы и размерами 5 мкм.

По результатам исследований выделены 2 типа кварца: кварц-1, ассоциирующий с кальцитом и сульфидами; и более поздний кварц-2. Температуры эвтектики образуют 2 интервала: –21,0…–22,1 °С (n = 26) и –22,8…–24,0 °С (n = 17), что соответствует солевым системам $NaCl–H_2O$ и $NaCl–KCl–H_2O$. Гомогенизация включений происходила в жидкую фазу: для кварца-1 – при 200–230 ºС (пик 215–225 °С), для кварца-2 – при 100–170 ºС (пик 120–140 °С) (рис. 1а, в). Соленость растворов включений в кварце-1 составляет 4–6 мас. % NaCl-экв. (рис. 1б). В кварце-2 наблюдается бимодальное распределение солености с пиками 1–3 и 4–6 мас. % (рис. 1г).

Также присутствуют единичные включения с соленостью менее 1 мас. % и до 8–11 мас. % NaCl-экв. При нагревании отдельных включений газовый пузырек перестает перемещаться только при положительной температуре 5–12 °С.

Включения в кальците из осевого канала кальцит-пирит-сфалерит-халькопиритовой трубы размером 5–15 мкм ориентированы по удлинению зерен. Газовые пузырьки занимают до 10–15 % их объема. $T_{эвт}$ отвечают солевым системам $NaCl–H_2O$ и $NaCl–KCl–H_2O$ (–21,7…–21,8, n=3 и –22,9…–23,7, n=9). Распределение температур гомогенизации одномодальное с максимумом 200–220 °С (см. рис. 1а). Среди значений солености преобладает интервал 4,5–6 мас. % (рис. 1б).

Полученные данные сопоставимы с температурами образования флюидных включений в кварце сульфидных труб месторождений Валенторское и Яман-Касы на Урале. Кварц подводящего канала сульфидной трубы Валенторского месторождения формировался из $NaCl-KCl-H_2O$ растворов с соленостью 5,6–8,9 мас. % NaCl-экв. и температурами, с учетом поправки на давление, не менее 160–200 °С [7].

Флюидные включения в кварце сульфидной трубы месторождения Яман-Касы характеризуются NaCl-$MgCl_2$ составом, соленостью от 0,6 до 12 мас. % и температурами гомогенизации от 115 до 185 °С [8]. Также наши данные согласуются с результатами анализа включений в опаловидном кремнеземе из гидротермальных построек задугового бассейна Манус в Тихом океане [9]. Растворы этих включений содержат NaCl и KCl, концентрации солей 1,6–4,2 мас. % NaCl-экв., температуры гомогенизации 102–118 °С, и с учетом поправки на давление, температуры образования кремнезема 128–145 °С.

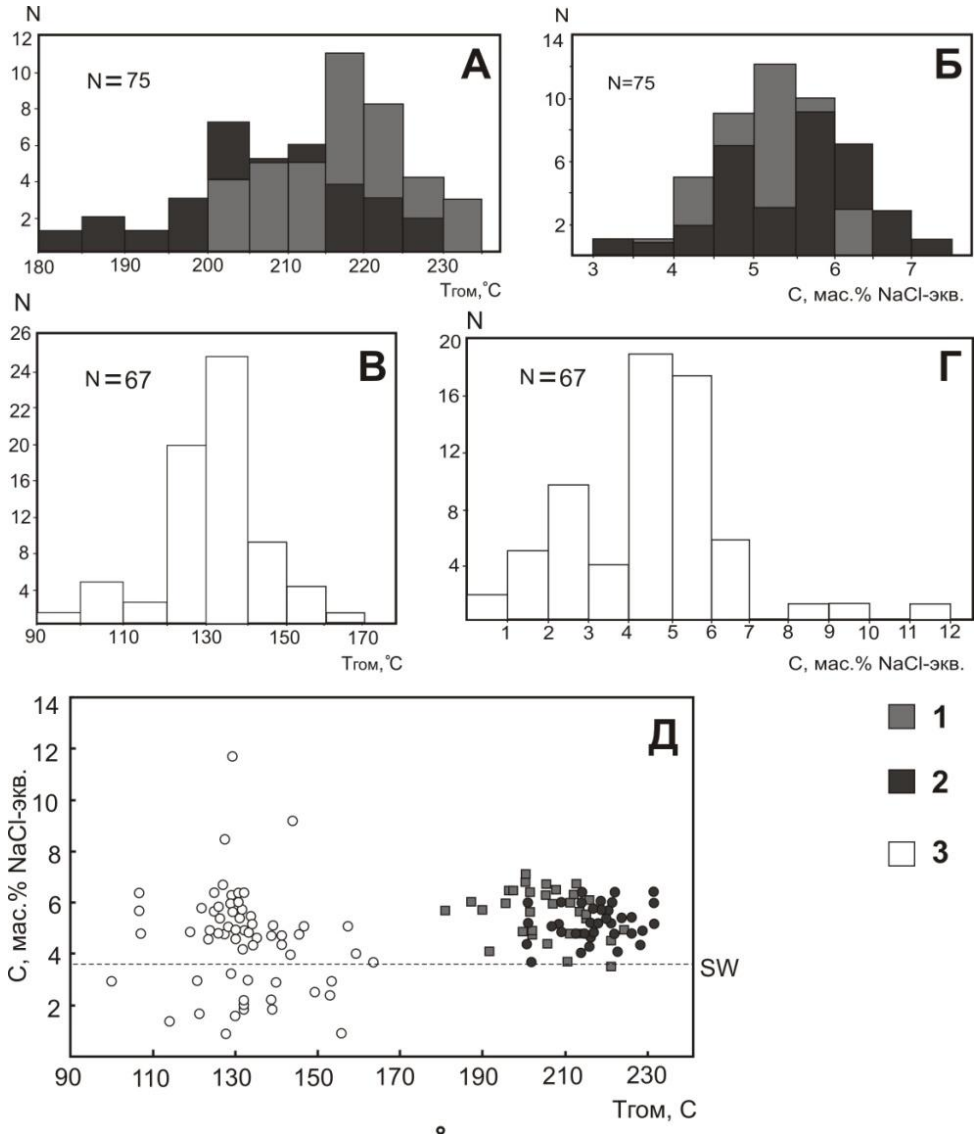


Рис. 1. Результаты исследований флюидных включений.
Кварц-1 и кальцит: а – температуры гомогенизации; б – соленость.
Кварц-2: в – температуры гомогенизации, г – соленость;
д – соотношение солености и температур гомогенизации включений:
1 – кварц-1: 2 – кальцит, 3 – кварц-2; SW – соленость морской воды при 25 °С

По результатам спектроскопии КР флюидные включения в кварце заполнены CH_4 (2917 $см^{-1}$) с подчиненным количеством N_2 (2331 $см^{-1}$) (рис. 2, табл. 1). Относительные концентрации N_2 варьируют от 0 до 21 мол. %, CH_4 – от 78 до 100 мол. %. В четырех включениях N_2 доминирует над CH_4 (до 62–82 и 18–38 мол. %, соответственно). Повышенные содержания CH_4 обычно отмечаются во флюидах гидротермальных сульфидных полей, ассоциирующих с гипербазитами [5]. Также присутствие CH_4 может быть связано с восстановлением CO_2 [17]. Наличие азота описано во флюидах труб «черных курильщиков» гидротермального поля ТАГ [5]. Присутствие азота во флюидах золоторудных месторождений связывают с разрушением аммонийсодержащих силикатов вмещающих пород, в которых азот в форме NH_4^+ изоморфно замещает калий [3].

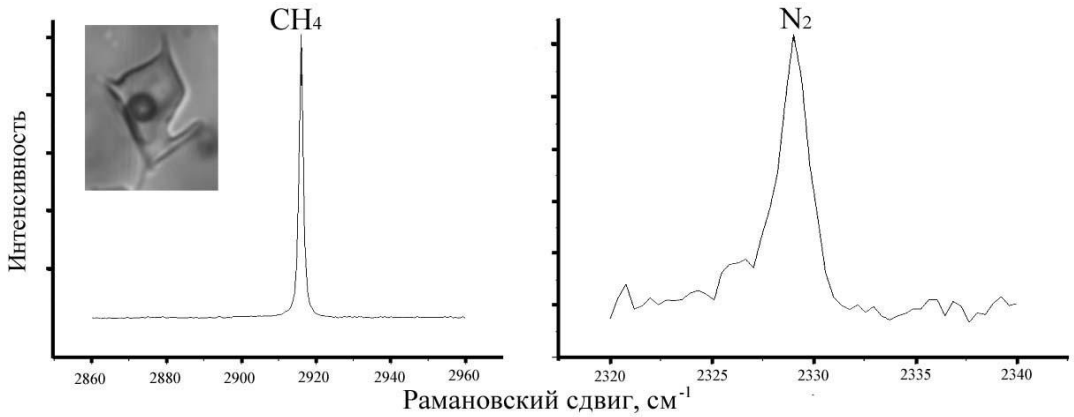


Рис. 2. Типичные спектры комбинационного рассеяния газового пузырька включения в кварце (обр. Юб-12-21)

Таблица 1

Состав газов во флюидных включениях в кварце, мол. %

№ п/п	CH_4	N_2	Сумма
1	83,4	16,6	100
2	78,7	21,3	100
3	17,2	82,8	100
4	83,5	16,5	100
5	82,2	17,8	100
6	84,1	15,9	100
7	100	0,0	100
8	37,9	62,1	100
9	20,1	79,9	100
10	87,7	12,3	100
11	86,3	13,7	100
12	28,1	71,9	100

Кварц был также проанализирован методом ИК спектроскопии. На рис. 3а представлен нормированный ИК спектр поглощения кварца в «водной» области. Полосы в области 3200 см$^{-1}$ (1), 3300 см$^{-1}$ (3), относятся к обертонам колебаний связей Si-O в решетке кварца. Полосы с максимумами 3220 см$^{-1}$ (2) и 3410 см$^{-1}$ (5) связаны с симметричными и антисимметричными валентными колебаниями связей O-H в молекулах воды. Узкая полоса с максимумом 3378 см$^{-1}$ (4) относится к колебаниям Al-OH. Линия 3430 см$^{-1}$ (6) как и полоса 3378 см$^{-1}$ является следствием резонанса Ферми. Небольшая полоса с максимумом 3469 см$^{-1}$ (7) связана с присутствием водорода в комплексах, подобных Al-OH, но находящихся в ином структурном окружении. Широкая полоса 3610 (8) относится к колебаниям силанольных группировок Si-OH (рис. 3б). На спектрах не наблюдается полос с максимумом 2340 см$^{-1}$, что указывает на отсутствие или крайне малое содержание углекислого газа. Для спектров характерно существенное содержание гидроксильных групп, связанных с Al (до 33 ppm).

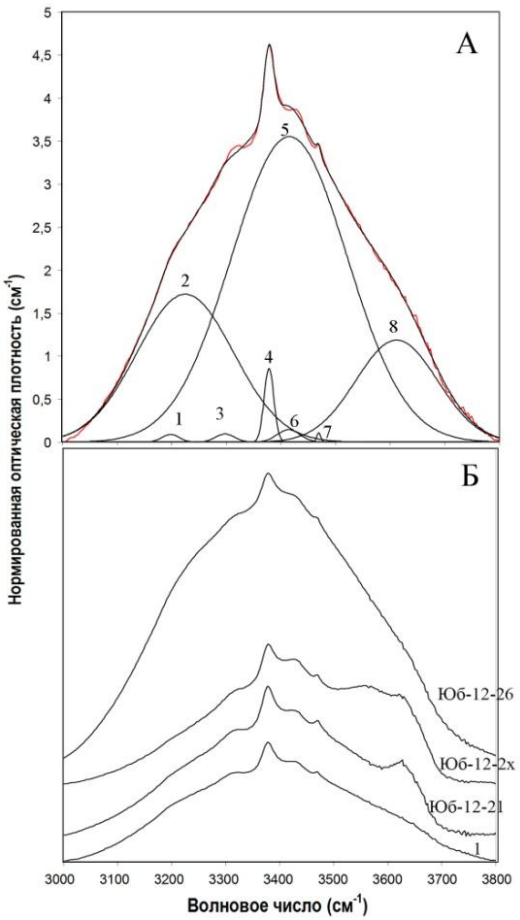


Рис. 3. ИК спектры кварца:
а – моделирование спектра суперпозицией гауссовских линий (обр. 1);
б – нормированные ИК спектры кварца (*сдвинуты по вертикали)*

Таблица 2

Концентрации воды и групп Al-OH в кварце, ppm

№ обр.	H_2O	Al-OH
1	300	27
Юб-12-2х	380	28
Юб-12-21	380	33
Юб-12-20	810	22

С пробой № 1 был проведен низкотемпературный эксперимент. При понижении температуры происходит сужение полос, смещение их в низкочастотную область и увеличение интенсивности. При –150 °С отчетливо видна полоса 3305 $см^{-1}$, лучше разрешается полоса 3429 $см^{-1}$, относящиеся к колебаниям Al-OH. Полосы, связанные с молекулярной водой, при понижении температуры также смещаются в низкочастотную область и при –150 °С выделяется максимум 3197 $см^{-1}$ и плечо 3110 $см^{-1}$, что связано с колебаниями связей O-H в молекулах льда.

Таким образом, диапазон температур минералообразования ($Т_{гом}$) варьирует от 100 до 230 °С. Концентрация солей в водных растворах включений в кварце и кальците изменяется от 1 до 6,4 мас. % NaCl-экв. (преобладающий интервал 4–6 мас. %). Возрастание солености может быть связано с взаимодействием минералообразующего раствора с породами океана при подъеме флюида к поверхности [2]. Ассоциация однофазных газовых и жидкостных, а также разбавленных (менее 1 мас. %) и более концентрированных двухфазных включений может свидетельствовать о фазовой сепарации флюида на Юбилейном месторождении. Еще одной причиной повышения солености флюида могло стать участие высококонцентрированного магматического флюида [13]. Локальные изменения $Т_{гом}$ включений в кварце из сульфидной трубы можно объяснить ростовой зональностью осевого канала трубы: на контакте осевого канала с халькопиритовой стенкой кварц-1 и кальцит более высокотемпературные ($Т_{гом}$ = 200–230 °С) с включениями сульфидов; а центр канала заполнен более поздним кварцем-2 ($Т_{гом}$ = 120–140 °С), связанным с поступлением в систему новых порций гидротермальных растворов.

По данным колебательной спектроскопии основными летучими компонентами флюида являются H_2O, CH_2 и N_2.

Авторы признательны д.г.-м.н., профессору В.В. Масленникову за консультации в работе и д.г.-м.н. С.З. Смирнову (ИГМ СО РАН, г. Новосибирск) за предоставленную возможность изучения включений в кварце методом спектроскопии КР и обсуждение результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ № 14-05-00630.

Библиографический список

1. Борисенко, А.С. Изучение солевого состава растворов газово-жидких включений в минералах методом криометрии / А.С. Борисенко // Геология и геофизика. – 1977. – № 8. – С. 16–28.

2. Бортников, Н.С. Современное сульфидное полиметаллическое минералообразование в мировом океане / Н.С. Бортников, И.В. Викентьев // Геология рудных месторождений. – 2005. – Т. 47. – № 1. – С. 16–50.

3. Гибшер, Н.А. Золоторудное месторождение Герфед: характеристика флюидов и РТ-условия образования кварцевых жил (Енисейский кряж, Россия) / Н.А. Гибшер, А.А. Томиленко, А.М. Сазонов, М.А. Рябуха, А.Л. Тимкина // Геология и геофизика. – 2011. – Т. 52. – № 11. – С. 1851–1867.

4. Зайков, В.В. Рудно-формационный и рудно-фациальный анализ колчеданных месторождений Уральского палеоокеана / В.В. Зайков, В.В. Масленников, Е.В. Зайкова, Р. Херрингтон. – Миасс: ИМин УрО РАН, 2001. – 313 с.

5. Леин, А.Ю. Новый тип гидротермальных растворов, обогащенных водородом и метаном в рифтовой зоне срединно-атлантического хребта / А.Ю. Леин, Д.В. Гричук, Е.Г. Гурвич, Ю.А. Богданов // Доклады Академии Наук. – 2000. – Т. 375. – № 3. – С. 380–383.

6. Масленников, В.В. Литогенез и колчеданообразование / В.В. Масленников. – Миасс: ИМин УрО РАН, 2006. – 384 с.

7. Симонов, В.А. Фазовая сепарация рудообразующего флюида в гидротермальных системах Валенторского колчеданного месторождения (Северный Урал) / В.А. Симонов, Е.А. Арсентьева, В.В. Масленников // Металлогения древних и современных океанов. Мат-лы XIII научн. школы. – Миасс: ИМин УрО РАН, 2007. – С. 77–79.

8. Симонов, В.А. Физико-химические параметры магматических и гидротермальных процессов на колчеданном месторождении Яман-Касы, Южный Урал / В.А. Симонов, С.В. Ковязин, Е.О. Тереня и др. // Геология рудных месторождений. – 2006. – Т. 48. – № 5. – С. 423–438.

9. Симонов, В.А. Физико-химические условия минералообразования в современной гидротермальной постройке «Венский лес» (задуговой бассейн Манус, Тихий океан) / В.А. Симонов, Н.С. Бортников, А.П. Лисицын, И.В. Викентьев, Ю.А. Богданов // Металлогения древних и современных океанов. Мат-лы VIII науч. школы. Миасс: ИМин УрО РАН, 2002. – С. 61–68.

10. Штенберг, М.В. Вода и водородсодержащие группировки в жильном кварце уральских месторождений кварцевого серья / М.В. Штенберг // Литосфера. – 2014. – № 3. – С. 102–111.

11. Bodnar, R.J. Interpretation of microthermometric data for H_2O-NaCl fluid inclusions / R.J. Bodnar, M.O. Vityk // Fluid inclusions in minerals: methods and applications. Pontignana-Siena, 1994. – Pp. 117–130.

12. Burke, E.A.J. Raman microspectrometry of fluid inclusions / E.A.J. Burke // Lithos, 2001. – V. 55. – № 1. – Pp. 139–158.

13. Kamenetsky, V.S. Parental basaltic melts and fluids in eastern Manus backarc Basin / V.S. Kamenetsky, R.A. Binns, J.B. Gemmel, A.J. Crawford, T.P. Mernagh, R. Maas, D. Steele // Earth Planet. Sci. Lett., 2001. – V. 184. – Iss. 3–4. – Pp. 685–702.

14. Kats, A. Hydrogen in Alpha-quartz / A. Kats // Philips Res. Repts. – 1962. – V. 17. – Pp. 133–195.

15. Kronenberg, A.K. Hydrohen speciation and chemical weakening of quartz / A.K. Kronenberg // Rev. Mineral. – 1994. – V. 29. – Pp. 123–176.

16. Maslennikov, V.V. Mineral and chemical peculiarities of vent chimneys from the Yubileynoye VMS deposit at the Early Devonian basalt-boninite basement of West Magnitogorsk arc, the Southern Urals, Russia / V.V. Maslennikov, N.R. Ayupova, S.P. Maslennikova, A.S. Tseluyko, R.R. Large, L.V. Danyushevsky // 12 SGA Biennial Meeting. Uppsala. – 2013. – V. 4. – Pp. 1512–1515.

17. Xu, J. Carbonic fluid overprints in volcanogenic massive sulfide deposits: examples from The Kelan volcanosediventary basin, Altaides, China / J. Xu, C.J. Hart, L. Wang, H. Chu, L. Lin, X. Wei // Econ. Geol. – 2011. – V. 106. – Pp. 145–158.

К содержанию

УДК 553.086(470.55/.58) + 553.43(470.55/.58)

ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА МЕТАМОРФИЗОВАННЫХ СУЛЬФИДНЫХ РУД ПРОЯВЛЕНИЯ МЕДИ «ЛУЧИСТОЕ», ЮЖНЫЙ УРАЛ

Н.П. Сафина[1,2], Л.Я. Кабанова[1]

Сульфидные руды проявления меди Лучистое, преобразованные в результате термального воздействия Мазарской гранитоидной интрузии, сходны по минералого-петрографическим особенностям с метаморфизованными рудами колчеданных месторождений Урала. На рудопроявлении установлены сплошные, вкрапленные и полосчатые руды с преобладанием пирита и халькопирита. Минералогическими особенностями изученных руд является присутствие шариковых текстур (округлые нерудные обособления в сульфидной матрице), характерных для интенсивно метаморфизованных сульфидных руд Алтая, Норвегии, Швеции и агрегатов рутил-ильменитового и ильменит-магнетитового составов, с которыми связано концентрирование акцессорных минералов: ксенотима-(Y), монацита-(Ce), апатита.

Ключевые слова: рудопроявление Лучистое, контактовый метаморфизм, руды, минералы, Урал.

Рудопроявление Лучистое находится в Домбаровском рудном районе Оренбургской области, который приурочен к южной части восточного крыла Магнитогорского погружения [8]. В строении рудопроявления участвуют породы джусинской свиты (D_2dz) мощностью 500–1300 м, состоя-

[1] Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Миасс.
[2] Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс.

щей из лав, часто подушечного строения, преимущественно афировых, реже плагиофировых и пироксен-плагиофировых базальтов, с прослоями кремнистых пород, редко дацитов и риодацитов. Особенностью геологической позиции месторождения, является расположение рудной залежи непосредственно на контакте с Мазарским гранитным массивом, который является частью Краснинского габбро-диорит-гранодиорит-гранитового комплекса (D_3kr) [10].

Рудовмещающими породами на рудопроявлении являются антофиллит-кордиеритовые роговики, образовавшиеся по вулканогенно-осадочным породам. Оруденение представлено сплошными и прожилково-вкрапленными рудами, а с поверхности – бурыми железняками. Серия крутопадающих рудных тел линзообразной формы имеет северо-восточное простирание и северо-западное падение под углом 7–80°. Размеры рудных тел по простиранию достигают 100 м, а по падению 130–200 м. Средняя мощность рудных тел колеблется от 1–2 м до 15 м.

В настоящее время на рудопроявлении проводятся поисково-оценочные работы [10]. Руды в скважине 045 представлены тремя разновидностями: 1 – сплошными халькопирит-пиритовыми мелкозернистыми; 2 – вкрапленными пиритовыми; 3 – полосчатыми. Прерывистые полосы мощностью до 1 см, насыщенные рудными минералами (5–10 %), чередуются с полосами, содержащими единичные рудные вкрапленники.

Взаимоотношение между сплошными, вкрапленными и полосчатыми рудами неравномерное: в основном массивные руды чередуются с вкрапленными, но иногда рудные интервалы отделены породными интервалами. Породы сложены метабазальтами, риолитами и терригенными разновидностями [12].

Главным рудным минералом руд проявления Лучистое является пирит. Среди второстепенных минералов установлены халькопирит, сфалерит и ильменит; редкие минералы – пирротин, марказит, галенит, рутил, магнетит, молибденит [12]. Из нерудных минералов преобладают кварц, актинолит, хлорит, биотит, серицит; в меньшем количестве встречены: фаялит, плагиоклаз, лейкоксен, эпидот, кордиерит, циркон, монацит-(Ce) и ксенотим-(Y).

В процессе настоящих работ получены новые данные о строении руд и их минеральном составе. После исследования образцов в отражённом и проходящем свете с помощью микроскопа Olympus BX-51 состав минералов был определен на электронном микроскопе-микроанализаторе SEM VEGA3 TESCAN (аналитик И.А. Блинов).

Результаты исследований. *Сплошная* мелкозернистая халькопирит-пиритовая руда с признаками дробления пересекается халькопирит-пиритовым прожилком мощностью до 2 см. Для пирита из прожилка характерно отсутствие признаков наложенных процессов, что свидетельствует о позднем формировании минерала. В краевых частях прожилка порис-

тый пирит нарастает на трещиноватый и раздробленный пирит основной массы. Халькопирит в руде цементирует и замещает трещиноватые и брекчированные агрегаты пирита, а в прожилке развивается в виде ксеноморфных агрегатов.

На микроуровне отмечается присутствие трех морфологических разновидностей пирита: брекчированный пирит-1 с пластинчатым строением, пирит-2 с графической структурой, который заполняет трещины в пирите-1 и пирит-3 – колломорфно-зональный пирит в сростках с марказитом. Пирит-2 развивается исключительно в прожилке. Халькопирит характеризуется пластинчатым строением, трещиноват. Особенностью халькопирита является присутствие включений нерудных обособлений размером до 100 мкм, преимущественно сглажено-угловатой формы и неравномерным строением. Сложены такие обособления кварцем и поздним хлоритом с формированием сложных структур прорастания. Нередко удается обнаружить вкрапленники ильменита или магнетита, приуроченные к периферийным частям нерудных обособлений.

Присутствие изометричных вкрапленников в сульфидной матрице ранее было установлено в рудах колчеданных месторождений Тарньерское (Северный Урал) и проявления меди Западное (Полярный Урал), также метаморфизованных в условиях контактового метаморфизма [1; 9]. Нерудные обособления преимущественно изометричной формы (от 20 мкм до 3 мм) сложены кварцем, эпидотом, хлоритом (Тарньерское месторождение) и андезином, гранатом, ганитом, кварцем, амфиболом, биотитом в рудах Западного проявления [11]. Закономерностей в приуроченности их к определенному текстурному типу руд не установлено. Обособления располагаются в большинстве случаев неравномерно в сульфидном цементе. По отношению к сульфидам эти обособления являются ранними. В пользу этого свидетельствуют неровные контуры нерудных обособлений: ступенчатые (пирротин, пирит), заливчатые или занозистые (халькопирит, сфалерит). Иногда они полностью или частично замещаются хлоритом и сульфидами. В рудах Тарньерского месторождения такие обособления разбиты трещинами выполненными окружающими сульфидами (пирротин, халькопирит), реже хлоритом. С трещинами связаны выделения самородного золота (Au 56,64–58,30 мас., Ag 41,66–43,19 мас. %), не обнаруженные в окружающей сульфидной матрице и галенита.

В *полосчатых рудах,* прослои насыщенные рудными минералами сложены крупными сростками пластинчатых кристаллов пирита (пирит-1) и ксеноморфными зернами халькопирита. Особенностью руд является присутствие в пирите-1 включений ильменита в виде мономинеральных зерен, реже изометричных сростков с рутилом (до 30 мкм) или магнетитом и апатитом (до 50 мкм).

В прослоях с редкой рудной вкрапленностью в нерудной кварц-хлоритовой матрице распространены агрегаты магнетит-ильменитового состава размером от 10 до 60 мкм. При больших увеличениях отмечается их неоднородное строение. В зернах ильменита присутствуют тонкие ламели магнетита и хлорита толщиной до 2 мкм. В срастании с ильменит-магнетитовыми агрегатами обнаружены зерна апатита, ксенотима-(Y) и монацита-(Ce) размером до 10 мкм.

Подобные обособления рутил-ильменитового состава выявлены в порфировидных рудах Западного проявления (порфиробласты пирита в пирротине и халькопирите) [11]. В ассоциации с такими обособлениями отмечены зерна сфена и перовскита.

В составе *гнездово-вкрапленных* руд ксеноморфный пирит, нередко в ассоциации с халькопиритом, выполняет межзерновое пространство, подчеркивая реликтовое порфировое строение исходной породы с равномерным размером вкрапленников (0,5–0,7 см). На микроуровне отмечается присутствие кварца, который имеет облик порфирового вкрапленника, а основная ткань напоминает реликтовую микропойкилитовую структуру риолита. Кварцевые зерна интенсивно деформированы, содержат внутризерновые трещины, отличаются волнистым погасанием, по трещинкам в них развивается мусковит, местами хлорит. В кварце встречаются включения рутила и газово-жидкие включения, формирующие длинные субпараллельные цепочки.

Обсуждение результатов. Полученные результаты характеризуют текстурно-структурные и минералогические особенности руд проявления меди Лучистое, регенерированные в результате внедрения Мазарской интрузии.

Детальное изучение руд проявления Лучистое и сопоставление с рудами подобных уральских месторождений свидетельствует об их глубоком метаморфизме, что выражается в формировании крупнозернистых (порфировидных) структур. Деформации, сопровождающие метаморфические преобразования, выражаются в появлении трещиноватости и брекчировании руд. Типоморфной минералогической особенностью регенерированных руд является присутствие гидротермально-метасоматического пирита с псевдоморфным пластинчатым или графическим строением, сростков рутил-ильменитового и ильменит-магнетитового составов, а также нерудных минералов, соответствующих процессам ороговикования.

Природа изометричных вкрапленников в рудах колчеданных месторождений может быть различная. В рудах Тарньерского колчеданного месторождения нерудные агрегаты изометричной и сглажено-угловатой формы, неравномерно распространённые в сульфидном цементе и сложенные кварцем, эпидотом, хлоритом, свидетельствуют в пользу исходного обломочного строения гидротермально-осадочных руд с примесью обломков

пород. Присутствие округлых, веретеновидных и линзовидных включений вмещающих пород и руд (шариковые текстуры) характерно для колчеданно-полиметаллических месторождений Швеции, Норвегии, Рудного Алтая и Забайкалья, подвергшихся интенсивным метаморфическим преобразованиям различных ступеней [2; 3; 5; 7; 15; 17]. Формирование таких текстур соответствует завершающим фазам процесса метаморфической мобилизации, вплоть до частичного плавления обломков рудного или нерудного материала [6]. На Западном проявлении меди присутствие в руде вкрапленников андезина, граната, ганита, кварца, амфибола и биотита отражает сульфидизацию и скарнирование обломочных фаций вулканогенно-осадочных пород [4]. В сплошных и полосчатых рудах проявления Лучистое редкие изометричные обособления являются обломками пород, что подтверждается в первую очередь их различной крупностью и морфологией. Во вкрапленных рудах – это реликты порфировой текстуры, характерной для вмещающих вулканогенных пород. Сульфидная минерализация во всех случаях носит наложенный характер.

Оксиды титана широко распространены в рудовмещающих породах метаморфизованных колчеданных месторождений Урала и Аппалачей [13; 14] и наблюдаются в ассоциации с пирротином или пиритом. По данным П.Я. Яроша [13], формирование рутила обусловлено замещением пород с порфировой и миндалекаменной текстурами пиритом. Дальнейшее превращение рутила в ильменит происходило в результате освобождения железа при замещении пирита пирротином или хлоритом. Другими авторами формирование рутила в породах месторождения Дактаун (Аппалачи) трактуется как разложение исходного ильменита на рутил и пирротин в условиях ставролитовой ступени метаморфизма [16]. В рудах Лучистого проявления пирротин присутствует в виде редких вкрапленников в пирите и халькопирите, зато широко проявлено замещение рудных и нерудных минералов хлоритом, включая и ильменит [12]. Такие процессы могли протекать при участии титансодержащего биотита, присутствующего в нерудной матрице.

Заключение. Основной вклад в концентрацию титана в преобразованных в условиях контактового метаморфизма колчеданных рудах вносят рутил и ильменит. Акцессорные минералы (сфен, перовскит, апатит, ксенотим-(Y), монацит-(Ce)) в ассоциации с рутилом и ильменитом являются продуктами единой стадии минералообразования. По отношению к основным сульфидам, которые образовались по обломочным породам, миндалекаменным и порфировым разностям являются наиболее поздними, связанными с процессами метаморфизма.

Работа выполнена при поддержке проекта № 1511523 Президиума УрО РАН.

Библиографический список

1. Буслаев, Ф.П. Тарньерское месторождение / Ф.П. Буслаев, П.Я. Ярош, В.Г. Ершова, Н.Н. Семенова // Медноколчеданные месторождения Урала: Геологическое строение. – Свердловск: УНЦ АН СССР, 1988. – С. 171–182.

2. Викентьев, И.В. Условия формирования и метаморфизм колчеданных руд / И.В. Викентьев. – М.: Научный Мир, 2004. – 344 с.

3. Дистанов, Э.Г. Колчеданно-полиметаллические месторождения Сибири / Э.Г. Дистанов. – Новосибирск: Наука, 1977. – 206 с.

4. Кабанова, Л.Я. Анатексис или контактовый метасоматоз: минералого-петрографические особенности вмещающих пород рудопроявления Западное (Приполярный Урал) / Л.Я. Кабанова // Металлогения древних и современных океанов–2011. Рудоносность осадочно-вулканогенных и гипербазитовых комплексов. – Миасс: ИМин УрО РАН, 2011. – С. 243–247.

5. Ковалев, К.Р. Шариковые текстуры в метаморфизованных сульфидных рудах Холоднинского месторождения / К.Р. Ковалев // Генетическая минералогия и геохимия рудных месторождений Сибири. – Новосибирск: Наука, 1984. – С. 86–99.

6. Кузнецова, Т.П. Шариковые руды в месторождениях колчеданного семейства / Т.П. Кузнецова // Материалы Годичной сессии МО РМО «Роль минералогии в познании процессов рудообразования». – М.: ИГЕМ РАН, 2007. – С. 225–227.

7. Лобанов, К.В. Медно-колчеданное оруденение Юго-Западного Алтая: автореф. дис. … канд. г.-м.наук / К.В. Лобанов. – Новосибирск, 2012. – 16 с.

8. Лядский, П.В. Домбаровский рудный район / П.В. Лядский, А.Т. Полуэктов, Л.И. Губанов // Медноколчеданные месторождения: Геологические условия размещения. – Свердловск: УНЦ АН РАН. – 1985. – С. 179–184.

9. Петров, Г.В. Предварительные результаты прогнозно-поисковых работ на медь в пределах Западной площади / Г.В. Петров, А.Н. Глушков, А.И. Зубков, Г.Н. Огородников // Пути реализации нефтегазового и рудного потенциала Ханты-Мансийского автономного округа – ЮГРЫ. Т.1 (Одиннадцатая научно-практическая конференция). – Ханты-Мансийск, 2008. – С. 427–434.

10. Проект «Поисковые и оценочные работы на медно-колчеданные руды в пределах Курмансайской площади в 2010–2014 гг.» / Отв. исполн. П.В. Лядский / ГеоТехЦентр., Нежинка. – 2011. – 194 с.

11. Сафина, Н.П. Минералого-геохимические особенности сульфидных руд рудопроявления «Западное», Приполярный Урал / Н.П. Сафина, В.В. Масленников, С.П. Масленникова, А.Н. Глушков // XIII научно-практическая конференция «Пути реализации нефтегазового и рудного потенциала ХМАО-ЮГРЫ». – Ханты-Мансийск, 2010. – С. 492–501.

12. Сафина, Н.П. Метаморфизованные сульфидные руды проявления меди Лучистое, Южный Урал / Н.П. Сафина, Л.Я. Кабанова, Д.А. Кузнецов, И.А. Блинов // Минералогия. – 2015. – № 4. – С. 79–90.

13. Ярош, П.Я. Диагенез и метаморфизм колчеданных руд на Урале / П.Я. Ярош. – М.: Наука, 1973. – 240 с.

14. Force, E.R. Geology of titanium mineral deposits / E.R. Force // Geological society of America special paper. – 1991. – № 259. – 112 p.

15. Geijer, P. Sulfidic «ball ores» and the pebble dikes / P. Geijer // Sveriges geologiska undersökning series. – 1971. – № 662. – Pp. 1–29.

16. Nesbitt, B.E. Metamorphic zonation of sulfides, oxides and graphite in and around the ore bodies at Ducktown, Tennessee / B.E. Nesbitt, W.C. Kelly // Economic geology. – 1980. – V. 75. – Pp. 1010–1020.

17. Vokes, F.M. «Ball textures» in sulphide ores / F.M. Vokes // Geologiska Foreningens i Stockholm Fiirhandingar. – 1973. –V. 95. – Pp. 403–406.

К содержанию

УДК 550.42(470.55)

МИКРОЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ПОЧВ КАРАБАШСКОЙ ТЕХНОГЕННОЙ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ АНОМАЛИИ

***П.Г. Аминов*[1], *В.Н. Удачин*[2], *К.А. Филиппова*[1]**

Дана характеристика почв импактной зоны воздействия Карабашского медеплавильного завода. Проведена оценка распределения содержаний тяжелых металлов (ТМ) в поверхностных (0–5 см) почвах и установлены формы нахождения Cu, Zn, Pb, Cd и As в верхних горизонтах (A_0 и A), принимающих основную техногенную нагрузку от пылевых выпадений Карабашской геотехнической системы (ГТС).

Ключевые слова: техногенные почвы, тяжелые металлы, формы нахождения.

Город Карабаш располагается в Челябинской области, в 110 км к западу от областного центра, на Южном Урале. Сложная экологическая обстановка в городе обусловлена длительным функционированием здесь горнопромышленного комплекса. Источниками техногенного загрязнения территории являются: перерабатывающий комплекс, созданный в начале XX века для пирометаллургической переработки медных руд, а позднее – медных концентратов; обогатительная фабрика, начавшая в 1934 г. обогащение руд по схеме медной флотации и закрытая в 1988 г. (поставщик сульфидно-силикатных «хвостов» – отходов обогащения колчеданных руд); отвал гранулированных металлургических шлаков объемом 18.5 млн т.; отходы добычи руд [1, 2]. Техногенное воздействие Карабашского медеплавильного завода на природные экосистемы региона продолжается с перерывом (завод не работал с 1989 по 1998 гг.) уже более ста лет.

[1] Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс.
[2] Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Миасс.

В минералогическом составе пылевой составляющей выбросов можно выделить «первичные» минералы перерабатываемых медных концентратов (пирит, халькопирит, сфалерит, галенит, кварц, слюда, хлорит и др.), а также минералы, образование которых обусловлено металлургическим процессом. К последним относятся металлургические шлаки, состоящие из железо-силикатного стекла и шпинелеподобных фаз медно-цинкового состава, цинкит, англезит, ганнингит [3, 4].

Полевые исследования и отбор проб были выполнены преимущественно на городских почвах, среди которых выделяли участки с нативными почвами в однотипных элементах рельефа. Степень однородности коренных пород контролировали визуальной диагностикой двух преобладающих петрографических разностей на площади отбора: аповулканогенных пород кислого и среднего состава и развитых по ним метасоматитов рудовмещающей толщи палеозойского возраста; преимущественно алюмосиликатных метаморфических пород с телами амфиболитов уфалейского комплекса верхнего протерозоя. В итоге были заложены площадки отбора проб почв, расположенные как непосредственно под факелом медеплавильного завода, так и в нарастающем удалении с охватом всей территории города (рис. 1.), а также по удалению от города в северо-восточном и южном направлениях.

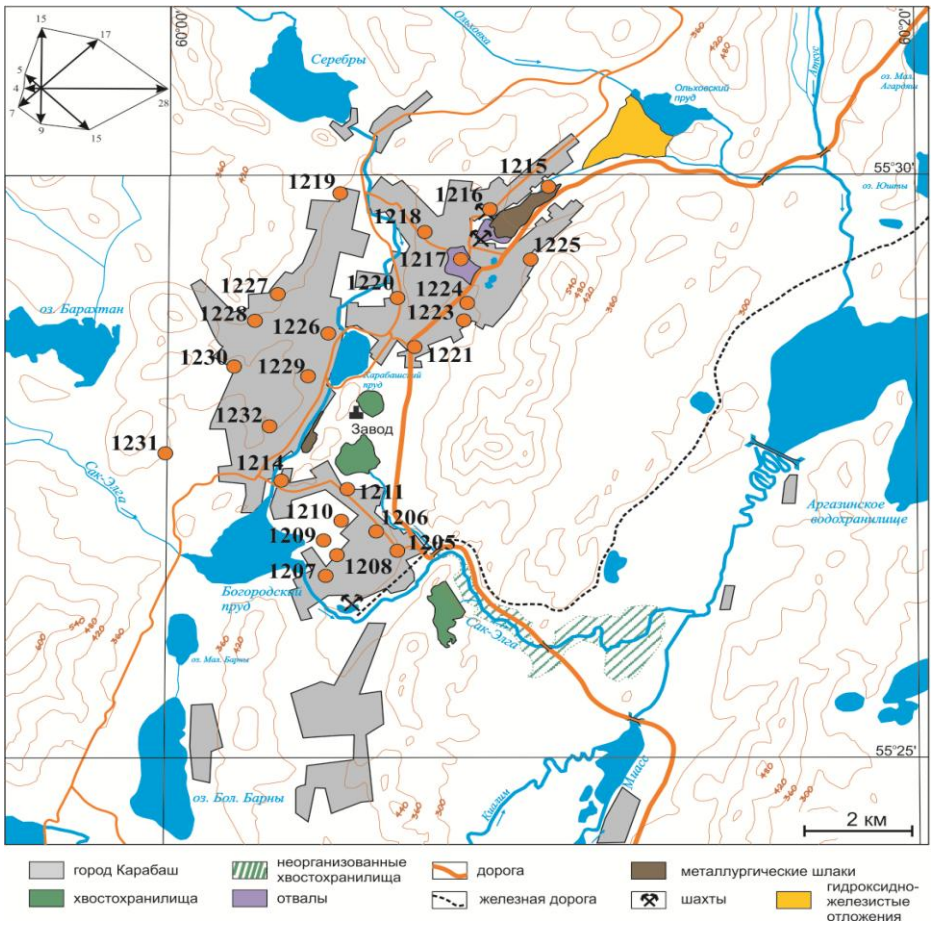


Рис. 1. Схема отбора проб почв в городе Карабаш

Полевые и лабораторные исследования загрязненных металлами почв и почвенных образцов осуществляли согласно «Методическим рекомендациям по проведению полевых и лабораторных исследований почв и растений при контроле загрязнения окружающей среды металлами». Отбор проб почв осуществляли с интервала 0–5 см, при этом опробовали верхнюю часть гумусово-аккумулятивного горизонта [5]. Аналитические исследования проведены в Южно-Уральском центре коллективного пользования по исследованию минерального сырья (в ИМин УрО РАН) с использованием атомно-абсорбционных спектрофотометров (Perkin-Elmer 3100 и Aanalyst 300), а также масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой (Agilent 7700x).

Валовый микроэлементный состав почв в точках отбора пронормирован на среднее содержание элементов в земной коре [6], что отражено на графиках распределения элементов (рис. 2).

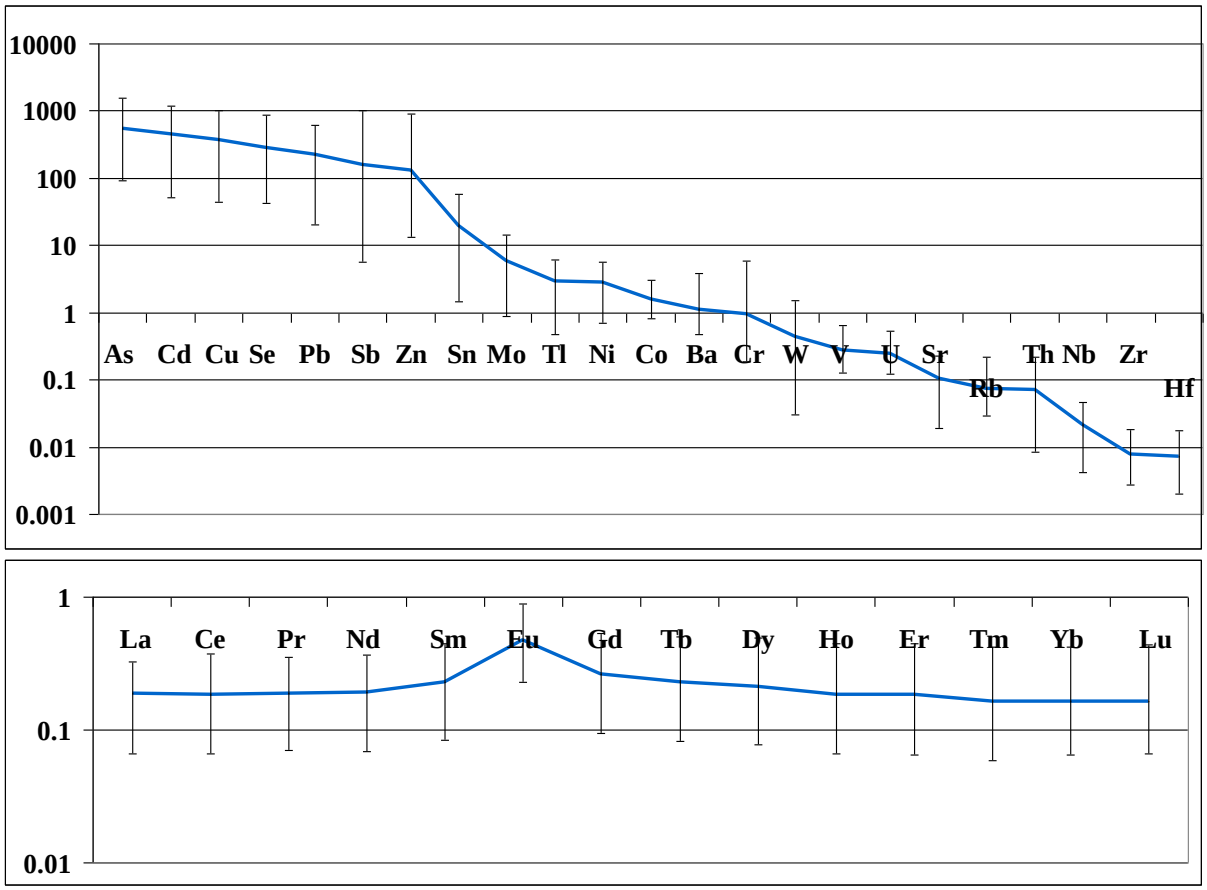


Рис. 2. Значения коэффициентов концентраций элементов почв в г. Карабаш по относительно кларковых значений (с отражением максимальных и минимальных значений)

По сравнению с кларковыми значениями, в почвах г. Карабаш выявлено обогащение As, Cd, Cu, Se, Pb, Sb, Zn более чем в 100 раз, Sn, Mo, Tl, Ni от 2 до 20 раз. Co, Ge, Fe, Ba, Cr характеризуются небольшими коэффици-

ентами концентрации (меньше 2), а W, V, U, Li, Y, Sc, Sr, Al, Be, Rb, Th, Nb, Zr, Hf и вовсе находятся в меньших количествах чем в среднем в земной коре. Почвы городской территории также обеднены элементами группы РЗЭ (рис. 2).

В характеристике почв города Карабаш, в спектре аномальных элементов на первое место выходит As, в целом весь ряд халькофильных элементов имеет весьма большие коэффициенты концентрации. Это явное свидетельство того, что источником аномальных концентраций является медеплавильное производство.

Суммарный показатель химического загрязнения почв на всей территории г. Карабаш свидетельствует о «чрезвычайно опасной» категории. Около 70 % исследованной территории характеризуются суммарным показателем загрязнения, превышающим значение 128. Наиболее значимые химические элементы «городской ассоциации» (As, Cd, Cu, Se, Pb, Sb, Zn) распределены в почвах практически одинаково: максимальные концентрации приурочены к площадям, примыкающим к действующим производствам медеплавильного завода, и убывают к их периферии – к окраинам города.

Вычисленные коэффициенты суммарного показателя загрязнения по валовому составу почв в некоторых случаях не отображают реальную картину, поскольку не учитывается форма нахождения металлов в почвенном слое. Для определения потенциально доступных форм металлов в почве используют вытяжки с применением ацетатно-аммонийного буфера. Для установления количества подвижных форм металлов проведен эксперимент по получению ацетатно-аммонийных вытяжек из почв на мониторинговых площадках, с последующим измерением в них спектра металлов, аналогичного валовому составу почв с этих площадок. Полученные результаты отражены на гистограммах (рис. 3).

На гистограммах (рис. 3) отчетливо наблюдается резкое снижение концентраций с удалением от источника эмиссии. Для Cu четко виден переход от буферной зоны к условно-фоновой. Для Zn область буферной зоны, исходя из полученных значений (если принять ОДК по этому элементу 150–300 мг/кг), несколько расширяется, что может быть связано с химическим и гранулометрическим составом технологических пылей. Концентрации Cu и Zn значительно повышаются в 4 км от труб медеплавильного завода в южном направлении, что объясняется геоморфологическими особенностями в данной точке наблюдения. Мониторинговая площадка заложена на склоне достаточно высокой сопки, обращенном в сторону завода и принимает на себя пылевой поток при ветрах южного направления. Повышенные концентрации этих элементов в 6,5 км от труб завода в южном направлении объясняются ветровым разносом вещества хвостохранилища, расположенного в этом районе. Аналогичные закономерности наблюдаются в распределении Pb и Cd.

Скачок концентраций Ni и Co (4 км южное направление), может объясняться наличием здесь природной минерализации Ni и Co, чему способствует тип пород этой территории (аподунит-гарцбургитовые серпентиниты). Похожая картина наблюдается в 13 км (район д. Сактаево), где залегают аналогичные породы Таловского массива.

Проблема заложения фоновых площадок в условиях широкого развития горнопромышленного производства на Урале не раз отмечалась исследователями, поскольку в настоящее время, при имеющемся распределении производств, найти площади нетронутые техногенезом практически невозможно [7, 8, 9, 10].

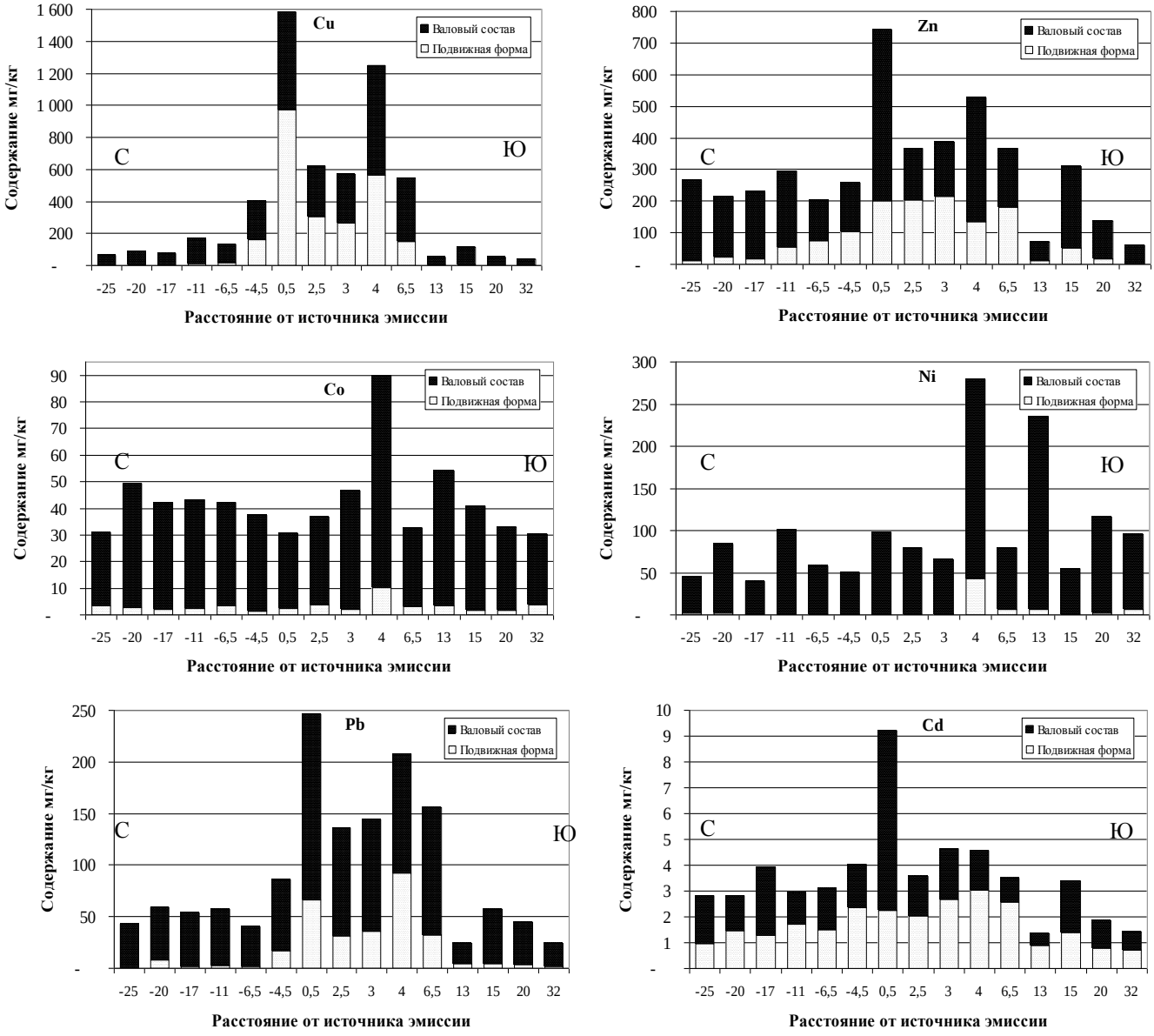


Рис. 3. Соотношение валового содержания металла
и его подвижной формы в интервале 0–5 см гумусового горизонта
на разноудаленных от медеплавильного завода площадках

Необходимо отметить, что, несмотря на аномально высокие концентрации, полученные для гумусово-аккумулятивного горизонта, основная часть металлов в них находится в прочносвязанной форме.

Присутствие большого количества Fe в составе выбросов не приводит к повышению его содержания в почвах импактной зоны на фоне высоких природных концентраций (первые проценты). Как показал эксперимент, Fe находится в прочносвязанной форме, доля его подвижных форм не превышает 2 %, а на фоновых территориях сотые доли процента, что хорошо согласуется с преобладанием в составе поступающих в атмосферу пылей главного носителя железа – фаялита.

На фоновых и условно-фоновых территориях количество подвижных форм Cu в горизонте А не превышает 8 % от валовых независимо от уровня валовых концентраций. При переходе от буферной зоны к импактной наблюдается повышение доли подвижной Cu до 26 % в горизонте А.

В горизонте А на фоновых территориях доля подвижного Pb находится в пределах первых процентов от валового содержания, тогда как в зоне техногенеза – составляет 20–30 %.

Значения долей подвижного Cd в горизонте А, в среднем, составляют 44 % независимо от зоны воздействия. Тип таких соединений Cd и их происхождение, особенно на фоновой территории, неясен. Абсолютные концентрации Cd в горизонте А не превышают 4,5 мг/кг (за исключением ближайшей к заводу площадки – 9,2 мг/кг), что не намного превышает ОДК для почв (3–3,5 мг/кг) [3].

Для определения степени «биодоступности» и усваиваемости металлов при попадании в организм животного мира, в том числе и человека, в последнее время используют базовый физиологический экстракционный тест [11] и модельный раствор, имитирующий легочную жидкость [12] (рис. 4).

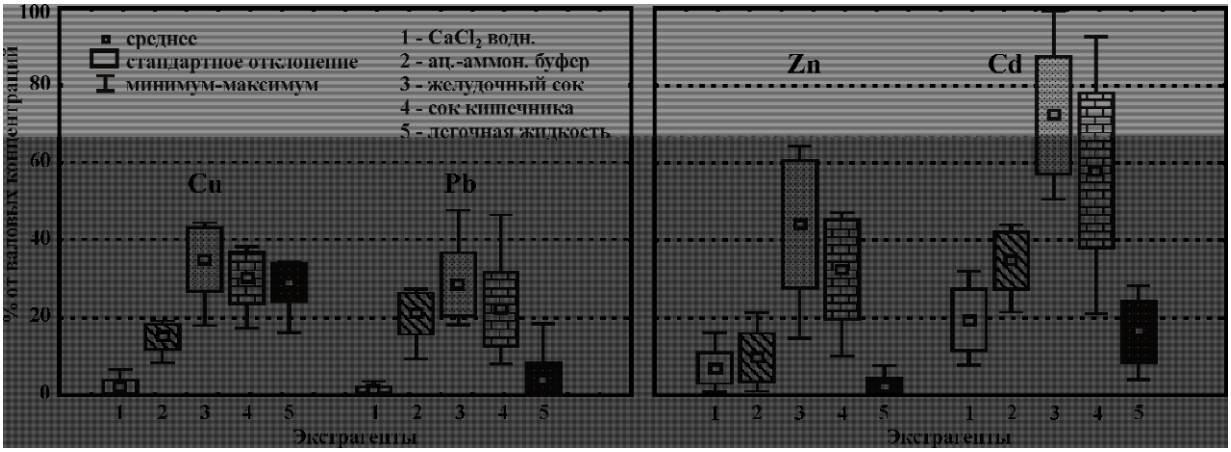


Рис. 4. Биодоступность потенциальных токсикантов в почвах в зависимости от типа экстрагентов:
1 – «Обменные формы»; 2 – «Подвижные» формы; 3, 4 – РВЕТ (базовый физиологический тест); 5 – «Потенциально биодоступные» при вдыхании

Для обоснования использования процедуры базового физиологического экстракционного теста в качестве оценки биодоступных форм тяжелых металлов, было выполнено сравнение степени экстрагируемости традиционно используемыми растворами (нейтральный раствор хлористого кальция и раствор ацетата-аммония). Величины потенциальной «доступности» («обменные» и «подвижные» формы) сравнивались со значениями в базовом физиологическом экстракционном тесте (рис. 4). Как свидетельствуют приведенные данные для почв г. Карабаша, максимальной экстрагирующей способностью обладает синтетический раствор гастросока.

Сопоставление валовых содержаний и их биодоступных форм (желудочный сок) для четырех элементов в городских почвах г. Карабаша свидетельствует о хорошей корреляционной зависимости (рис. 5).

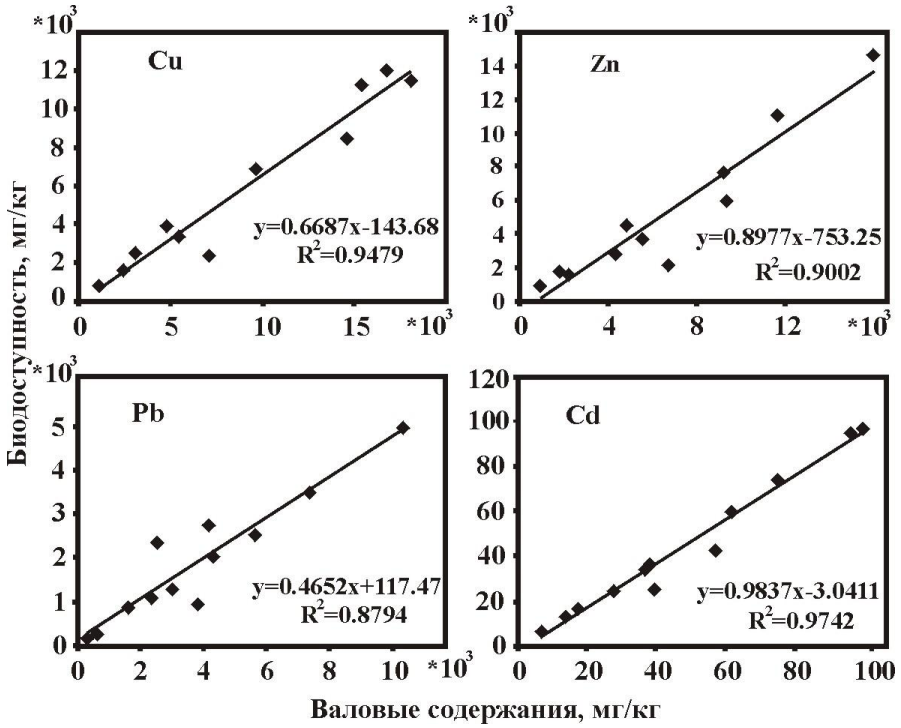


Рис. 5. Соотношения валовых концентраций Cu, Zn, Pb, Cd и их биодоступных форм в почвах г. Карабаша

Таким образом, установлено накопление типоморфного для горнопромышленного техногенеза комплекса халькофильных элементов, которое выражается в увеличении концентрации их в верхних слоях почвы – 5–12 см (независимо от типа почвенного горизонта). На формирование почвенных растворов горизонта А существенное влияние оказывает тип атмосферных осадков и техногенных выпадений, трансформируемых наземной растительностью. Рассматривая состав почв и экспериментальных вытяжек, границу импактной зоны можно провести на расстоянии до 5 км, а буферной – до 15–18 км от медеплавильного завода.

Полевые работы по отбору проб выполнены при финансировании госбюджетной темы ГР № 01201450280, аналитические работы – при финансовом содействии гранта РНФ № 14-17-00691.

Библиографический список

1. Аминов, П.Г. Биогеохимия тяжёлых металлов при горнопромышленном техногенезе (на примере Карабашской геотехнической системы, Южный Урал): дис. … канд. г.-м. наук / П.Г. Аминов. – Миасс: ИМин УрО РАН, 2010. – 176 с.

2. Белогуб, Е.В. Карабашский рудный район. Материалы к путеводителю геолого-экологической экскурсии: научное издание / Е.В. Белогуб, В.Н. Удачин, Г.Г. Кораблев. – Миасс: ИМин УрО РАН, 2003. – 23 с.

3. Udachin, V.N., Williamson, B.J., Purvis, O.W., Spiro, B., Dubbin, W., Herrington, R.J., Mikhailova, I. Assessment of environmental impacts of active smelter operations and abandoned mines in Karabash, Ural Mountains of Russia // Sustainable Development. – 2003. – V. 11. – Pp. 1–10.

4. Williamson, B.J., Mikhailova, I., Purvis, O.W., Udachin, V. SEM-EDX analysis in the source apportionment of particulate matter on *Hypogimnia physodes* lichen transplants around the Cu smelter and former mining town of Karabash, South Urals, Russia // The Science of the Total Environment. – 2004. – V. 322. – Pp. 139–154.

5. Копцик, Г.Н. Устойчивость лесных почв к атмосферному загрязнению / Г.Н. Копцик // Лесоведение. – 2004. – С. 61–73.

6. Taylor and McLennan (1985). Taylor, S.R., and McLennan, S.M. (1995) // The geochemical evolution of the continental crust. Rev. Geophys. – V. 33. – Pp. 241–265.

7. Шафигуллина, Г.Т. Геохимические характеристики техногенных почв горнопромышленных ландшафтов Южного Урала / Г.Т. Шафигуллина, В.Н. Удачин, П.Г. Аминов, К.А. Филиппова // Вестник академии наук РБ. – 2015. – № 4. – С. 93–101.

8. Гашкина, Н.А. Биогеохимическая индикация загрязнения окружающей среды (на примере влияния крупного медеплавильного комбината) / Н.А. Гашкина, Ю.Г. Таций, В.Н. Удачин, П.Г. Аминов // Геохимия. – 2015. – № 3. – С. 264–275.

9. Удачин, В.Н. Геохимия горнопромышленного техногенеза Южного Урала / В.Н. Удачин, П.Г. Аминов, К.А. Филиппова. – Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2014. – 252 с.

10. Аминов, П.Г. Геохимия почв Карабашской геотехнической сиситемы (Южный Урал) / П.Г. Аминов, В.Н. Удачин, К.А. Филиппова, Г.Ф. Лонщакова, С.Ю. Кайгородова // Научное обозрение. – 2013. – № 12. – С. 74–79.

11. Ruby, M.V., Davis, A., Schoof, R., Eberle, S., Sellstone, C.M. Estimation of lead and arsenic bioavailability using a physiological based extraction test // Environ. Sci. Technol. – 1996. – V. 30. – Pp. 422–430.

12. Taunton, A.E., Gunter, M.E., Druschel, G.K., Wood, S.A. Geochemistry in the lung: reaction-path modelling and experimental examination of rock forming minerals under physiologic conditions // Amer. Mineral. – 2010. – V. 95. – Pp. 1624–1635.

К содержанию

УДК 553.2(470.55/.58)

МИНЕРАЛЫ ВИСМУТА В ГОССАНИТАХ АЛЕКСАНДРИНСКОГО МЕДНО-ЦИНКОВО-КОЛЧЕДАННОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ЮЖНЫЙ УРАЛ)

***Н.Р. Аюпова*[1,2]**

В госсанитах месторождения описаны минералы висмута – тетрадимит Bi_2Te_2S, теллуровисмутит Bi_2Te_3 и раклиджит $PbBi_2Te_4$, приуроченные к контакту частично окисленных халькопиритовых и сфалеритовых рудокластов с нерудной матрицей, гематитовым псевдоморфозам по рудокластам и основной карбонат-хлорит-гематитовой массе. В составе тетрадимита отмечаются примеси Se 0,53–0,66 мас. % и Ag 0,3–1,07 мас. %, иногда Pb до 7,79 мас. %; теллуровисмутита – Pb до 4,90 мас. %, раклиджита – Se до 1,11 мас. %, Ag до 2,47 мас. %, содержание Pb варьирует от 16,00 до 28,43 мас. %. Концентрация Bi в зоне субмаринного окисления колчеданных руд, в виде собственных минеральных форм, вероятно, связана со скоростью его мобилизации, зависящей от как физической, так и химической устойчивости сульфидов, содержащих Bi в виде изоморфной примеси.

Ключевые слова: Урал, медно-цинково-колчеданные руды, госсаниты, висмут, минералы.

Александринское месторождение приурочено к северной части Восточно-Магнитогорской палеоостровной дуги на Южном Урале и относится к баймакскому (куроко) типу колчеданных месторождений [4; 5]. Основная масса руд сосредоточена в рудной залежи № 1, образующей рудокластическую линзу с реликтом гидротермального сульфидного холма с многочисленными фрагментами халькопирит-сфалерит-баритовых палеогидротермальных труб [5; 7]. На восточной выклинке рудной залежи в хлорит-гематитовых продуктах субмаринного окисления руд – госсанитах, переслаивающихся с сульфидными турбидитами, установлены высокие содержания висмута. В отдельных пробах содержание висмута достигает 420 г/т. В целом, среднее содержание висмута в рудах рудной залежи № 1 варьирует от 30 до 110 г/т. Выявлено, что в палеогидротермальных трубах курильщиков высокие содержания висмута характерны для пирита оболочки (ср. сод. 30–38 г/т) и борнита осевого канала (ср. сод. 218 г/т), а в обломочных рудах висмутом обогащен поздний пирит (124 г/т), образованный

[1] Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс.
[2] Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Миасс.

в результате гальмиролиза сульфидных частиц [4]. Считается, что висмут входит в состав сульфидов в качестве изоморфной примеси. Минералы висмута в рудах Александринского месторождения не выявлены.

Оптическое исследование госсанитов проводилось на микроскопе Olympus BX51. Химический состав минералов висмута определялся с помощью рентгеноспектральных анализов, выполненных на приборе TESCAN VEGA3 SBU с энергодисперсионным анализатором EDAX в Институте минералогии УрО РАН (аналитик И.А. Блинов).

Сульфидный материал в хлорит-гематитовых госсанитах представлен реликтовыми рудокластами халькопирита и сфалерита и многочисленными псевдоморфозами гематита по рудокластам. Формирование гематитовых псевдоморфоз рассматривается как результат стадийных минеральных преобразований на морском дне, во время которых гидроксиды железа, замещающие сульфиды, постепенно в процессах литогенеза трансформировались в гетит, а затем в гематит [1]. На Александринском месторождении минералогическая эволюция госсанитов определялась присутствием обильных сфалеритовых и халькопиритовых рудокластов, образованных по обломкам пирита. Основная масса госсанитов состоит из кальцита, хлорита, игольчатых кристаллов гематита и тонкодисперсных срастаний кварца с гематитом. Из минералов висмута в госсанитах обнаружены тетрадимит, теллуровисмутит и раклиджит, ассоциирующие с самородным золотом.

Тетрадимит Bi_2Te_2S встречается в виде листоватых выделений размером до 10 мкм, в редких случаях – до 20 мкм. Основные находки тетрадимита приурочены: (1) к контакту халькопиритовых и сфалеритовых обломков с нерудной матрицей, (2) гематитовым псевдоморфозам по халькопиритовым и сфалеритовым обломкам, а также (3) в гематите основной массы. В составе тетрадимита отмечаются примеси Se 0,53–0,66 мас. % и Ag 0,3–1,07 мас. %, а в единичных случаях Pb до 7,79 мас. %.

Теллуровисмутит Bi_2Te_3 образует как сростки с тетрадимитом, так и самостоятельные включения в гематитовых псевдоморфозах и в основной хлорит-гематитовой матрице. Самостоятельные выделения теллуровисмутита обычно имеют прямолинейные ограничения. В составе теллуровисмутита присутствует примесь Pb до 4,90 мас. %.

Раклиджит $PbBi_2Te_4$ представлен в виде отдельных мельчайших выделений (до 5 мкм) на контакте халькопирита и гематитовых кристаллов в карбонатной основной массе. Установлено, что в его составе, так же как и в составе тетрадимита, присутствуют примеси Se 1,11 мас. % и Ag 2,47 мас. %, и наблюдается широкая вариация в содержаниях Pb (от 17 до 28,43 мас. %).

Известно, что висмут в колчеданных рудах входит в состав наиболее высокотемпературной геохимической ассоциации [6]. Установлено, что

самородный висмут и теллуриды висмута – характерные минералы крупнозернистых контактово-метаморфизованных руд и сульфидных прожилков рудоподводящих зон колчеданных месторождений [3]. Многочисленные находки теллуридов висмута связаны с трубами «черных курильщиков», где они приурочены к высокотемпературному халькопириту [4]. В тоже время редкие сульфовисмутиды колчеданных руд – виттихенит, эмплектит и айкинит установлены в субмаринных оксидно-железистых продуктах окисления мелкообломочных сульфидных руд месторождения Лаханос (Восточные Понтиды) [2]. Находка минералов висмута в различных рудных фациях колчеданных месторождений, несомненно, вызывает интерес для понимания последовательности минералообразования на завершающем этапе разрушения и придонного низкотемпературного преобразования колчеданных залежей. Вероятно, концентрация Bi в зоне субмаринного окисления колчеданных руд в виде собственных минеральных форм связана со скоростью его мобилизации, зависящей от как физической, так и химической устойчивости сульфидов, содержащих Bi в виде изоморфной примеси.

Работы выполнены по госбюджетной теме Института минералогии УрО РАН № АААА-А16-116021010244-0 и в рамках проекта № 15-11-5-23.

Библиографический список

1. Аюпова, Н.Р. Гальмиролититы Узельгинского колчеданоносного поля (Южный Урал) / Н.Р. Аюпова, В.В. Масленников В.В. – Миасс: УрО РАН, 2005. – 199 с.

2. Аюпова, Н.Р. Сульфовисмутиды в оксидно-железистых продуктах субмаринного окисления обломочных руд медно-цинково-колчеданного месторождения Лаханос (Восточные Понтиды) / Н.Р. Аюпова, В.В. Масленников // Записки РМО. – 2013. – № 2. – С. 83–93.

3. Викентьев, И.В. Формы нахождения и условия концентрирования благородных металлов в колчеданных рудах Урала / И.В. Викентьев, В.П. Молошаг, М.А. Юдовская // Геология рудных месторождений. – 2006. – № 2. – С. 91–125.

4. Масленников, В.В. Токсичные элементы в колчеданообразующих системах: монография / В.В. Масленников, Н.Р. Аюпова, С.П. Масленникова и др. – Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2014. – 245 с.

5. Тесалина, С.Г. Александринское медно-цинково-колчеданное месторождение (Восточно-Магнитогорская палеоостровная дуга, Урал): монография / С.Г. Тесалина, В.В. Масленников, Т.Н. Сурин. – Миасс: ИМин УрО РАН, 1998. – 228 с.

6. Hannington, M.D. Sulfide mineralogy, geochemistry, and ore genesis of the Kidd Creek deposit: Part II. The bornite zone / M.D. Hannington, W. Bleeker, I. Kjarsgaard // Economic Geology Monograph. – 1999. – V. 10. – Pp. 225–266.

7. Maslennikov, V.V. Tellurium-bearing minerals in zoned sulfide chimneys from Cu-Zn massive sulfide deposits of the Urals, Russia / V.V. Maslennikov, S.P. Maslennikova, R.R. Large, L.V. Danyushevskiy, R.J. Herrington, C.J. Stanley // Mineralogy and Petrology. – 2013. – V. 107(1). – Pp. 67–99.

К содержанию

УДК 553.411(470.55/.58) + 550.4

МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ И ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГЛИН АЛЕКСАНДРОВСКОГО ЗОЛОТОРУДНОГО ПОЛЯ (ЮЖНЫЙ УРАЛ)

***В.А. Муфтахов*[1,2], *А.М. Юминов*[1,2], *В.В. Зайков*[1,2]**

На вскрытых канавами участках Александровского золоторудного поля определен минеральный состав глин коры выветривании и их геохимичекие особенности. Глинистый материал представлен низко упорядоченной смесью минералов каолинит-галлуазитового ряда и смешаннослойными смектитами при подчиненном количестве хлорита монтморилонита. Выделены три ассоциации элементов, характеризующие разные этапы геологических процессов. Первая связана с основным и ультраосновным субстратом подстилающих кору выветривания пород. Второй и третий ассоциативные ряды связаны с поздними метасоматическими изменениями – высокотемпературными и низкотемпературными соответственно.

Ключевые слова: Александровское золоторудное поле, золотое оруденение, глинистые минералы, геохимия.

Геологическое строение участка. Александровское золоторудное поле расположено в 1–3 км северо-западнее одноименного поселка (Кизильский район, Челябинской обл.) и приурочено к крупной антиклинальной структуре, ядро которой сложено вулканогенно-осадочными отложениями гумбейской свиты (D_2gm), а крылья и периклинальное замыкание складки – осадочными отложениями новобуранной свиты (D_2nb). Авторами в пределах рудного поля выделены три линзовидные золотоносные зоны северо-восточного простирания, большей частью перекрытые четвертичными отложениями [1, 2].

[1] Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Миасс.
[2] Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс.

В центральных частях золотоносных зон фиксируются продукты окисления прожилково-вкрапленных сульфидных руд, представленные бурыми железняками, охрами и сыпучками. Бурые железняки в основном сложены гетитом, значительно реже встречаются гематит и барит. Данные анализов показали, что в продуктах окисления содержания золота достигает 8 г/т. На периферии зон преобладают в разной степени лимонитизированные породы.

В золотоносных зонах присутствуют кварцевые жилы. Среди жил выделены два типа. Первый представлен относительно крупные (мощность 2–7 см, в отдельных случаях до 30 см) крутопадающие (аз. падения 285º, угол падения 80º) образованиями, сопровождаемые хлорит-серицит-кварцевыми метасоматитами. Жил второго типа характеризуются меньшей мощностью 0,5–1 см и иными элементами залегания (аз. падения 305º, угол падения 70º). Жилы группируются в отдельные рои, находящихся на удалении 5–15 м друг от друга, реже представлены одиночными телами.

Коренные выходы в подавляющем большинстве случаев перекрыты делювиальными и элювиальными отложениями. Структурный элювий, как правило, характеризуется плохо диагностируемым субстратом. Материал представлен рыхлой желтовато-серой суглинистой массой, содержащей редкие обломки выветренных андезибазальтов. Местами в суглинках встречаются выделения кристаллов гипса размером 2–3 мм. Концентрация золота и серебра составляет 0,18 и 0,50 г/т соответственно [3].

Верхняя часть золотоносных зон, сложена красно- и пестроцветными суглинистыми продуктами нередко несущее гетитовое, гематитовое и тодорокитовое обохривание. Для глинистых минералов характерно тонкодисперсные размеры, слоистое строение, неупорядоченное состояние, смешаннослойность, совместное нахождение, широкие пределы изоморфизма в структуре. Основным минеральным компонентом глин являются слоистые силикаты. Рентгено-структурный анализ выявил присутствие в материале проб следующих компонентов.

Красноцветные суглинки имеют широкое распространение на участке. Основа глинистой составляющей представлена смесью минералов ряда каолинит-галлуазит, причем для последнего характерно преимущественное распространение. Дифрактограммы характеризуются уширенными рефлексами, что указывает на низкую упорядоченность минерала. Суглинки пронизаны сетью прожилков и содержат гнездовую вкрапленность гематита черного цвета. Возможно, эти прожилки наследуют черты прожилковой сульфидной минерализации. Ориентировка прожилков хаотическая. Кроме того, в суглинках отмечено присутствие небольшого количества кварца, полевого шпата, иногда гипса и кальцита.

Пестроцветные суглинки в основном приурочены к зонам выхода крупных скоплений бурых железняков и местам сосредоточения кварце-

вых жил. Они образуют отдельные тела мощностью 10–25 м, разделенные нерудными интервалами, и фиксируются на протяжении 250–300 м. На отдельных участках в глинах присутствует обломки бурых железняков размером от первых см до 10–15 см в поперечнике. Бурые железняки в основном сложены гетитом, значительно реже встречаются гематит и барит. Последний образует пленчатые и прожилковидные выделения. По своему строению и минеральному составу пестроцветные суглинки близки к красноцветным, отличаясь от последних наличием большого количества красящих оксидов и гидроокисдов железа.

Охристые суглинки встречаются в ограниченном количестве. В составе материала также преобладают минералы каолинит-галлуазитового ряда, а также хлорит и небольшое количество монтморилонита. Обломочная часть представлена зернами плагиоклаза и кварцем.

Зеленовато-серые суглинки и близкие к ним *серовато-фисташковые суглинки* являются наиболее распространенными на изучаемой территории, они покрывают значительные площади в местах выходов вулканогенно-осадочных пород гумбейской свиты. Для данных пород характерно присутствие большого количества смешаннослойных смектитов, при подчиненном количестве галлуазита и, особенно, хлорита. В отдельных местах галлуазит «пропитывает» глины и образует фиброзные нарастания на трещинах. В фисташковых суглинках отмечен монтмориллонит. Глинистая масса содержит включения кварца, полевого шпата, иногда гипса и кальцита.

Отдельного рассмотрения заслуживают *серовато-зеленые суглинки,* получившие развитие по серпентинитам. Они слагают небольшое линзообразное тело поперечником до 10 м на северо-восточной выклинки участка. В составе глинистого материала смешаннослойных фаз, гидрослюд и галлуазита.

Геохимические особенности коры выветривания. Спектральный полуколичественный анализ глин в комплексной лаборатории АО «Челябинскгеосъемка» (аналитик Храмов В.В.) показал следующее: Cd, Bi, La, Li, Nb, Ta – не обнаружены; содержание As – ниже предела обнаружения; Pb, Mo, Sr, W, Be, Zr, Ga, Sc, Y – в пределах кларковых значений.

Никель (Ni). Содержание никеля в пробах глин и суглинков в среднем варьирует в пределах от $20{,}24 \times 10^{-3}$ % для пестроцветных глин до $27{,}72 \times 10^{-3}$ % для красноцветов. Пониженные содержания никеля ($12{,}33 \times 10^{-3}$ %) характерны для бурых железняков, а повышенные ($29{,}42 \times 10^{-3}$ %) – для участков глин с остатками кварцевых жил. Максимальные средние содержания Ni отмечаются в зеленовато-серых глинах с остатками серпентинита ($90{,}00 \times 10^{-3}$ %).

Кобальт (Co). Повышенные средние значения кобальта связаны с красноцветными, пестроцветными глинами ($16{,}70 \times 10^{-3}$ % и $11{,}69 \times 10^{-3}$ % соот-

ветственно), развивающихся по базальтам (встречены реликты неизмененных пород). Максимальные средние содержания Co отмечаются в зеленовато-серых глинах с остатками серпентинита (22,50x10^{-3} %).

Хром (Cr). Средние содержания хрома в рассматриваемых породах 10–13*10^{-3} %. Несколько повышенные значения (до 15*10^{-3} %) отмечаются в пестроцветных и красноцветных глинах. Максимальные значения хрома (до 50*10^{-3} %) связаны с зеленовато-серыми суглинками.

Марганец (Mn). Марганец имеет среднее значения, по встреченным типам глин, от 122*10^{-3} % в серовато-охристых глинах, до 200*10^{-3} % в красноцветных. Фоновые значения – 154*10^{-3} %. Экстремально низкими средними значениями (57*10^{-3} %) характеризуются пробы, содержащие цебень бурых железняков.

Ванадий (V). Содержание ванадия выше кларковых. Средние значения красноцветных глин 16,0x10^{-3} %, пестроцветных и охристых – около 15,0x10^{-3} %. Максимальные значения (18,33x10^{-3} %) отмечены в пробах, содержащих обломки бурых железняков.

Титан (Ti). Отмечаются только единичные пробы с содержанием Ti 700*10^{-3} %, связанные с выветрелыми плитчатыми базальтами.

Медь (Cu). Средний уровень содержания Cu в породах в целом не превышает кларковых содержаний (4,7*10^{-3} %, по Виноградову).

Цинк (Zn). Средние содержания цинка колеблются от 8*10^{-3} % для щебня бурых железняков до 23*10^{-3} % для зеленовато-серых суглинков. В остальных типах глин средние содержания цинка соответствуют 12*10^{-3} %.

Свинец (Pb). В целом, содержание свинца в районе исследования понижено – при кларковых содержаниях 1,6*10^{-3} % (по Виноградову, 1962), Средние содержания свинца по типам глин в разрезе не имеет большой вариативности (от 0,6*10^{-3} % до 0,8*10^{-3} %). Минимальные значения (0,43*10^{-3} %) наблюдаются у проб бурых железняков.

Серебро (Ag). Серебро отмечено только в нескольких пробах (до 0,1x10^{-3} %), где оно связано с прослоем лимонитовых «бобовин».

Барий (Ba). Различные типы глин, слагающие кору выветривания, дифференцируются по средним содержаниям бария: минимальные значения характерны для бурых железняков и красноцветных глин – 13,33*10^{-3} % и 28,78*10^{-3} % соответственно; для серовато-охристых глин – 57,86*10^{-3} %; для пестроцветных – 74,57*10^{-3} %; серо-зеленых – 89,0*10^{-3} %.

Олово (Sn). Средние содержания олова колеблются от 0,1x10^{-3} % в бурых железняках до 0,3x10^{-3} %, при кларковых содержаниях 0,25x10^{-3} % (Виноградов, 1962), что соответствует рассчитанным фоновым содержаниям. Максимальные значения (0,5–0,.6x10^{-3} %) Sn содержится в зеленовато-серых суглинках с сажистыми вкраплениями.

Сурьма (Sb). Содержание сурьмы в целом невысокое, ниже кларковых значений (0,05*10^{-3} % по Виноградову).

Скандий Sc. Средние содержания скандия по типам глин находятся в пределах кларковых содержаний. И лишь незначительно повышаются в зеленовато-серых глинах с реликтами серпентинита ($2{,}25x10^{-3}$ %), красноцветных ($1{,}84x10^{-3}$ %) и охристых глинах ($1{,}93x10^{-3}$ %).

Иттрий (Y), иттербий (Yb). Иттрий и иттербий в пробах ведут себя одинаково. В целом среднее содержание иттрия в глинах $2{,}0x10^{-3}$ % (иттербия – $0{,}2x10^{-3}$ %); в серо-зеленых глинах с обломки серпентинита – Y $5{,}0x10^{-3}$ % (Yb – $0{,}5x10^{-3}$ %).

Золото (Au) анализировалось отдельно методом атомно-абсорбционного анализа в лаборатории Башкирской золотодобывающей компании, и в качестве контроля, в Комплексной лаборатории АО «Челябинскгеосъемка». Данный анализ не показал наличия в глинистом материале каких-либо значимых содержаний золота.

Результаты исследований. В целом, изучаемый разрез характеризуется неравномерным распределением рудных элементов и незначительным уровнем их накопления. Ореолы аномальных концентраций практически всех рудных элементов распределяются в породах всех формаций и имеют узколокальный и точечный характер. По всей видимости, при гидротермальном воздействии, происходило перераспределение элементов. Такие элементы, как марганец, цинк, свинец, медь, никель, хром, кобальт, имеют средние содержания близкларковые и вышекларковые в породах всех комплексов. Остальные, в основном, имеют пониженные средние содержания, а серебра – резко пониженные.

Анализируя характер распределения элементов, можно выделить три основные ассоциации:

1. Ряд Ni – Co – Cr – Zn.
2. Ряд Pb – Mn – Sc – Mo – Ag.
3. Ряд Ba – Sr – Sb – Sn – Be.

Очень хорошо коррелируют между собой Cu и Ge.

Первый ряд связан с основным и ультраосновным субстратом подстилающих кору выветривания пород и никакой специфический нагрузки не несут.

Второй и третий ассоциативные ряды связаны с метасоматическими изменениями. Так, ряд Pb – Mn – Sc – Mo – Ag, судя по повышенным средним содержаниям этих элементов в пробах с реликтами кварцевых жил, возможно, связан с кварц-сульфидной минерализацией, потенциально золотоносной. Здесь важную роль играют сульфиды (пирит, халькопирит, галенит) – носители золота и серебра.

Третий ряд, вероятно, связан с еще более поздними низкотемпературными гидротермальными процессами, результатом которого является образование барита, галенита и халькопирита. О наложенном характере такой минерализации могут говорить относительно высокие содержания

элементов этого ряда практические во всех типах глин изученного разреза (с некоторыми вариациями), а также хорошая коррелируемость их с кварцевыми жилами. Это возможно в том случае, когда происходит телескопирование поздних растворов по имеющимся каналам транспортировки.

Медь – элемент, который, по-видимому, относится к обеим ассоциациям. Встречается в виде халькопирита и малахита, замещающего его.

Результаты атомно-абсорбционного анализа данных проб не показали каких-либо значимых содержаний золота. Видимо, это связанно с тем, что золото находится в рассеянной форме в сульфидах и в процессе окисления последних выносится и переотлагается в зонах развития бурых железняков, лимонитовых «бобовин» и пр.

Основанием для подобных выводов является наличие на Урале месторождений, образованных в аналогичной геологической обстановке.

Библиографический список

1. Зайков, В.В. Александровское золоторудное поле (Южный Урал) / В.В. Зайков, А.М. Юминов, В.А. Муфтахов, М.Е. Романенко // Наука ЮУрГУ: материалы 67-й научной конференции. Секции естественных наук. Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2015. – С. 425–429.

2. Перспективы золотоносности Южно-Амамбайского участка: отчет по хоздоговорной теме / Институт минералогии УрО РАН; рук. В.В. Зайков; исп. А.М. Юминов [и др.]. – Миасс: ИМин УрО РАН, 2004ф. – 134 с.

3. Информационный отчет о результатах работ по договору с ООО «Геоновация» «Минералого-петрографическое изучение руд и вмещающих пород лицензионного участка «Амамбайский» / отв. исп. В.А. Муфтахов, исп. А.М. Юминов, В.В. Зайков. – Миасс, 2015. – 91 с.

К содержанию

УДК 549.6(470.5)

НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО МИНЕРАЛОГИИ ВИШНЁВЫХ ГОР НА УРАЛЕ

Е.П. Макагонов[1,2], В.А. Муфтахов[1,2]

В фенитизированных породах Вишнёвогорского миаскитового массива описаны силикат-карбонатные прожилки с необычной редкоземельной минерализацией. Дана краткая характеристика акцессорных редкоземельных минералов: перрьерита-(Ce), алланита-(Ce), церфосфорхаттонита, апатита-(CaOH), галгенбергита-(Ce), анкилита-(Ce).

Ключевые слова: Вишнёвогорский миаскитовый массив, редкоземельные минералы.

В фенитизированных амфиболитах, залегающих в кровле Вишнёвогорского миаскитового массива, встречены прожилки силикат-карбонатных пород с необычной редкоземельной минерализацией. Главные минералы прожилков: кальцит, флогопит, альбит. Содержание этих минералов переменное, в середине прожилков обычно преобладает кальцит. Акцессорные минералы: ильменит, рутил, алланит-(Ce), апатит-(CaOH), монацит-(Ce), анкилит-(Ce). В прожилках установлены новые минералы для Вишнёвых гор: перрьерит-(Ce), галгенбергит-(Ce), церфосфорхаттонит. Списки минералов Вишнёвых гор приведены в работах [1, 2].

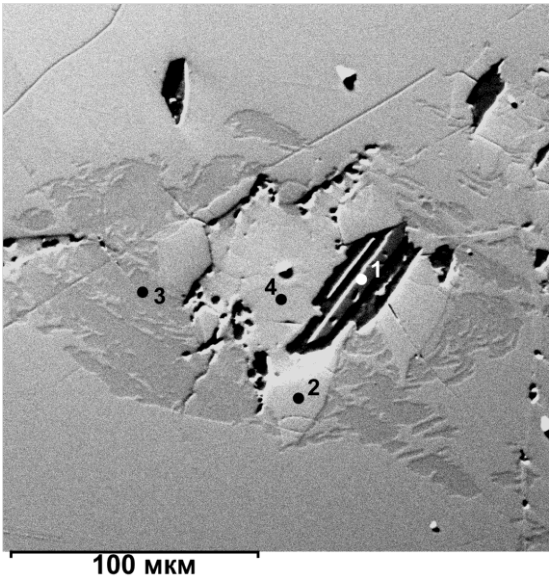


Рис. 1. Алланит-(Ce) (1) и анкилит-(Ce) (4) в пустотке перрьерита (2–3)

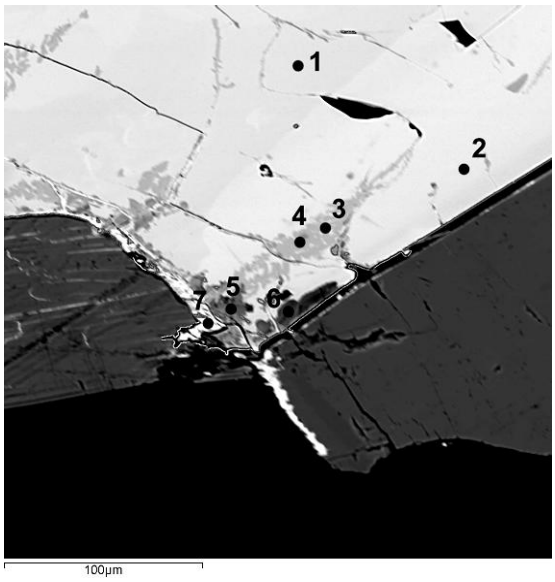


Рис. 2. Выделение галгенбергита-(Ce) (7) на границе с перрьеритом-(Ce) (1–6)

[1] Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Миасс.
[2] Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс.

Перрьерит-(Ce) $(Ce,La,Ca\ldots)_4(Ti,Fe)_5Si_4O_{22}$ встречается в виде одиночных индивидов размером до 1,5 см и друзочек мелких кристаллов. Кристаллы хорошо образованы с гранями форм *a* {100}, *c* {001}, *r* {$\bar{1}$10}, *o* {$\bar{1}$11}, *p* {111}, *m* {110}, *n* {310}, *s* {$\bar{3}$12}, *x* {$\bar{3}$02}. Цвет смолянисто-чёрный, просвечивает в краях тёмно-красным цветом. Минерал метамиктный. Рентгенограмма минерала, прокалённого в аргоне при температуре выше 650 °C, соответствует рентгенограмме перрьерита (табл. 1). Химический состав приведён в таблице 2, анализы 1–2.

Таблица 1

Дифрактограмма перрьерита из Вишнёвых гор

hkl	1		2		hkl	1		2	
	d, A	I, %	d, A	I, %		d, A	I, %	d, A	I, %
100	11.788	9			022,	2.505	24	2.50453	16.8
001	10.823	7	10.75756	13.4	-222	2.459	6		
002	5.405	15	5.37878	18.3		2.411	3		
110	5.17	23	5.15761	26.1		2.333	4		
	5.007	12				2.279	3		
	4.39	8			-405	2.243	13		
11-2, -112	4.084	24	4.07403	25.5	-601, 0 23	2.223	11		
	3.858	7			42-1	2.172	37	2.1732	25.7
003	3.592	24	3.58585	12.4	-422			2.16247	12.7
31-1, -311	3.556	29	3.54887	29	-311	2.157	27	2.15495	11.8
112	3.452	21	3.44899	20.7	313	2.132	14		
	3.384	9				2.1	6		
	3.343	11				2.072	8		
	3.204	11			024	1.949	46	1.94952	30.7
400	3.132	16	3.13026	20.1		1.838	9		
40-3	3.043	28	3.03758	26.3	-225	1.808	9		
31-3	2.98	100	2.97739	88.9		1.79	14		
311	2.949	92	2.94725	100	-623	1.752	14		
020	2.829	47	2.83005	39.7		1.727	11		
	2.766	8			33-3	1.693	8	1.66087	12.1
401	2.734	15			331	1.657	21	1.65558	11.8
004	2.691	48	2.68939	39.7	-805	1.607	9		
404	2.625	9			-426	1.592	14		
	2.566		9		-716	1.572	12		

Примечание. 1 – перьерит-(Ce) из Вишнёвых гор (дифрактометр ДРОН-2.0, Cu-излучение с монохроматором, аналитик Т.М. Рябухина; ИМин УрО РАН); 2 – http://database.iem.ac.ru/mincryst/rus/s_carta.php?PERRIERITE-(La)+8545 Перьерит-(La) (PERRIERITE-(La)).

Алланит-(Ce) $CaCeAl_2Fe(SiO_4)(Si_2O_7)O(OH)$ отмечается в виде зёрен микронного размера во включениях в перрьрите совместно с анкилитом (рис. 1). Химический состав приведён в таблице 2, анализ 3.

Церфосфорхаттонит $(Ce,LREE)Th[PO_4]SiO_4$ выделения неправильной формы размером до 5 мкм. Диагностирован на основе химического анализа (табл. 3, анализ 2).

***Апатит*-(CaOH)** $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ наблюдаются в виде кристаллов с гексагональным сечением размером до 2 мм в породообразующем агрегате. Для его состава характерно присутствие резкоземельных элементов (см. табл. 3, анализ 1). Название минерала дано по [3].

Таблица 2

Химический состав минералов из Вишнёвых гор (мас. %)

	1	**2**	**3**	**4**
SiO_2	20.12	19.76	29.51	0.13
TiO_2	17.51	17.24	1.13	47.63
Al_2O_3	2.24	1.86	11.08	–
Fe_2O_3	8.77	9.0687	17.18	–
FeO	–	–	–	44.39
MnO	0.8	0.55	0.65	4.8
MgO	0.51	–	0.88	–
CaO	3.81	3.11	9.21	
BaO	0.94	–	–	–
SrO	1.12	1.8	–	–
ZrO_2	–	0.43	–	–
Nb_2O_5	–	0.45	–	0.56
Sc_2O_3	0.21	0.04	–	–
La_2O_3	15	15.75	9.34	0.59
Ce_2O_3	19.2	20.94	12.16	–
Pr_2O_3	1.36	1.5	1.02	–
Nd_2O_3	4.64	4.08	2.82	–
Sm_2O_3	0.45	–	–	–
Dy_2O_3	–	0.88	0.32	1.56
Ho_2O_3	0.48	–	0.33	–
Er_2O_3	0.62	–	0.85	0.44
Yb_2O_3	0.63	–	–	–
ThO_2	0.56	1.37	0.74	–
UO3	0.3	–	–	–
V_2O_5	0.86	0.78	–	–
Сумма	100.13	99.61	97.22	100.1
Коэффициенты формул				
Si	4.00	4.03	3.03	–
Ti	2.62	2.64	0.09	0.91
Al	0.52	0.45	1.34	–
Fe	1.31	1.39	1.33	0.95
Mn	0.13	0.09	0.06	0.10
Mg	0.15	0.00	0.13	–
Ca	0.81	0.68	1.01	–
Ba	0.07	–	–	–
Sr	0.13	0.21	–	–
Zr	–	0.04	–	–
Nb	–	0.04	–	0.01
Sc	0.04	0.01	–	–
La	1.10	1.18	0.35	0.01
Ce	1.40	1.56	0.46	–
Pr	0.10	0.11	0.04	–
Nd	0.33	0.30	0.10	–
Sm	0.03	–	–	–
Dy	–	0.06	0.01	0.01
Ho	0.03	–	0.01	–
Er	0.04	–	0.03	–
Yb	0.04	–	–	–
Th	0.03	0.06	0.02	–
U3	0.01	–	–	–
V	0.11	0.11	–	–
Количество катионов в формулах	13	13	8	2

Примечание. 1–2 – перрьерит, 3 – алланит-(Ce), 4 – ильменит. Знак «–» – не установлено. Аналитик В.А. Муфтахов.

Таблица 3

Химический состав редкоземельных фосфатов
и карбонатов Вишнёвых гор (мас. %)

	1	2	3	4	5
SiO_2	–	7.45	0.76	–	–
TiO_2	–	1.33		0.08	–
Al_2O_3	–	–	–	0.22	–
Fe_2O_3	–	–	–	0.14	–
FeO	–	0.91	0.18	–	0.44
MnO	0.12	0.16	0.13	–	0.87
MgO			–	–	0.45
CaO	51.55	0.54	8.08	1.51	52.54
BaO	–	–	2.0	–	–
SrO	1.84	2.7	1.7	17.87	1.73
Sc_2O_3	–	0.23	0.16	–	0.47
Y_2O_3	–	–	0.7	0.34	0.33
La_2O_3	0.63	15.59	21.82	17.99	–
Ce_2O_3	1.39	22.13	24.05	23.67	–
Pr_2O_3	0.37	2.34	2.63	2.15	–
Nd_2O_3	0.51	4.59	5.7	4.98	–
Sm_2O_3	–	–	0.68	–	–
Gd_2O_3	–	–	0.45	0.58	–
Tb_2O_3	–	–	0.07	0.51	–
Dy_2O_3	–	–	–	0.35	–
Er_2O_3	–	–	0.43	—	–
Yb_2O_3	–	—	–	0.27	–
ThO_2	0.38	24.96	–	0.23	
P_2O_5	42.41	13.45		–	–
SO_3	0.29	–	–	–	–
Сумма	99.49	96.38	69.54	70.89	56.83
Коэффициенты формул					
Si	–	0.66	0.07	–	–
Ti	–	0.09	–	0.03	–
Al	–	–	–	0.13	–
Fe	–	0.07	0.01	0.05	0.01
Mn	–	0.01	0.01	–	0.01
Mg	–	–	–	–	0.01
Ca	4.49	0.05	0.80	0.78	0.94
Ba	–	–	0.07	–	–
Sr	0.08	0.14	0.09	5.00	0.02
Sc	–	0.02	0.01	–	0.01
Y	–	–	0.03	0.09	–
La	–	0.51	0.74	3.20	–
Ce	0.02	0.72	0.81	4.18	–
Pr	–	0.08	0.09	0.38	–
Nd	0.02	0.15	0.19	0.86	–
Sm	–	–	0.02	–	–
Gd	0.01	–	0.01	0.09	–
Tb	–	–	–	0.08	–
Dy	–	–	–	0.05	–
Er	–	–	0.01	0.00	–
Yb	0.01	–	–	0.04	–
Th	–	0.50	–	0.03	–
P	2.97	1.01	-	–	–
S	0.03	–	–	–	–
Количество катионов в формулах	3	4	3	15	1

Примечание. 1 – апатит-(CaOH), 2 – церфосфорхаттонит, 3 – галгенбергит-(Ce), 4 – анкилит-(Ce), кальцит. Аналитик В.А. Муфтахов.

Галгенбергит-(Ce) $CaCe_2(CO_3)_4 * H_2O$, наблюдается в виде тонких микронных плёнок на кристаллах перрьерита (рис. 2). Диагностирован по химическому составу (см. табл. 3 анализ 3).

Анкилит-(Ce) $SrCe(CO_3)_2(OH)\ H_2O$. Округлые зёрна светло-жёлтого цвета размером до 1 мм в карбонатной массе и микронные включения в перрьерите (см. рис. 1). Химический состав отличается от стехиометрического. Кроме анализа № 4 в таблице 3 получено ещё 4 анализа, практически идентичные приведённому. Эти анализы больше соответствуют не утверждённому минералу амбатоариниту $Sr(Ce,La)_2CO_3$.

Кальцит $CaCO_3$. Большая часть минерала имеет простой, практически стехиометрический состав: CaO 50,78 мас. %. Кроме того встречаются кальциты с Fe, Mn, Mg, Ba, , Sr, Sc (см. табл. 3 анализ 5).

Ильменит $FeTiO_3$ и ***рутил*** TiO_2 отмечаются в виде тонких включений в перрьрите. По-видимому, эти минералы являются продуктами распада перрьерита. В минералах обычна примесь Mn, Nb, La и др. (см. табл. 2, анализ 4).

Библиографический список

1. Кобяшев, Ю.С. Минералы Вишневых и Потаниных гор / Ю.С. Кобяшев, Е.П. Макагонов, С.Н. Никандров. – Миасс: Изд-во ИГЗ, 1998. – 79 с.

2. Попова, В.И. Карбонаты Вишнёвогорского Zr-Nb-месторождения (Южный Урал) / В.И. Попова, В.А. Попов, С.Н. Никандров, Е.И. Чурин, И.А. Блинов, П.В. Хворов // Минералогия. – 2015. – № 4. – С. 91–102.

3. Pasero, M. Nomenclature of the apatite supergroup minerals / M. Pasero, A.R. Kampf, R. Ferraris, I.V. Pekov, J. Rakovan, T.J. White // Eur. J. Mineral. – 2010. – № 22. – Pp. 163–179.

К содержанию

УДК 552.321. 5(470.55/.58)

СИМПЛЕКТИТЫ КАК ПОКАЗАТЕЛИ ДЕКОМПРЕССИОННЫХ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ

***Л.Я. Кабанова*[1]**

В статье приведены результаты детального петрографического изучение симплектитов из Ильменогорского комплекса на Южном Урале и Кыштымского месторождения кварца (жила 175) на Среднем Урале. Симлектиты представлены срастаниями двух минералов: биотит+флюорит, кварц+амфибол, кварц+клинопироксен, кварц+клиноцоизит, кварц+цоизит, и трех минералов:кварц+флюорит+биотит, кварц+микроклин+мусковит, кварц+флюорит+мусковит. Ассоциация минералов характерна для средне- и низкотемпературной эпидот-амфиболитовой и амфиболитовой стадий регионального метаморфизма, а структурно-текстурные особенности свидетельствуют о процессах катакластического метаморфизма и последующей перекристаллизации с образованием гранобластических и лепидогранобластических структур.

Ключевые слова: симплектиты, региональный метаморфизм, метасоматоз, цоизит, клиноцоизит, Урал.

Введение. Симплектитовая или симплексная структура – общий термин для ряда микроструктурных образований, возникающих в условиях как магматической кристаллизации, так и в процессах метаморфизма и етасоматоза. Это «взаимное прорастание минимально возможного числа компонентов – двух минералов» [10].

Рудные симплектиты встречаются довольно часто, изучены в разных комплексах, имеют разное происхождение. Впервые описаны срастания магнетита с силикатами в анортозитах Джугджурского массива [9], почти двадцать лет спустя симплектиты из этого же массива, детально изучены и описаны А.М. Летниковым в 1968 году. Особая дисскусия развернулась вокруг гранат-энстатит-ильменитовых и ильменит-клинопироксеновых симплектитов из трубки Мир [3; 7], которые, по мнению авторов, имеют сложную историю формирования, что подтверждается структурными и текстурными особенностями пород, минеральным и химическим составом.

На Урале такие образования впервые описаны А.И. Белковским в уфалейском комплексе, в котором им изучены симплектит-эклогиты диопсид-альбитового, ильменит-клинопироксенового и ильменит-гранатового сос-

[1] Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Миасс.

тава. Автором установлено, что диопсид-альбитовые симплектиты образовались по омфациту, а рудные симплектиты метасоматически замещают гранитизированные рудные клинопироксениты и горнблендиты [1]. В уральских габбро магнетит-ортопироксеновые симплектиты изучены А.А. Ефимовым [5; 6]. Авторы установили, что габбро и симплектиты образуют равновесную ассоциацию, а особенности структуры свидетельствуют о формировании симплектитов в результате реакции оливина с кислородом на постмагматическом этапе.

Объекты и методы изучения. Изучено двадцать пять образцов, представленных амфиболитами и мигматитами, отобранными из вмещающих пород ильменогорского щелочного комплекса и мигматитов и амфиболитов из вмещающих пород слюдяногорского комплекса Кыштымского месторождения кварца на Среднем Урале. Эти объекты давно известны, описаны в ряде публикаций [2; 4; 8]

Все изученные породы в разной степени изменены, но содержат реликты первичных минералов исходных пород, по которым формировались симплектиты. Наблюдаются монокристаллы амфибола, иногда с реликтами первичного пироксена и монокристаллы слюды (биотита, флогопита, мусковита) с вростками одного или двух минералов. Вростки разной формы и размера, находятся в зернах минерала-хозяина хаотично, реже закономерно, располагаясь в соответствии со спайностью исходного минерала. Изучены петрографические особенности минерала-хозяина и минералов-вростков, выявлен характер их взаимоотношений. Минералого-петрографический анализ симплектитов и вмещающих пород проводился с помощью поляризационных микроскопов (Axiolab CZ, Olimpus BX51 с цифровыми приставками). Минеральный состав подтвержден методом рентгеноструктурного анализа (рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD-6000, аналитик Е.Д. Зенович).

Симплектиты в ильменогорском комплексе. *Биотит-флюоритовые симплектиты* обнаружены в мигматитах среди вмещающих амфиболитов копи 60 в ильменогорском комплексе. В амфиболитах находятся маломощные жилки гранитного состава с реликтами замещенного биотитом амфибола. Мощность жилок колеблется в пределах от 0,1–0,5 мм, редко достигая 0,5–1,0 см. Биотит наблюдается в виде пластинок и табличек, часто образует зерна неправильной формы, местами сохраняются реликты исходного амфибола. Симплектиты развиваются по пластинкам и таблицам биотита, представлены вростками округлой, иногда короткопризматической, иногда каплевидной формы и располагаются хаотично (рис. 1а, б), иногда сосредотачиваясь в центральных частях зерен, реже закономерно, приурочиваясь к трещинам спайности в биотите (рис. 1в, г).

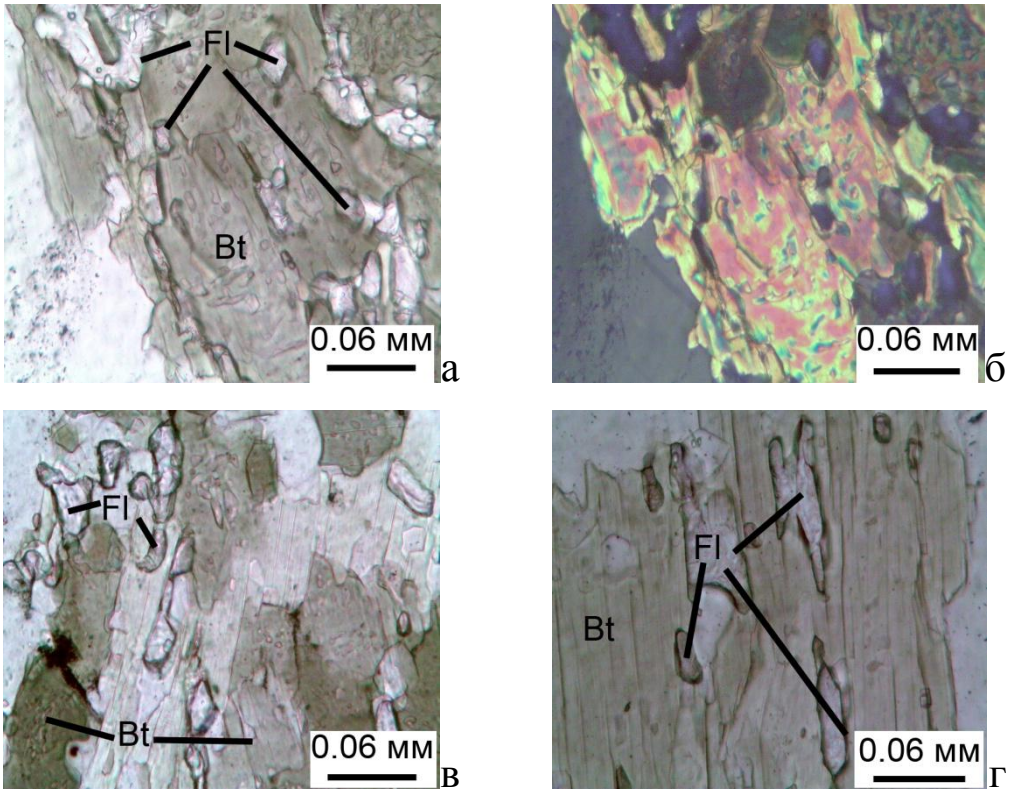


Рис. 1. Развитие флюорит-биотитовых симплектитов:
а–б – хаотичное расположение вростков флюорита в биотите;
в–г – приуроченность вростков флюорита к трещинам спайности в биотите.
Фото шлифов: а, в – без анализатора; б, г – с анализатором

Содержание флюорита в зернах биотита колеблется от 5 до 30 % от площади зерна. Размеры не превышают 0,1 мм.

Кварц-биотитовые симплектиты характеризуются червеобразной формой вростков кварца и размерами менее 0,01 мм. Часто они выполняют центральные части зерен биотита (рис. 2а, б), но в большинстве случаев располагаются в биотитовых зернах беспорядочно (рис. 2в, г).

Встречаются отдельные пластинки биотита, в которых наряду с вростками кварца встречаются мелкие удлиненные зерна титанита, приуроченные к трещинам спайности (рис. 3а, б). В этих зернах биотит приобретает более темную красновато-бурую окраску, что связано с освободившимся при образовании титанита железом.

В зонах наиболее интенсивно деформированных отмечаются симплектиты с вростками двух минералов: флюорита и кварца (рис. 3 в, г).

Последовательность образования минералов в симплектитах следующая: амфибол – биотит – мусковит – флюорит – кварц.

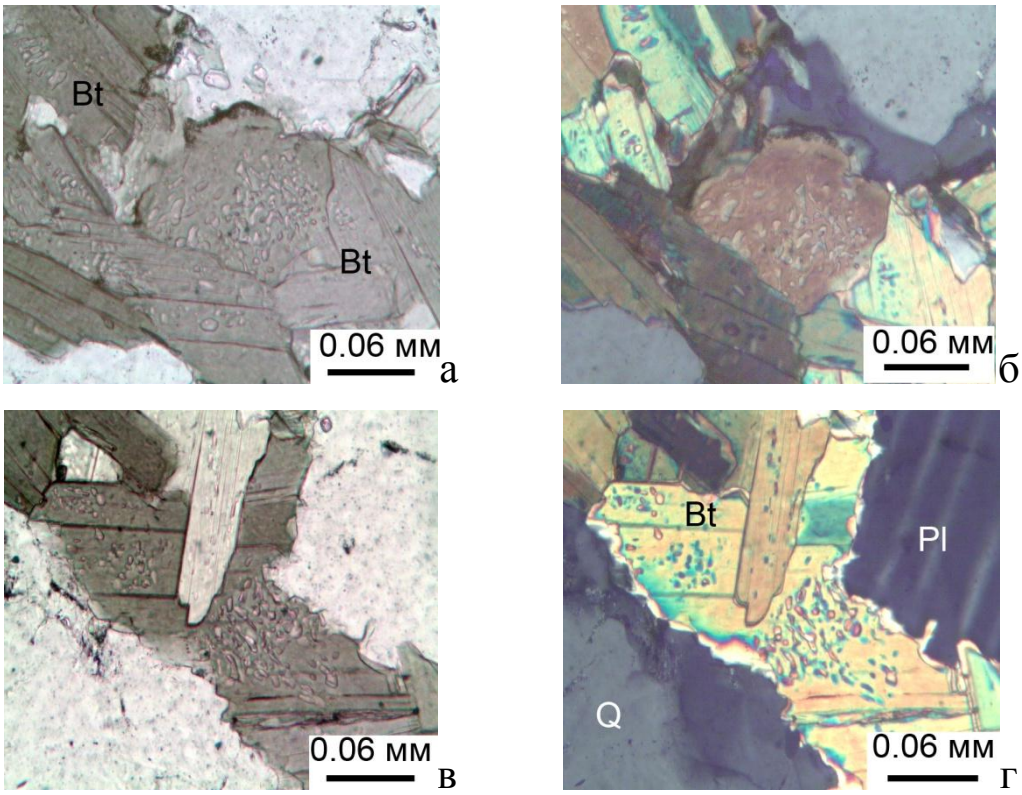


Рис. 2. Развитие кварц-биотитовых симплектитов:
а–б – расположение вростков кварца в центре биотитового зерна;
в–г – хаотичное расположение вростков кварца в биотите.
Фото шлифов: а, в – без анализатора; б, г – с анализатором

Симплектиты в данных породах образуются в результате длительного процесса метаморфизма, начиная с регионального метаморфизма, связанного с амфиболитовой стадией и последующего катакластического метамофизма с образованием милонитов и бластомилонитов. Ослабленные зоны были путями проникновения метасоматических расплавов, которые содействовали замещению амфибола биотитом и перераспределению значительного числа компонентов в уже существующие или новообразованные фазы.

В зоне контакта нефелиновых сиенитов с сиенито-гнейсами и амфиболитами во вмещающих породах встречаются *кварц-клинопироксеновые и кварц-амфиболовые симплектиты*. В этих участках в породах отсутствует равновесие клинопироксена и плагиоклаза и вместо «классических» пироксен-плагиоклазовых симплектитов образуются кварц-клинопироксеновые и кварц-амфиболовые разности. Местами в зернах амфибола, представленного роговой обманкой, образуются симплектиты, вростки которых сложены кварцем червеобразной формы размером от 0,01 до 0,05 мм, часто густо насыщающие все зерно (рис. 4а). Иногда в таких зернах встречаются включения титанита округлой и округло-овальной формы размером

до 0,05–0,1 мм, местами приуроченные к краевым частям зерен или располагающиеся в интерстициях в участках с отчетливо проявленной деформацией.

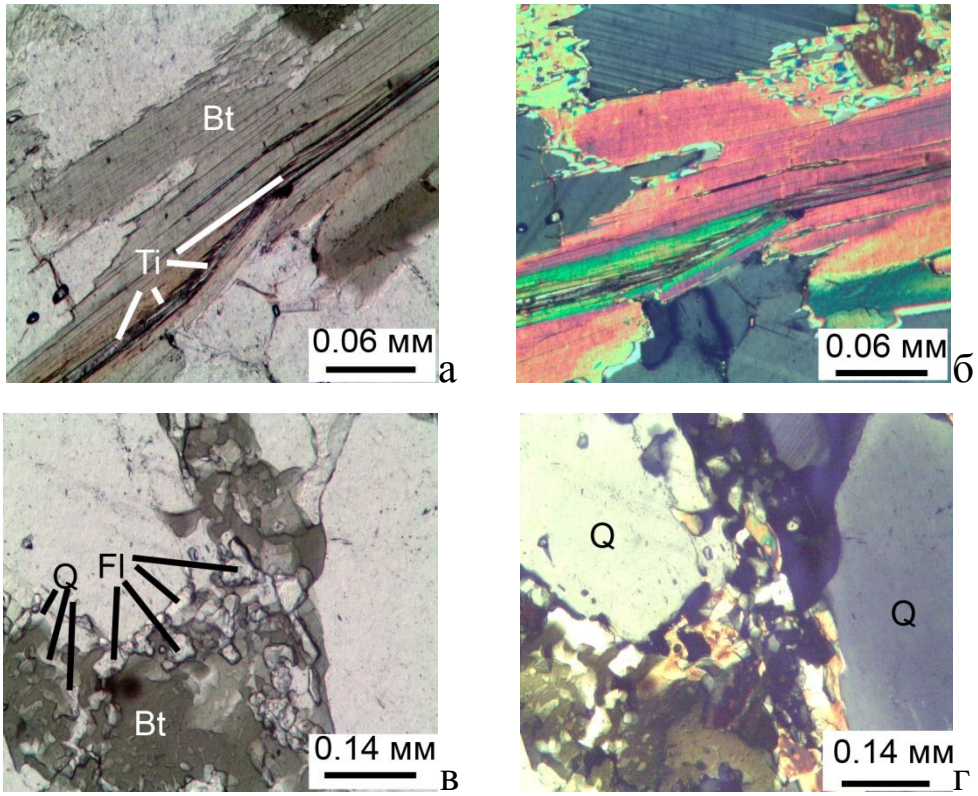


Рис. 3. Развитие симплектитов в зонах интенсивной деформации:
а б – кварц-биотитовые симплектиты с включениями титанита;
в–г – кварц-флюорит-биотитовые симплектиты в катаклазированной зоне.
Фото шлифов: а, в – без анализатора; б, г – с анализатором

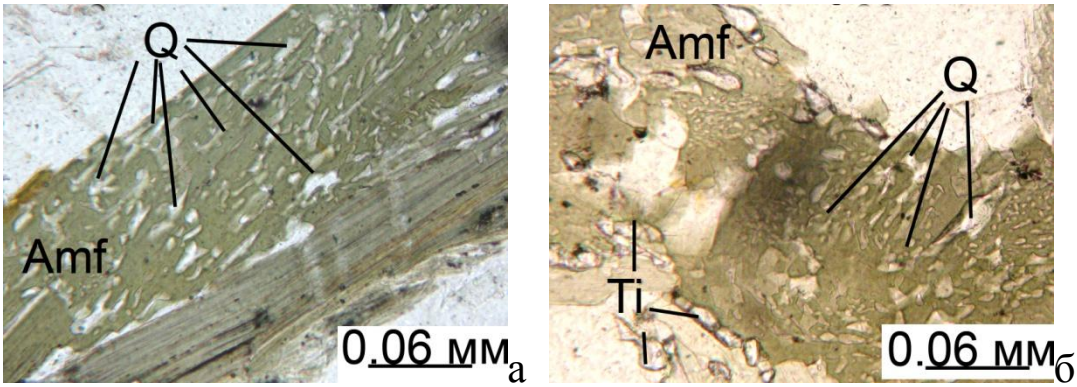


Рис. 4. Развитие кварц-амфиболовых симплектитов:
а – кварц-амфиболовые симплектиты;
б – кварц-амфиболовые симплектиты с включениями титанита.
Фото шлифов без анализатора

Реакция образования кварц-амфиболовых симплектитов на контакте миаскитового массива с вмещающими породами объясняется реакционным переходом щелочного клинопироксена в эгирин-авгит и авгит с последующим образованием амфибола и более кислого плагиоклаза, а затем, в результате падения температуры и давления, освободившийся кремнезем образует вростки червеобразных зерен кварца.

Симплектиты в слюдяногорском комплексе. В сюдяногорском комплексе во вмещающих жилу 175 амфиболитах встречаются многочисленные мигматитовые тела, в которых широким распространением пользуются разнообразные симплектиты, отмечаемые также и в самих амфиболитах.

В этих породах встречаются симплектиты, представленные сростками из двух и трех минералов. Обычно это низкотемпературные минералы, обязанные своим происхождением процессам метасоматоза.

В мигматитах гранитного состава встречаются *кварц-микроклин-мусковитовые и кварц-мусковитовые симплектиты*, которые образуют срастания мусковита с микроклином и кварцем. Вростки микроклина встречаются в виде зерен неправильной формы и местами отмечаются в зернах кварца (рис. 5а). Включения кварца наблюдаются в виде удлиненных мелких зерен размером 0,01–0,05 мм, приуроченных к трещинам спайности в пластинках мусковита (рис. 5б). Некоторые таблички мусковита полностью заполнены вростками кварца червеобразной формы (рис. 5в). Местами в табличках и пластинках мусковита сохраняются реликты биотита, т.е. мусковит замещает биотит и образование кварца происходило одновременно с кристаллизацией мусковита. Отмечаются случаи срастания мусковита с цоизитом и включения цоизита в крупных пластинках и табличках мусковита. При этом вростки кварца наблюдаются как в зернах мусковита, так и в зернах цоизита (рис. 5г).

В мигматитах и амфиболитах жилы 175 *кварц-цоизитовые* и *кварц-клиноцоизитовые симплектиты* встречаются часто. Цоизит и клиноцоизит образуются за счет пироксена, местами сохраняются реликты клинопироксена, но в большинстве случаев пироксен замещается полностью. При увеличении эпидотовой молекулы происходит переход ромбической сингонии в моноклинную и цоизит сменяется клиноцоизитом и даже эпидотом. Форма вростков и кристаллооптических свойств минералов различна и в случае одновременной ассоциации нескольких минералов (кварца, эпидота, цоизита и клиноцоизита) в мусковите или биотите, либо в цоизите или клиноцоизите они хорошо различаются в шлифах. Выделения клиноцоизита встречаются как в виде хорошо ограненных кристаллических зерен, так и зерен неправильной формы с разным количеством кварцевых вростков червеобразной формы, расположенных как закономерно, так и хаотично.

В одних случаях каплеобразные и червеобразные вростки кварца ориентированы в соответствии со спайностью клиноцоизита (рис. 6а), в других они пересекают спайность (рис. 6б).

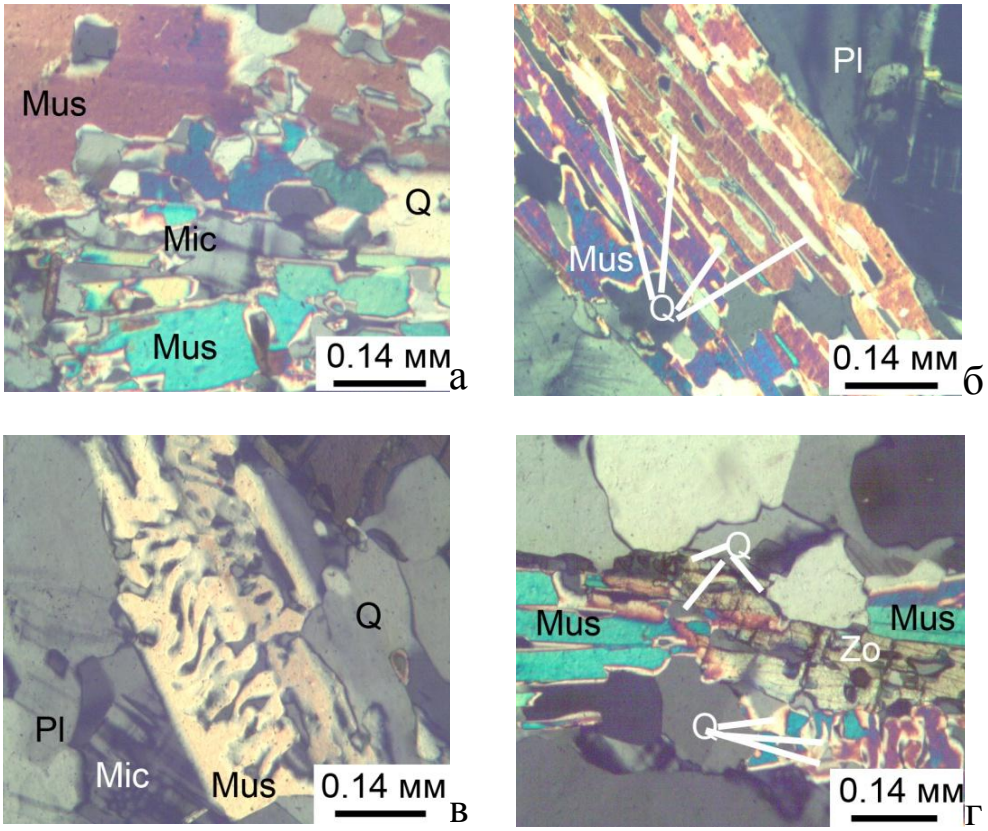


Рис. 5. Развитие кварц-микроклин-мусковитовых симплектитов:
а – микроклин-кварцевая ассоциация вростков в мусковите;
б – удлиненные вростки кварца в мусковите; в – червеобразные вростки кварца;
г – вростки кварца в мусковите и цоизите. Фото шлифов с анализатором

В пластинках мусковита нередко сохраняются реликты биотита и наряду с вростками кварца встречаются вростки эпидота (рис. 6в, г).

Последовательность образования минералов в симплектитах этого вида следующая: клинопироксен (эгирин) – клинопироксен (авгит) – роговая обманка – цоизит – клиноцоизит – эпидот – кварц или роговая обманка – биотит – мусковит – микроклин – кварц.

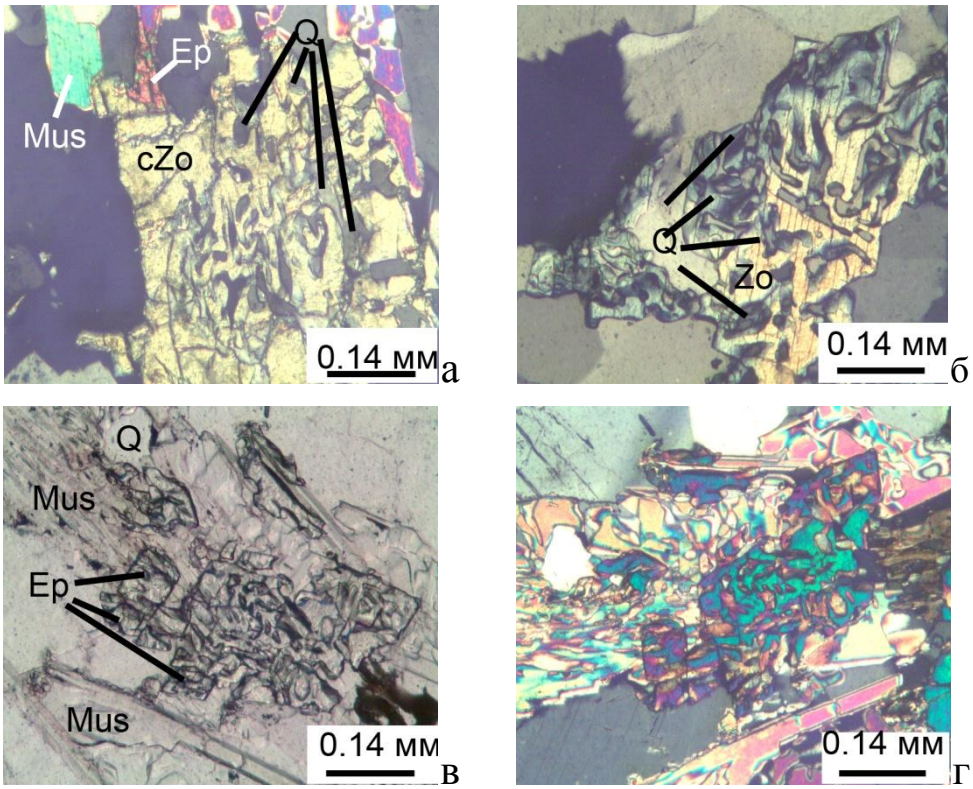


Рис. 6. Развитие кварц-клиноцоизитовых и кварц-цоизитовых симплектитов:
а – ориентированное расположение кварцевых вростков в клиноцоизите;
б – хаотичное расположение кварцевых вростков в цоизите; в, г – ассоциация вростков кварца и эпидота в мусковите; в котором сохранились реликты биотита.
Фото шлифов: а, б, г – с анализатором; в – без анализатора

Обсуждение результатов. Результаты петрографического изучения симплектитовых образований из ильменогорского комплекса на Южном Урале и симплектитов из слюдяногорского комплекса позволили установить, что данные породы отличаются по ряду особенностей от «классических» симплектитов, возникающих в магматическую и раннюю постмагматическую стадию. Ассоциация минералов характерна для средне- и низкотемпературной эпидот-амфиболитовой и амфиболитовой стадий регионального метаморфизма, а структурно-текстурные особенности свидетельствуют о процессах катакластического метаморфизма и последующей перекристаллизации с образованием гранобластических и лепидогранобластических структур. Новообразованные минералы в большинстве случаев образовались в процессе метаморфической перекристаллизации и последующего метасоматоза. Симплектитовые вростки обычно располагаются в пределах монокристалла минерала-хозяина и ограничены его контурами. Изменение содержаний ряда компонентов в минералах отвечает изменению условий их образования – падению температуры и давления. Минеральная ассоциация сростков проявлена отчетливо и определяется характерным рисунком – червеобразной формой выделений.

Библиографический список

1. Белковский, А.И. Симплектит-эклогиты Среднего Урала / А.И. Белковский. – Свердловск: УрО РАН СССР, 1989. – 190 с.

2. Белковский, А.И. Геология и минералогия кварцевых жил Кыштымского месторождения (Средний Урал) / А.И. Белковский. – Миасс: УрО РАН, 2011. – 234 с.

3. Гаранин, В.К. Минералогия гранат-энстатит-ильменитового ксенолита из трубки Мир / В.К. Гаранин, В.П. Серенко // Зап. ВМО. – 1991. – Ч. CXX. – № 5. – С. 56–60.

4. Геология Ильменских гор: ситуация и проблемы: сборник докладов / под ред. Е.П. Макагонова. – Миасс: ИГЗ УрО РАН, 2006. – 181 с.

5. Ефимов, А.А. Магнетит-ортопироксеновые симплектиты в оливиновых габбро Урала: следы реакции оливина с кислородом / А.А. Ефимов // Ежегодник-1993. – Екатеринбург: Институт геологии и геохимии УрО РАН, 1994. – С. 68–70.

6. Ефимов, А.А. Магнетит-ортопироксеновые симплектиты в Уральских габбро: структурный след окисления оливина / А.А. Ефимов, К.Н. Малич // Зап. РМО. – 2010. – Ч. XXXIX. – № 5. – С. 18–28.

7. Костровицкий, С.И. Ильменит-клинопироксеновый симплектит с гранатом из трубки Мир / С.И. Костровицкий, В.И. Клопотов, В.К. Гаранин, В.П. Серенко // Зап. ВМО. – 1992. – Ч. CXXI. – № 5. – С. 47–53.

8. Левин, В.Я. Карбонатитовые комплексы Урала: монография / В.Я. Левин, Б.М. Роненсон, В.С. Самков. – Екатеринбург, 1997. – 274 с.

9. Павлов, Н.В. О мирмикитах в некоторых основных породах / Н.В. Павлов, Б.Е. Карский // Изв. АН СССР. Сер. геол., 1949. – № 5. – С. 128–133.

10. Петрографический словарь / под ред. В.П. Петрова, О.А. Богатикова, Р.П. Петрова. – М.: «Недра», 1981. – 496 с.

К содержанию

ФИЛИАЛ В г. УСТЬ-КАТАВ

УДК 504.4 + 628.477 + 658.567.1

ПРОБЛЕМЫ УТИЛИЗАЦИИ ТВЕРДЫХ БЫТОВЫХ ОТХОДОВ

Т.Н. Усиевич

Рассмотрены основные способы переработки мусора в мире. Проблемы переработки твердых бытовых отходов.

Ключевые слова: твердые бытовые отходы, переработка, мусороперерабатывающий завод.

Проблема утилизации твердых бытовых отходов (ТБО) является актуальной для многих регионов и городов. Потому что выбор способа утилизации оказывает огромное влияние на состояние воздуха, воды и почвы. Объемы бытовых отходов ежегодно растут. Свалки, которые появились еще в советские времена, не справляются с большим потоком мусора и представляют собой ужасное зрелище. Это бардак с птицами, с дымом и запахом. А какой вред они наносят экологии городов и районов.

На сегодняшний день существует несколько способов по переработке твердых бытовых отходов, такие как сжигание, захоронение на полигонах, переработка.

Захоронение мусора на полигонах является самым распространенным способом утилизации отходов в мире. По имеющимся данным известно, что в России захоронено около 82 млрд тонн твердых бытовых отходов. Такой метод дает возможность производства свалочного газа, который образуется в результате разложения мусора под слоем земли. Этот газ может использоваться в качестве местного топлива, так как он содержит в себе более 60 % метана. Но данный метод утилизации имеет множество экологических недостатков. В первую очередь полигоны ТБО занимают очень большие территории, которые на протяжении длительного времени не пригодны для более рационального использования потому, что почва становиться неплодоносной в течение 50 лет. И кроме того, ветром с полигона разносится мусор на многие километры, загрязняя окружающую среду и ухудшая эстетический облик города.

Сжигание мусора. Данный способ утилизации уменьшает отходы в 10 раз, снижает риск загрязнения воды и почвы, но при сжигании отходов образуются диоксины. Это стойкие органические соединения, увеличивающие слой парниковых газов в атмосфере. А парниковые газы вредны для живых организмов и способствуют изменению климата. В настоящее время применяется метод пиролиза, он представляет собой сжигание, происходящее в бесксислородной среде. В результате такой процесс дает по-

лучить твердый углеродистый остаток и пиролизный газ. Процесс пиролиза является достаточно трудоемким по сравнению с обычным сжиганием, но с экологической точки зрения наиболее перспективный. Дает возможность получать электрическую и тепловую энергию, жидкие топливные продукты, такие как дизельное топливо и бензин.

В последнее время достаточно широко применяют современные методы утилизации, гарантирующие экологическую безопасность окружающей среды. К ним и относится вторичная переработка отходов. Но для того чтобы реализовать этот способ, сначала отходы нужно сортировать, обрабатывать и затем отправлять на мусороперерабатывающие предприятия чтобы переработать их во вторичное сырье. Самыми востребованными в области переработки твердых бытовых отходов и получении вторичного сырья являются: металлы (сталь и алюминий) – 100 %, стекло – 35 %, макулатура – 35 %, текстиль – 50 %.

Главной проблемой при рассмотрении способов утилизации в России является отсутствие первичной сортировки ТБО и затрудняет дальнейший процесс переработки. Но еще более важными являются мусороперерабатывающие и мусоросортировочные комплексы и мусоросжигающие заводы. Данная отрасль в России находится на раннем развитии. Существует всего 243 мусороперерабатывающих комплекса, 50 мусоросортировочных комплексов и 10 мусоросжигательных завода. Этого, конечно, недостаточно для большого объема ТБО. Количество ТБО в России составляет порядка 63 млн тонн в год.

Библиографический список

1. Шубов, Л.Я. Технология твёрдых бытовых отходов / Л.Я. Шубов, М.Е. Ставровский, А.В. Олейник; под ред. Л.Я. Шубова. – М.: Альфа-М, 2011. – 396 с.

2. Бычкова, Е.И. От накопления отходов – к их использованию в качестве вторичного сырья / Е.И. Бычкова // Экология производства. – 2013. – № 3. – С. 32–39.

К содержанию

УДК 004.924

МЕТОДЫ ОПТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ГРАФИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ НА ЭВМ

Т.С. Чернова, Н.А. Лебедев

В данной работе рассмотрены способы обработки методов компьютерного моделирования, применяемых в различных физических, астрофизических, химических и прочих исследованиях, а также для создания изображений и видеороликов, с различной степенью приближённых к реалистичности.

Ключевые слова: моделирование, модель, шейдер, рендер, визуализация.

С конца XX века при помощи ЭВМ происходит совершенствование традиционных способов расчётов и визуализации результатов научно-вычислительных работ. Результат этих вычислений выводится на экран ЭВМ.

Программное обеспечение, предназначенное для решения выше указанных задач, условно можно разделить на следующие категории:

– конструкторские расчётные программы (включающие в себя методы физического, инженерного или архитектурного моделирования), со встроенным или подгружаемым отдельно графическим пакетом, имеющие упор на математически-вычислительный аппарат (назовём их условно инженерными),

– программы для решения графических задач и их визуализации, лишённые математического аппарата либо имеющие его в упрощенной форме.

Как правило, *инженерные* программы имеют гораздо менее богатый визуализационный функционал, нежели *графические*.

Ше́йдер (с англ. *Shader*; схема затенения, программа построения теней) – это программа для одной из ступеней графического конвейера, используемая в трехмерной графике для определения окончательных параметров объекта или изображения. Она включает в себя описание поглощения и рассеяние света, отражение и преломление, наложение текстуры, затенение, смещение поверхности и эффекты обработки.

Рендеринг (англ. Rendering) – это процесс расчёта путей модулируемых фотонов в 3D сцене.

Теоретические основы рендеринга заложены Исааком Ньютоном в виде таких понятий как отражение, преломление, рассеяние [2].

Основным уравнением, определяющим визуализацию, является уравнение рендеринга:

$$L_0(x,\vec{\omega}) = L_e(x,\vec{\omega}) + \int_{\Omega} f_r(x,\vec{\omega}',\vec{\omega}) L_i(x,\vec{\omega}')(\vec{\omega}' \cdot \vec{n}) d\vec{\omega}'$$

где: x – точка излучаемого света; $\vec{\omega}$ – направление излучаемого света; $\vec{\omega}'$ – направление отражённого света; L_O – полный свет, излучаемый поверхностью в точке x в направлении вектора $\vec{\omega}$; L_e – собственный свет, излучаемый поверхностью в точке x в направлении вектора $\vec{\omega}$; L_i – сумма приходящего излучения по всем направлениям умноженного на коэффициент отражения из данного угла $(\vec{\omega}' \cdot n)$; $\int_{\Omega} ... d\vec{\omega}'$ – сумма излучений, пришедших в точку поверхности из пространственной полусферы и отражённых поверхностью в соответствии с функцией; f_r – двулучевая функция отражательной способности (**Bidirectional Reflectance Distribution Function);** f_r – количество отражённого излучения от $\vec{\omega}'$ к $\vec{\omega}$ [2].

Одним из первых средств графической визуализации стал интерфейс OpenGL. Этот инструмент оперирует базовыми элементами, такие как точки, линии и многоугольники. Наряду с системой DirectX, благодаря своей совместимости с библиотеками многих языков программирования, применяется в таких областях, как инженерное, математическое и игровое программное обеспечение, а также в предпросмотре 3D-редакторов ввиду быстроты визуализации.

Перед рендерингом пользователем осуществляется процесс моделирования каркаса в среде графического 3D-редактора. На слабых машинах моделирование осуществляется в предварительной среде (Pre-render) графической обработки OpenGL или DirectX. В современных ЭВМ, благодаря оптимизации инструментов рендеринга или увеличении мощности ЭВМ, также применяются методы просмотра уже готового результата визуализации непосредственно рядом с окном моделирования в отдельном окне, либо же в самом окне 3D-моделирования. Этот способ предпросмотра называется рендер в реальном времени (Real-time render). Однако, несмотря на название, визуализация, как правило, происходит не мгновенно и занимает некоторое время.

Современные графическо-ориентированные рендеры, относящиеся к категории фотореалистичных (Photorealism), используют множество настраиваемых подпараметров, таких как тени, дифракция, глубина тени, размытость, и т.д. Рендеры первого поколения обладают гораздо меньшим количеством параметров настройки, однако претендуют на некоторую фотореалистичность. Их можно обозначить как простые рендеры (Simple).

В отдельную категорию можно выделить так называемые долгие (Long-time), которые даже на некоторых современных ЭВМ требуют длительного времени для визуализации. Долгие рендеры, как правило, используют про-

цессор для расчёта графических путей. Помимо рендера на процессоре, существуют программные надстройки и системы для рендера на графической карте. Такой рендер занимает в разы меньше времени, для примера, просчёт одной и той же сцены может занимать 28 минут в процессорном рендере или 28 секунд в рендере на видеокарте.

Также существует дополнительный вид рендеринга, называемый нефотореалистичный или художественный. Этот вид визуализации, как правило, ориентирован на художественную визуализацию 3D-моделей и по своему графическому результату напоминает художественные картины выполненные, к примеру, акварелью, гуашью, древесным углём и т.п. Его можно определить как художественный (Artistic).

Таблица

Дифференциация распространённых систем графической визуализации

	Long-time render	Real-time render	Pre-render
Simple	POV-Ray Yafaray Scanline	Viewport 2 maya Furry ball maya	OpenGL DirectX
Photorealism	Maxwell V-ray Mental ray Brazil Cycles	Iray (mental ray) V-rayRT Final render	
Artistic	CartoonReyes FinalToon Illustrate		

Таким образом, можно заключить, что в ближайшее время технологии рендеринга могут пойти по двум направлениям: универсализация различных методов в проекте какого-либо крупного разработчика, или же продвижение технологии под каким либо open-source проектом, например Cycles. Побочным эффектом технологического прогресса и увеличения вычислительных мощностей, доступных рядовому разработчику, станет улучшение качества и оптимизации используемых real-time рендеров.

Библиографический список

1. Immel, D.S. A radiosity method for non-diffuse environments / D.S. Immel // ACM Digital Library. – 1986. – URL: http://dl.acm.org/citation.cfm?doid=15922.15-901.

2. Buyskikh, Y.I. Render.ru. / Y.I. Buyskikh // ACM Digital Library. – 2007. – URL: http://render.ru/books/show_book.php?book_id=521.

К содержанию

УДК 378.147.014

ПРИМЕНЕНИЕ ДИСТАНЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ ОЧНОЙ ФОРМЫ ОБУЧЕНИЯ

Л.Ю. Филатова

Описаны достоинства применения дистанционных технологий для обучения студентов вуза, приведены примеры, как можно использовать дистанционные технологии для студентов очной формы обучения.

Ключевые слова: дистанционные технологии, очная форма обучения.

Дистанционные технологии стали очень популярны в настоящее время.

В нашем стремительном XXI веке необходимо бежать, чтобы шагать в ногу со временем, и дистанционные технологии помогают быстро, удобно, комфортно, качественно получить образование любой степени сложности.

Бесспорно, их удобно использовать как для заочной формы обучения студентов среднего профессионального образования, студентов высшей школы, так и для дополнительного профессионального образования. Это обусловлено тем, что обучающиеся:

– во-первых, могут изучать предоставленные электронные учебные материалы в удобное для них время;

– во-вторых, без отрыва от производства;

– в-третьих, возможность выбора любого вуза, даже на огромном расстоянии от дома;

– в-четвертых, можно сэкономить на пропитании и проживании;

– в-пятых, хорошая практика в освоении информационных технологий.

Для использования дистанционных технологий учебному заведению необходимо иметь электронные образовательные среды, электронный дистанционный портал, корпоративную телекоммуникационную сеть. Чтобы студенту, слушателю дистанционных курсов было действительно удобно учиться дистанционно, преподаватели должны разрабатывать свои дистанционные курсы с использованием не просто привычных офисных технологий (в формате .docx, .pptx, .pdf), а с применением интерактивных и мультимедийных электронных ресурсов. На преподавателя ложится большая нагрузка по созданию электронного курса, отвечающего современным требованиям эффективности и компетентности образования.

В Южно-Уральском государственном университете дистанционные технологии в обучении используются с 2007 года: первая электронная образовательная среда «Электронный ЮУрГУ» на базе e-learning, а с 2013 года – вторая электронная образовательная среда «Электронный ЮУрГУ 2.0» на

платформе CD MOODLE. Наши преподаватели применяют дистанционные технологии в обучении студентов заочной формы обучения. Очень удобно в плане обратной связи, через дистанционный портал выдавать задания, а студентам – получать задания, отправлять задания, проводить консультации, проводить форумы.

В первую очередь преподавателями ЮУрГУ были разработаны электронные курсы по циклу ГСЭ (гуманитарных и социально-экономических наук). Для цикла ЕН (естественных наук) дистанционные курсы разрабатывать сложнее, так как дисциплины цикла ЕН содержат лабораторные работы, которые должны проводиться с использованием лабораторного оборудования, особенно это касается таких дисциплин как физика, химия. Для этих дисциплин необходимо разрабатывать виртуальные лаборатории.

В ЮУрГУ разработкой и внедрением дистанционных технологий занимается Институт открытого и дистанционного образования (ИОДО).

ИОДО оказывает помощь в разработке электронных курсов, в создании электронных учебных материалов всем факультетам и филиалам, проводит курсы повышения квалификации для преподавателей и сотрудников, тесно сотрудничает с Томским государственным университетом (ТГУ), с Поволжским государственным университетом в плане обмена опытом и создания виртуальных лабораторий.

В настоящее время в ЮУрГУ применяются 2 технологии по дистанционному обучению: e-learning (полностью электронное) и b-learning (смешанное).

В новом 2016–2017 году предполагается, что дистанционные технологии в ЮУрГУ будут применяться и на очной форме обучения по всем основным образовательным программам в формате b-learning.

Очная форма обучения предполагает аудиторные занятия, поэтому студенты вовремя таких занятий даже с применением дистанционных технологий должны находиться в компьютерных классах в здании учебного заведения. Для этого необходимо оснастить компьютерные классы современным оборудованием с выходом в Интернет с высокой пропускной способностью, спутниковой связью. Лекционные классы необходимо оборудовать проектором, колонками, микрофонами, web-камерами для обеспечения обратной связи между преподавателем и слушателями в процессе чтения лекции.

Во время проведения практических и лабораторных работ в компьютерных классах должны находиться помощники – тьюторы. Тьютор является посредником между преподавателем и студентом, помогает студенту найти индивидуальный маршрут освоения знаний. Сам преподаватель может выступать в роли тьютора.

Таким образом, в скором будущем дистанционные технологии станут одним из наиболее распространенных и удобных форм обучения.

Библиографический список

1. Федеральный закон «Об образовании в Российской Федерации» от 29 декабря 2012, № 273 // СПП «Гарант».
2. Научная электронная библиотека «Киберленика». – URL: http://cyberleninka.ru/article/n/ispolzovanie-distantsionnyh-tehnologiy-v-sisteme-podgotovki-studentov-ochnoy-formy-obucheniya.
3. URL: http://ode.susu.ru/index.php?option=com_content&view=article&id=35&Itemid=35.

К содержанию

УДК 378.14:004 + 378.016:004

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ В ПРОЦЕССЕ ОБУЧЕНИЯ СТУДЕНТОВ

И.В. Мартынова

В данной статье рассматривается роль мультимедийных технологий в обучении студентов. Сегодня мультимедиа-технологии – это самое перспективное направление в образовании, позволяющее сделать процесс более эффективным и интересным.

Ключевые слова: мультимедиа-технологии, мультимедийные презентации, вебинар, дистанционное обучение

Применение информационных технологий в образовании рассматривается как одна из наиболее актуальных проблем развития современности. Исследователи отмечают, что данный вид обучения достаточно молодой и требует преподавателей и студентов мобильности в решении этого вопроса. Для будущих инженеров применение мультимедиа связано с формированием компетенций, включающих: инновационные формы обучения с использованием компьютерные средств.

Сегодня современные компьютерные технологии позволяют сделать учебные занятия насыщенными, интересными. Наглядные средства обучения: схемы, таблицы – остались в прошлом. Им на смену пришли мультимедийные презентации, удобные для использования на лекциях, семинарах, вебинарах, дистанционном обучении [1]. Цель таких презентаций заключается в формировании ярких представлений о теме занятия, способствует быстрому запоминанию материала, доступность в изложении, экономии времени преподавателем и студентами.

Самым распространенным видом является лекционная видео презентация, состоящая из видеороликов, компьютерной графики, текстового мате-

риала, слайдов и т.д. Демонстрационные материалы предназначаются для публичного выступления и способствуют расширению кругозора студентов в учебном процессе. Для того чтобы мультимедийная презентация лекции носила качественный характер, необходимо соблюдать единый графический стиль материала, точно сформулированные цели и задачи темы, определенную структуру изложения, вербальное и аудиальное обеспечение, представление об аудитории студентов.

Однако существуют особенности в проведении мультимедийной лекции. Чтобы создать интерес к изучаемой теме, студенты работают в парах, небольшими группами или индивидуально [2]. В заданиях предлагается описывать ситуации, создавать таблицы и диаграммы, самостоятельно проводить вычисления, высказывать свою точку зрения на проблему.

Для проведения практических, лабораторных работ используются мультимедийные методические пособия с контрольными заданиями, справочными материалами, тестами. В качестве задания для самостоятельной работы студенту предлагается выполнение мультимедийной презентации [3].

Создание презентаций – это незаменимый инструмент учебного процесса, обладающий убедительными методами, чаще всего с помощью анимационных роликов в интерактивном режиме.

Использование мультимедийных презентаций позволяют преподавателю более выразительно излагать материал, что повышает информативность и эффективность лекции.

Профессионализм и компетентность преподавателя во многом влияет на заинтересованность студента в использовании современных технологий в обучении.

По статистике исследований 70 % всей мультимедийной информации запоминается через слуховое и зрительное восприятие [3]. Поэтому сочетание звуковых и визуальных образов создают у студента позитивное отношение к представляемой информации.

Применение мультимедийных презентаций позволяет изменить некоторые способы предоставления учебного материала, традиционно осуществляемого в учебном процессе, а также применении новых информационных технологий расширяет возможности учебного процесса.

Для создания презентаций преподавателем чаще всего используется программа PowerPoint. Данный формат позволяет интегрировать в презентацию в видео и аудио файлы, создавать анимацию на уровне «слайд-шоу». Достоинством такой презентации является возможность изменять, дополнять материал, подстраиваться под разные аудитории. «Подвисание» интегрированных в презентацию файлов – недостаток презентации, однако это не мешает использовать мультимедийные презентации на конференциях, семинарах, размещать на сайте для студентов-дистанционников [4].

Подводя итог, мы видим, использование информационных технологий способствует воспитанию системного мышления, в котором культурные, нравственные ценности доминируют в создании и реализации новых технологий.

Библиографический список

1. Мануйлов, В.Г. Мультимедийные компоненты презентаций Power Point / В.Г. Мануйлов // Информатика и образование. – 2012. – № 5 – С. 128.
2. Захарова, И.Г. Информационные технологии в образовании: учеб. пособие для студентов вузов / И.Г. Захарова. – М.: Академия, 2009. – 94 с.
3. Гущин, А.В. Концептуальные основы создания информационно-технологического обеспечения высшего педагогического образования / А.В. Гущин // Фундаментальные исследования: электронный журнал. – 2014. – № 9 (Ч. 4). – С. 849–853.
4. Новиков, С.П. Применение новых информационных технологий в образовательном процессе / С.П. Новиков // Педагогика. –2013. – № 9. – С. 25–28.

К содержанию

УДК 37.014:004 + 378.147:004

СИСТЕМА E-LEARNING: ПРЕИМУЩЕСТВА, ПРОБЛЕМЫ, ПРОГНОЗЫ

А.В. Иршин, Е.Н. Есарева

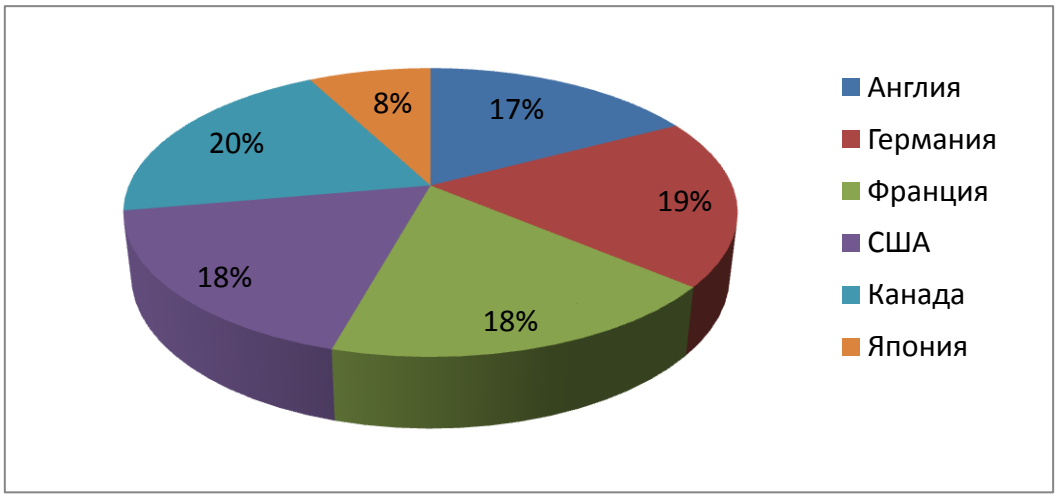
Рассмотрена система e-learning, перспективы её развития в нашей стране. Выделены основные преимущества и недостатки системы.

Ключевые слова: e-learning, преимущества СДО, недостатки СДО, развитие, дистанционное обучение.

E-learning – электронное обучение – это обучение при помощи информационных, электронных технологий, при котором передача учебной информации осуществляется с использованием компьютерной техники или каналов связи. Цель развития СДО (системы дистанционного обучения) в мире – дать возможность живущему где бы то ни было студенту, пройти курс обучения колледжа или университета. На смену поездкам студентов из страны в страну придут мобильные идеи, обучение с целью распределения знаний посредством обмена образовательными ресурсами.

При масштабах нашей страны система e-learning является очень востребованной – благодаря ей, в самых отдаленных уголках России можно

получить высшее образование. Так же система важна для тех, кто хочет совмещать работу с учебой [1], занят домашними обязанностями (как, например, молодые мамы) или по состоянию здоровья не может покидать место проживания. России вполне по силам выйти в лидеры по объемам e-learning, благодаря сочетанию огромного спроса на альтернативные способы обучения и возможности перенять наиболее удачный опыт иностранных компаний. Хотя в настоящее время Россия находится лишь на 71-м месте по использованию системы дистанционного обучения [4].



Процент распространения дистанционного обучения в разных странах

Внедрение системы дистанционного обучения планируется для корпоративного сектора, государственных структур, центров переподготовки кадров, в образовательном секторе. Также, возможно внедрение и комбинированных вариантов обучения в вузах. Это значит, что часть предметов студенты очной формы обучения будут изучать дистанционно.

Но такие перемены в образовании предполагают целый ряд трудностей [2]. Так, одно из наиболее часто встречаемых препятствий, состоит в утрате студентом мотивации к успешному обучению. К этому приводят специфические условия обучения онлайн, с которыми сталкивается студент. Потеря мотивации означает, что студенту крайне трудно будет сосредоточиться на подготовке к экзаменам, выполнению тестовых заданий, завершению проектов. Мотивация помогает преодолевать по ходу образовательного процесса различные трудности и препятствия, чувство утомления и скуки. Без цели и стремления к обучению система e-learning теряет смысл.

Другая проблема внедрения системы e-learning заключается в том [2], что значительно снизится число абитуриентов. Хотя, по данным опросов, большинство абитуриентов предпочитают традиционный вариант очного

обучения. Система e-learning получит распространение только тогда, когда уровень технических возможностей в России достигнет должного уровня. Эта проблема касается провинций – а именно на неё был рассчитан этот вариант обучения. Создание в общественных местах компьютерных сетевых центров, развитие системы кредитования молодежи на образовательные нужды поможет решить эту проблему.

Однако развитие дистанционного обучения в системе российского образования продолжается. Самыми востребованными являются курсы по менеджменту, тренинги по специализированному ПО (например, MS Project), технологиям процессного управления предприятием, использованию ERP-систем. В планах у учебных заведений по исходным учебным программам разрабатывать и запускать новые онлайн-курсы, хотя пока что большого распространения они не получат.

При всех преимуществах системы e-learning, онлайн-обучение не является полноценной заменой традиционному очному обучению [3]. Нельзя в полной мере заменить живое общение с педагогом. Ничто не передаст атмосферу, складывающуюся между учащимися в студенческие годы. Если использовать электронное обучение в качестве дополнения, обогащающего традиционный образовательный процесс и заменяющего не более 40–60 % педагогического материала, то процесс получения знаний будет более эффективным. Итак, для успешной реализации системы e-learning в России нужна политическая поддержка со стороны государства, содействие бизнеса и крупных IT-компаний, объединение ресурсов Минобрнауки и Минсвязи.

Библиографический список

1. URL: http://www.cnews.ru/reviews/free/national2006/.
2. Сатунина, А.Е. Электронное обучение: плюсы и минусы / А.Е. Сатунина // Современные проблемы науки и образования: журнал. – 2006. – № 1. – С. 89–90.
3. Сараев, В. Неленинский университет миллионов / В. Сараев // Эксперт: журнал. – 2014. – № 28 (907).
4. Постановление правительства Москвы от 17 сентября 2014 года № 547-ПП // Рос. газ. – 2014. – 19 сент.

К содержанию

УДК 612:004.3 + 612.014.42

ВЛИЯНИЕ КОМПЬЮТЕРА НА ЗДОРОВЬЕ ЧЕЛОВЕКА

С.Н. Юдин, Н.И. Шурупов

Рассмотрена проблема влияния работы за компьютером на организм человека. Приведены методы и способы снизить негативное влияние персонального компьютера на здоровье.

Ключевые слова: здоровье, персональный компьютер.

В современном мире мы уже не можем представить свою жизнь без электронно-вычислительных машин (ЭВМ) и прочих новомодных гаджетов: персональный компьютер (ПК) способен продолжительное время работать со скоростью, превышающей скорость обработки информации человеком в несколько миллионов; мобильные телефоны позволяют всегда быть на связи, флагманские смартфоны и даже дешевые модели, работающие под операционной системой Android, позволяют осуществлять выход в Интернет, и частично своими приложениями и возможностями сходны с ПК. Способности к целенаправленной переработке различных видов информации и универсальность и объясняют происходящий на сегодняшний день стремительный процесс внедрения компьютеров в различных сферах деятельности человека. ПК возможно применять везде, где создаются математические модели для каких-либо явлений, поэтому умение работать на компьютерной технике высоко ценится. Однако наряду с признанием несомненной пользы есть и обратная сторона медали: всякая электрическая техника при работе излучает электромагнитные волны, что неблагоприятно сказывается на организме, а также глаза и спина находятся в постоянном напряжении. В этой статье мы постараемся рассмотреть, как свести всё негативное влияние к минимуму.

Для начала рассмотрим основные аспекты длительной работы за компьютером и установим причины вредного влияния:

1. Человек, работающий за компьютером длительное время, должен сохранять относительно неподвижное положение, что плохо сказывается на позвоночнике и циркуляции крови во всем организме (застой крови).

2. Чтение информации с монитора вызывает перенапряжение глаз. Мышцы глаз испытывают постоянное статическое напряжение. При работе за компьютером, человек моргает, по меньшей мере, втрое меньше. Впоследствии это приводит к нарушению зрения.

3. Во время длительной работы за клавиатурой в постоянном напряжении находятся суставы кистей и мышцы предплечья, нервные окончания пальцев подвергаются постоянному раздражению. Это приводит к истощению нервных путей, по средствам которых осуществляется связь пальцев с корой головного мозга.

4. При продолжительной работе за ПК часто развивается умственная усталость, а также нарушение внимания, из-за непрерывной переработки внушительного массива информации и длительной концентрации внимания.

5. Пользователь персонального компьютера вынужден все время принимать решения, от которых зависит эффективность его работы. Иногда бывает достаточно сложно предположить последствия того или иного шага (особенно на фоне хронической усталости). Поэтому, длительная работа за компьютером, является одной из причин хронического стресса. Также следует отметить тот факт, что переработка большого количества неоднородной и в большинстве своем ненужной информации, тоже приводит к развитию стресса.

6. Все чаще и чаще появляются сообщения о возникновении так называемой «компьютерной зависимости». В самом деле, длительная работа за компьютером, работа в Интернете вызывает психические расстройства.

7. Работа за компьютером зачастую поглощает все внимание работающего человека, вследствие чего, такие люди пренебрегают нормальным питанием и работают впроголодь весь день. Неправильное питание, в свою очередь, приводит не только к нарушению в работе органов пищеварительного тракта, но и к возникновению витаминной и минеральной недостаточности. Известно, что не недостаток минералов и витаминов негативно влияет на процесс обмена веществ в организме, что приводит к снижению интеллектуальных способностей человека. Снижение эффективности работы влечет за собой необходимость находиться еще больше времени за компьютером. Таким образом, образуется замкнутый круг, в котором длительная работа за компьютером является точкой отсчета, определяющей все последующие нарушения.

Итак, перечислив все основные проблемы и проанализировав различную литературу, предлагаем следующий комплекс мероприятий по снижению вреда от работы за персональным компьютером.

Для начала необходимо позаботиться о свете и лучше всего здесь подойдет искусственное освещение. Комната должна быть просторной, светлой. Компьютер следует расположить далеко от окна, так как солнечный свет непостоянен и будет давать блики. Располагать лампу лучше слева для правши, а для левши – наоборот. Важно помнить, что освещение не должно быть чрезмерно ярким или наоборот – тусклым. Кроме того нельзя сидеть перед работающим монитором в темной комнате. В такой ситуации создается большая нагрузка на глаза, потому что свет от одного только монитора в контрасте с окружающей средой (интерьером комнаты) чрезмерно ярок. Работая за компьютером в темном помещении, нужно обязательно включать свет.

На рабочем месте должно быть просторно и не лежать лишних предметов, чтобы они не отвлекали вас. Руки должны умещаться на поверхности стола, иначе мышцы будут испытывать нежелательное напряжение [3]. Также используйте удобную мышь и клавиатуру. Далеко не обязательно это должны быть дорогие модели, достаточно лишь того, чтобы они были удобны для вас.

Чтобы мышцы глаз не испытывали постоянное напряжение за работой на персональном компьютере, можно выделить 3 простых правила сохранения зрения:

Делайте примерно 15-ти минутный перерыв каждые 45 минут.

Продолжительность работы за компьютером не должна превышать 4 часов в день, в противном случае необходимо делать более длительные перерывы между рабочими часами.

При постоянной работе за компьютером просто необходимо выполнять глазную гимнастику. Это поможет не испортить зрение.

Монитор рекомендуется настраивать под свои индивидуальные параметры, ведь для каждого человека комфортные параметры яркости и контрастности экрана будут разными.

Гимнастика для глаз должна выполняться систематически и регулярно [4]. Существует большое количество разнообразных методик, но для простого расслабления достаточно серии из 5 упражнений:

На 3 с. крепко зажмурьте глаза, затем откройте на 3 с. Повторяем 5 раз.

В течение 30–60 с. быстро моргаем.

Далее следует осторожно помассировать глаза через закрытые веки круговыми движениями указательных пальцев в течение 30 с.

Следующий прием – это последовательное чередование взгляда на близком предмете и взгляд вдаль. Это важное упражнение тренирует аккомодационную мышцу.

Затем повторяем массаж глаз через веки в течение 30 с.

Необходимо выполнять эти упражнения 2–4 раза ежедневно, но не переусердствуйте: излишние нагрузки глазам не нужны.

Также немало важным моментом является осанка и усталость мышц при неправильной посадке. Всегда стараемся держать спину прямо.

Во время ваших непродолжительных, но немало важных перерывов старайтесь больше двигаться. Как и в случае с упражнениями для глаз, здесь важна регулярность. Если вы работаете дома – в перерывах между работой за компьютером, вставайте из-за стола и переключайтесь на другое занятие, на общение с семьей. Если вы в офисе – сходите перекусить, обсудите что-то с коллегами, постарайтесь на время перерыва заняться работой, не связанной с компьютером.

Библиографический список

1. Демирчоглян, Г.Г. Человек у компьютера: как сохранить здоровье? / Г.Г. Демирчоглян. – М.: Новый Центр, 2001. – 68 с.

2. Морозов, А.А. Экология человека, компьютерные технологии и безопасность оператора / А.А. Морозов // Вестник экологического образования в России. – 2003. – № 1.

3. URL: www.iamok.ru, раздел «Компьютер и здоровье».

4. «Состояние здоровья состояния работников при различных видах профессиональной деятельности» на основе методических рекомендаций МР 2.2.9.2311-07 от 18.12.2007.

К содержанию

НАУКА ЮУрГУ

Материалы 68-й научной конференции

СЕКЦИИ ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК

Текстовое электронное издание

7,66 Мб
1 оптический компакт-диск

Компьютерная верстка электронной версии *Е.В. Федоровой*
Дизайн обложки диска *А.С. Шахрай*

Издательский центр Южно-Уральского государственного университета

Подписано к использованию 01.07.2016.
Тираж 100 экз. Заказ 285.

454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76