



ВЕСТНИК ПЕРМСКОГО ФЕДЕРАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ЦЕНТРА

Научный журнал

АПРЕЛЬ – ИЮНЬ 2/2026

Основан в 2008 году
Выходит 4 раза в год
ISSN 2658-705X

Главный редактор

акад. РАН *В.П. Матвеев*

Зам. главного редактора

акад. РАН *А.А. Барях*

чл.-кор. РАН *О.А. Плехов*

Редакционная коллегия

чл.-кор. РАН *А.К. Беляев, Санкт-Петербург*

д.т.н. *В.А. Вальцифер, Пермь*

д.м.н. *С.В. Гейн, Пермь*

акад. РАН *А.В. Головнев, Санкт-Петербург*

д.ф.-м.н. *Е.В. Ерманюк, Новосибирск*

д.б.н. *Е.Н. Ефременко, Москва*

д.б.н. *Н.Е. Завьялова, Пермь*

чл.-кор. РАН *Н.Н. Зезин, Екатеринбург*

д.и.н. *В.А. Иванов, Уфа*

акад. РАН *И.Б. Ившина, Пермь*

д.б.н., акад. АН РТ *О.Н. Ильинская, Казань*

к.с.-х.н. *К.Н. Корляков, Пермь*

д.и.н. *Н.Б. Крыласова, Пермь*

д.м.н. *М.В. Кузнецова, Пермь*

акад. РАН *А.В. Кучин, Сыктывкар*

чл.-кор. РАН *Л.Ю. Левин, Пермь*

д.ф.-м.н. *А.И. Мизёв, Пермь*

акад. РАН *В.О. Михайлов, Москва*

д.ф.-м.н. *И.А. Пантелеев, Пермь*

акад. РАН *И.Ю. Рассказов, Хабаровск*

д.т.н. *И.А. Санфиоров, Пермь*

чл.-кор. РАН *С.В. Смирнов, Екатеринбург*

д.ф.-м.н. *Р.А. Степанов, Пермь*

чл.-кор. РАН *В.Н. Стрельников, Пермь*

д.г.-м.н. *И.И. Чайковский, Пермь*

акад. РАН *В.Н. Чарушин, Екатеринбург*

акад. РАН *В.А. Черешнев, Екатеринбург*

чл.-кор. РАН *А.В. Черных, Пермь*

д.х.н. *Ю.В. Шкляев, Пермь*

Ответственный секретарь

к.ф.-м.н. *А.Г. Вогинова*

Адрес редакции журнала:

614000, г. Пермь, ул. Ленина, д. 13А

тел.: (342) 212-40-64

e-mail: vestnik@permsc.ru

<https://journal.permsc.ru/index.php/pscj>



PERM FEDERAL RESEARCH CENTER JOURNAL

Scientific journal

APRIL – JUNE 2/2026

Published since 2008

Issued quarterly

ISSN 2658-705X

Editor-in-Chief

RAS acad. *V.P. Matveenko*

Deputy editor-in-chief

RAS acad. *A.A. Baryakh*

RAS corresp. member *O.A. Plekhov*

Editorial Board

RAS corresp. member *A.K. Belyaev, St. Petersburg*

Dr. Sci. (Tech.) *V.A. Valtsifer, Perm*

Dr. Sci. (Med.) *S.V. Gein, Perm*

RAS acad. *A.V. Golovnev, St. Petersburg*

Dr. Sci. (Phys.-Math.) *E.V. Ermanyuk, Novosibirsk*

Dr. Sci. (Biol.) *E.N. Efremenko, Moscow*

Dr. Sci. (Biol.) *N.E. Zavyalova, Perm*

RAS corresp. member *N.N. Zezin, Ekaterinburg*

Dr. Sci. (Hist.) *V.A. Ivanov, Ufa*

RAS acad. *I.B. Ivshina, Perm*

Dr. Sci. (Biol.) acad. of TAS *O.N. Ilinskaya, Kazan*

Cand. Sci. (Agric.) *K.N. Korlyakov, Perm*

Dr. Sci. (Hist.) *N.B. Krylasova, Perm*

Dr. Sci. (Med.) *M.V. Kuznecova, Perm*

RAS acad. *A.V. Kuchin, Syktyvkar*

RAS corresp. member *L.Y. Levin, Perm*

Dr. Sci. (Phys.-Math.) *A.I. Mizev, Perm*

RAS acad. *O.V. Mikhailov, Moscow*

Dr. Sci. (Phys.-Math.) *I.A. Panteleev, Perm*

RAS acad. *I.Yu. Rasskazov, Хабаровск*

Dr. Sci. (Tech.) *I.A. Sanfirov, Perm*

RAS corresp. member *S.V. Smirnov, Ekaterinburg*

Dr. Sci. (Phys.-Math.) *R.A. Stepanov, Perm*

RAS corresp. member *V.N. Strelnikov, Perm*

Dr. Sci. (Geol.-Mineral.) *I.I. Chaikovsky, Perm*

RAS acad. *V.N. Charushin, Ekaterinburg*

RAS acad. *V.A. Chereshnev, Ekaterinburg*

RAS corresp. member *A.V. Chernykh, Perm*

Dr. Sci. (Chem.) *Y.V. Shklyayev, Perm*

Executive Editor

Cand. Sci. (Phys.-Math.) *A.G. Votnova*

Editorial office address:

13A, Lenin St., Perm, 614000, Russia

tel.: (342) 212-40-64

e-mail: vestnik@permisc.ru

<https://journal.permisc.ru/index.php/pscj>

СОДЕРЖАНИЕ

АПРЕЛЬ – ИЮНЬ 2/2026

НАУКИ О ЗЕМЛЕ

- Барях А.А., Андрейко С.С., Федосеев А.К., Литвиновская Н.А., Нестеров Е.А.*
Оценка локализации скоплений свободного газа в краевых частях
мульды сдвижения 5
- Шулаков Д.Ю.*
Анализ природы сейсмического события в районе г. Березники
7 января 2025 г. 21
- Сохин М.Ю., Долотов Ю.А., Смирнов Д.А.*
Подземные выработки правобережья реки Булганак у села
Бондаренково в Крыму. 29
- Говорухин Ю.М., Николаев А.В., Сенкус Вал. В., Петров С.А., Лукашов О.Ю.,
Кубрин С.С.*
Экспериментальная система для телеметрии и обработки данных
при исследовании быстропротекающих процессов распространения
воздушных ударных волн 50
- Бублик С.А., Семин М.А.*
О влиянии моделей кривой содержания незамороженной воды
на точность прогноза температурного поля в искусственно
замораживаемом породном массиве 63

МИКРОБИОЛОГИЯ, ИММУНОЛОГИЯ, ЭКОЛОГИЯ

- Ильинская О.Н., Яковлева Г.Ю., Маргулис А.Б., Колтаков А.И., Глухов М.С.,
Лопатин О.Н.*
Цеолиты – безопасные минеральные сорбенты и носители
терапевтических агентов. 83
- Назаров А.В.*
Диалкиловые эфиры фталевой кислоты в почвах, биодegradация
фтالاتов и биоремедиация загрязненных почв 97
- Шмагель К.В.*
Митохондрии – «Ахиллесова пята» в регенерации
CD4+ Т-лимфоцитов при ВИЧ-инфекции 115

ХИМИЯ И НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ

- Сеничев В.Ю., Стрельников В.Н., Кубасов А.С., Попович С.З., Симоненко Н.П.,
Перепада М.В., Ерышканов С.В., Макарова М.А., Погорельцев Э.В., Жижин К.Ю.,
Кузнецов Н.Т.*
Влияние тетрабутиламмониевых солей полигидроксозамещенных
производных клозо-додекаборатного аниона на термоокислительное
старение полиуретановых эластомеров 133
-

CONTENTS

APRIL – JUNE 2/2026

GEOSCIENCES

- Baryakh A.A., Andreyko S.S., Fedoseev A.K., Litvinovskaya N.A., Nesterov E.A.*
Assesment of localization of free gas accumulations in marginal part
of the displacement trough 5
- Shulakov D.Y.*
Analysis of the nature of a seismic event in Berezniki on January 7, 2025 21
- Sokhin M.Yu., Dolotov Yu.A., Smirnov D.A.*
Underground minings on the right bank of the Bulganak river near
the village of Bondarenkovo in Crimea 29
- Govorukhin Yu.M., Nikolaev A.V., Senkus Val.V., Petrov S.A., Lukashov O.Yu.,
Kubrin S.S.*
An experimental system for telemetry and data processing in the study
of high-speed shock wave propagation processes 50
- Bublik S.A., Semin M.A.*
On the influence of unfrozen water content curve models on the accuracy
of temperature field prediction in artificial ground freezing 63

MICROBIOLOGY, IMMUNOLOGY, ECOLOGY

- Ilinskaya O.N., Yakovleva G.Yu., Margulis A.B., Kolpakov A.I., Glukhov M.S.,
Lopatin O.N.*
Zeolites are safe mineral sorbents and carriers of therapeutic agents 83
- Nazarov A.V.*
Dialkyl esters of phthalic acid in soils, biodegradation of phthalates
and bioremediation of polluted soils 97
- Shmagel K.V.*
Mitochondria: «Achilles heel» of CD4+ T-lymphocyte regeneration
in HIV infection 115

CHEMISTRY AND MATERIAL SCIENCES

- Senichev V. Yu., Strelnikov V.N., Kubasov A.S., Popovich S.Z., Simonenko N.P.,
Perepada M.V., Eryshkanov S.V., Makarova M.A., Pogoreltsev E.V., Zhizhin K.Yu.,
Kuznetsov N.T.*
Effect of tetrabutylammonium salts of polyhydroxo-substituted derivatives
of the *closo*-dodecaborate anion on thermal-oxidative aging
of polyurethane elastomers. 133
-

ОЦЕНКА ЛОКАЛИЗАЦИИ СКОПЛЕНИЙ СВОБОДНОГО ГАЗА В КРАЕВЫХ ЧАСТЯХ МУЛЬДЫ СДВИЖЕНИЯ

Барях А.А., Горный институт УрО РАН, Пермь
Андрейко С.С., Горный институт УрО РАН, Пермь
Федосеев А.К., Горный институт УрО РАН, Пермь
Литвиновская Н.А., Горный институт УрО РАН, Пермь
Нестеров Е.А., Горный институт УрО РАН, Пермь

Разработка Старобинского месторождения калийных солей связана с опасностью газодинамических явлений в виде внезапных и инициированных выбросов соли и газа, обрушений пород кровли и разрушений пород почвы. В рамках данной работы методами математического моделирования выполнена оценка изменения напряженно-деформированного состояния в процессе проходки подготовительной выработки по нижнему сильвинитовому пласту I калийного горизонта в условиях его подработки и надработки. Проведены шахтные исследования распределения газоносности и газодинамических характеристик пород почвы нижнего сильвинитового пласта I калийного горизонта. По результатам моделирования установлены возможные области локализации зон трещиноватости, расслоения и скоплений свободного газа, приуроченные к краевой части мульды сдвижения. В пределах этих зон шахтными исследованиями отмечены аномально высокие значения газодинамических характеристик почвы нижнего сильвинитового пласта I калийного горизонта. Сложившаяся горнотехническая ситуация в определенных условиях предопределяет потенциальную опасность газодинамических явлений, связанных с разрушением пород почвы горных выработок и сопровождающихся интенсивным газовыделением.

***Ключевые слова:** калийные пласты, подработка, надработка, шахтные исследования, свободные газы, газоносность, газодинамические характеристики, геомеханическое моделирование, горное давление, краевая часть мульды сдвижения*

Введение

При подземной разработке калийных пластов в условиях Старобинского месторождения происходят газодинамические явления различного вида, которые угрожают жизни шахтеров и нарушают технологию ведения горных работ в калийных рудниках [1-3]. За более чем 80-ти летний период эксплуатации Старобинского месторождения при отработке калийных пластов произошло более 300 газодинамических явлений в виде внезапных и инициированных выбросов соли и газа, обрушений пород кровли, разрушений пород почвы. Все это сопровождалось газовыделениями, отжимами призабойной части пород, повреждениями горного оборудования, тяжелыми травмами горнорабочих, а в отдельных случаях летальными исходами [4-6]. За время отработки калийных пластов в условиях Старобинского месторождения выполнен большой объем научно-исследовательских работ и получены значимые результаты в познании природы, механизмов протекания, прогнозирования и предотвращения газодинамических явлений в рудниках [7-9].

Вовлечение в отработку верхнего сильвинитового пласта I калийного горизонта в начале 2000-х годов показало, что соляные породы этого горизонта являются газоносными и опасными по газодинамическим явлениям в виде достаточно мощных внезапных разрушений пород почвы горных выработок, сопровождающихся газовыделением [10-12]. Пример внезапного разрушения пород почвы горной выработки, сопровождающегося газовыделением, при проходке подготовительной выработки приведен на рисунке 1.

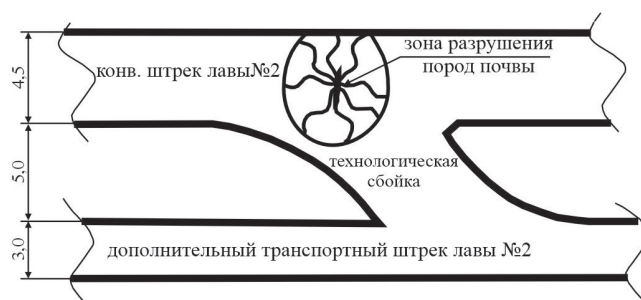


Рис. 1. Внезапное разрушение пород почвы выработки, сопровождающееся газовыделением (13.04.2005 г., рудник I РУ, верхний сильвинитовый пласт I калийного горизонта, сопряжение конвейерного штрека лавы с технологической сбойкой)

Практика ведения подготовительных горных работ при подготовке к отработке верхнего сильвинитового пласта I калийного горизонта и результаты исследований газоносности по свободным газам и газодинамическим характеристикам соляных пород I калийного горизонта показали, что в зонах разгрузки, приуроченных к краевым частям мульд сдвижения, создаются благоприятные условия для фильтрации в такие зоны свободных газов и формирования локальных квазиизолированных газонаполненных областей, представляющих собой потенциальные очаги газодинамических явлений из почвы подготовительных горных выработок [13].

В этой связи обоснование безопасных условий проходки подготовительных выработок по нижнему сильвинитовому пласту I калийного горизонта в условиях

подработки пластом каменной соли, вторым калийным пластом и наработки верхним сильвинитовым пластом I калийного горизонта актуальной является задача оценки опасности локализации скоплений свободного газа в краевых частях мульды сдвижения.

Горнотехнические условия разработки I калийного горизонта

В настоящее время в условиях шахтного поля рудника 1 РУ ОАО «Беларуськалий» планируется вовлечение в отработку нижнего сильвинитового пласта I калийного горизонта. По геологическому строению I калийный горизонт относится к соленосной свите верхнего девона [14-16]. Геологическое строение I калийного горизонта и подстилающих его соляных пород на Старобинском месторождении калийных солей представлены на рисунке 2.

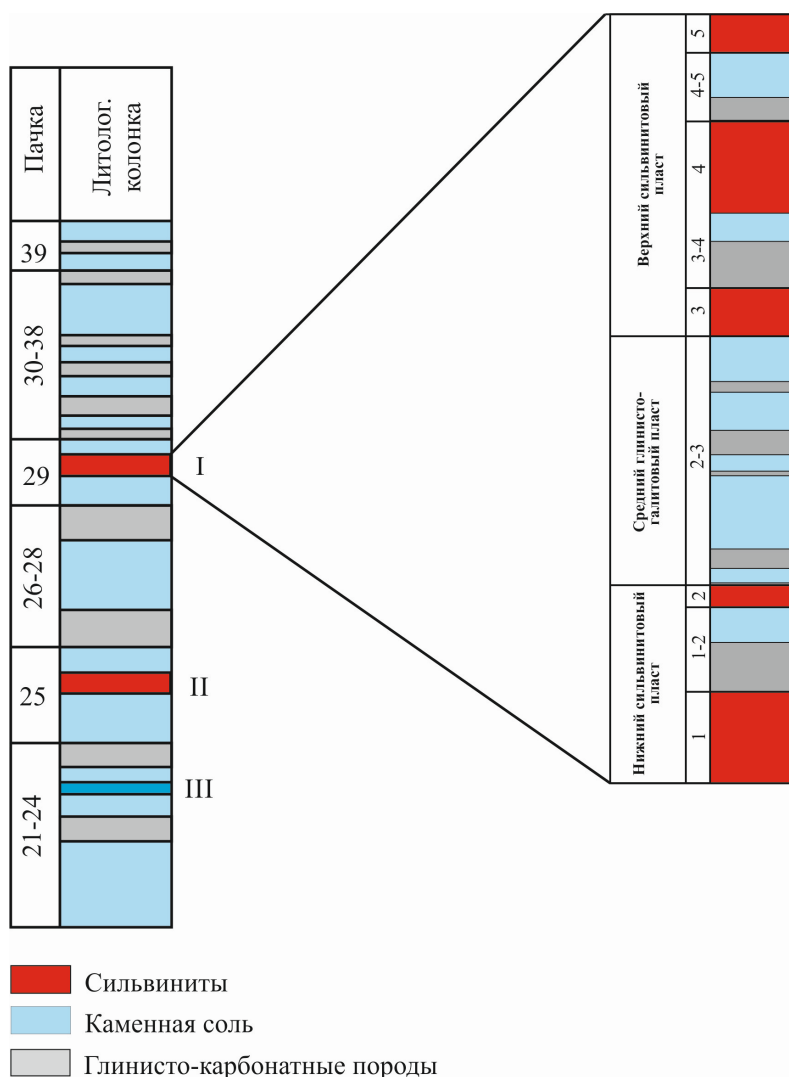


Рис. 2. Геологическое строение I калийного горизонта и подстилающих соляных пород:
I – I калийный горизонт; II – Второй калийный пласт; III – пласт каменной соли

В пределах Старобинского месторождения кровля горизонта залегает на глубине от 355,0 м до 617,0 м. Мощность I калийного горизонта изменяется в пределах от 2,11 м до 7,30 м. Кровлей горизонта служит каменная соль, тонко чередующаяся с прослойками

глин и мергелей, а почвой – каменная соль с тонкими прослойками глины, встречающимися в основном через 0,05 м – 0,15 м. В составе I калийного горизонта отчетливо выделяются три пласта. В верхней и нижней его частях – сильвинитовые пласты, сложенные ритмично чередующимися слоями сильвинита, каменной соли и галопелитов, мощностью 1,7-2,4 м и 1,3-1,5 м соответственно. В средней части горизонта находится глинисто-галитовый пласт, мощность от 1,46 м до 2,65 м.

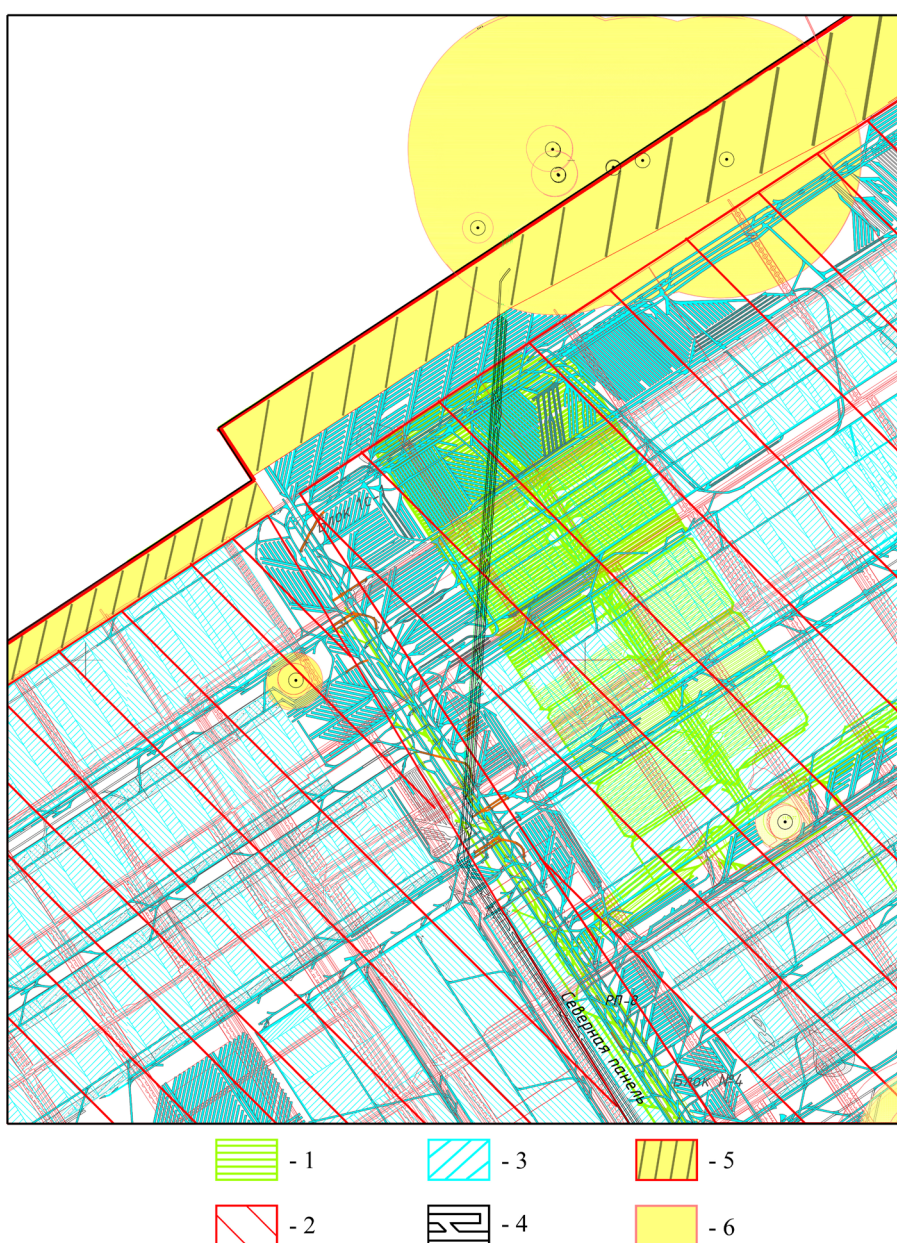


Рис. 3. Схема подработки и надработки подготовительных выработок на нижнем сильвинитовом пласте I калийного горизонта: 1 – выработанное пространство на пласте каменной соли; 2 – выработанное пространство на Втором калийном пласте; 3 – выработанное пространство на верхнем сильвинитовом пласте I калийного горизонта; 4 – подготовительные выработки на нижнем сильвинитовом пласте I калийного горизонта; 5 – предохранительный барьерный целик между шахтными полями рудников 1 РУ и 2 РУ; 6 – предохранительные околоскважинные целики

Нижний сильвинитовый пласт I калийного горизонта в пределах шахтного поля рудника 1 РУ подработан пластом каменной соли и Вторым калийным пластом, а также надработан по всей площади верхним сильвинитовым пластом I калийного горизонта (Рис. 3). Отработка пласта каменной соли осуществлялась камерной системой разработки с коэффициентом извлечения полезного ископаемого не более 0,6. Горные работы на Втором калийном пласте велись камерной и столбовой системами разработки с различными параметрами. Таким образом, при подготовке к отработке нижнего сильвинитового пласта I калийного горизонта подготовительные выработки будут проводиться в соляном породном массиве, подработанном пластом каменной соли Вторым калийным пластом и надработанным верхним сильвинитовым пластом I калийного горизонта.

Геомеханический прогноз формирования зон газовых скоплений

Для учета влияния подработки и надработки нижнего сильвинитового пласта I калийного горизонта на формирование возможных газовых скоплений в породах почвы, при проходке по нему подготовительных горных выработок, выполнена оценка напряженно-деформированного состояния (НДС) подработанного массива пород почвы нижнего сильвинитового пласта.

Расчеты методом математического моделирования производились по профилю, совпадающему в плане с положением подготовительных выработок северного направления. Геологический разрез принимался по данным бурения ближайшей геологоразведочной скважины и отражал основные особенности строения соляной толщи на данном участке шахтного поля. Кроме соляных и глинисто-карбонатных пачек, в расчетную схему были включены два глинистых слоя в почве нижнего сильвинитового пласта, обладающих мощностью примерно 0,20 м. Более тонкие глинистые прослои моделировались в виде контактов [17-19]. При математическом моделировании для исследуемого участка проходки подготовительных выработок, помимо основных особенностей строения подработанного массива, учитывались и реализованные условия отработки: камерная система по Второму калийному пласту и пласту каменной соли; камерная и столбовая системы – при надработке верхним сильвинитовым пластом I калийного горизонта. Общая расчетная схема задачи геомеханического моделирования представлена на рисунке 4.

Граничные условия формулировались из соображений, что верхняя граница (дневная поверхность) является свободной, на нижней – вертикальные, а на боковых – горизонтальные перемещения равняются нулю. Расчетная область находилась в условиях действия массовых сил интенсивностью γ_i , где γ_i – удельный вес пород i -го элемента геологического разреза. Для определения напряженно-деформированного состояния породного массива применялась модель идеальной упруго-пластичной среды с внутренним трением [20-21]. В качестве условия пластичности в области сжатия использовалась параболическая огибающая кругов Мора [22].

Результаты моделирования показали, что после подработки нижнего сильвинитового пласта I калийного горизонта Вторым сильвинитовым пластом и пластом каменной соли формируется мульда оседаний земной поверхности с ярко выраженным перегибом на границе предохранительного целика между шахтными полями рудников 1 РУ и 2 РУ (Рис. 5).

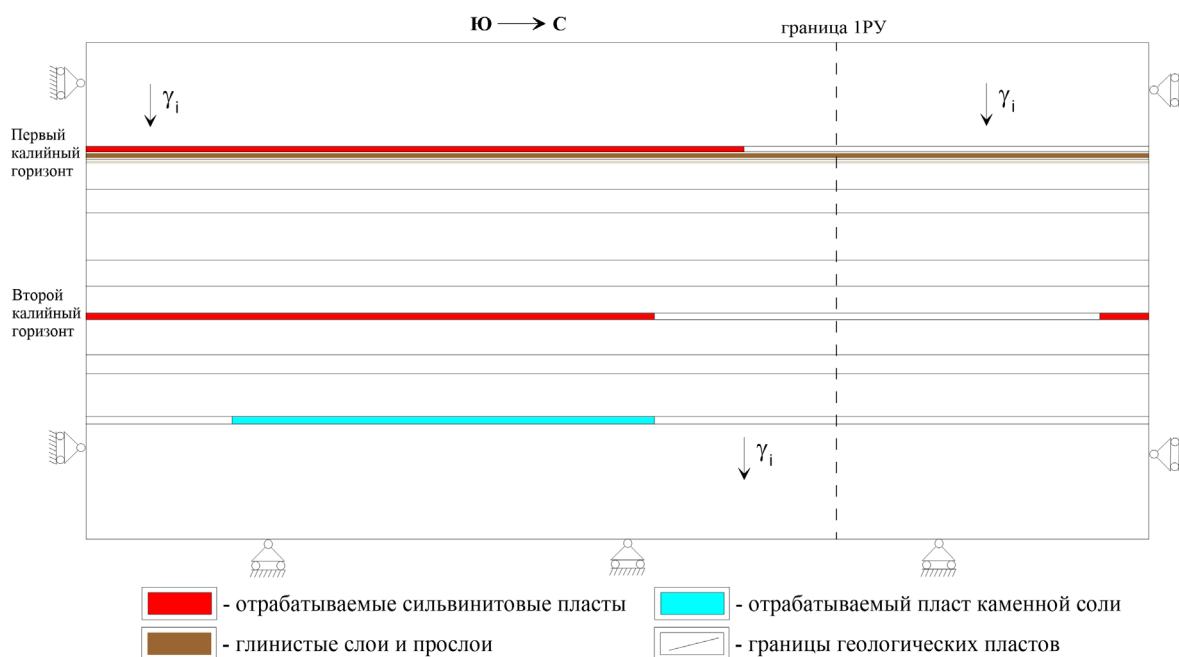


Рис. 4. Общая расчетная схема задачи геомеханического моделирования для локализации зон возможных газовых скоплений в породах почвы горных выработок

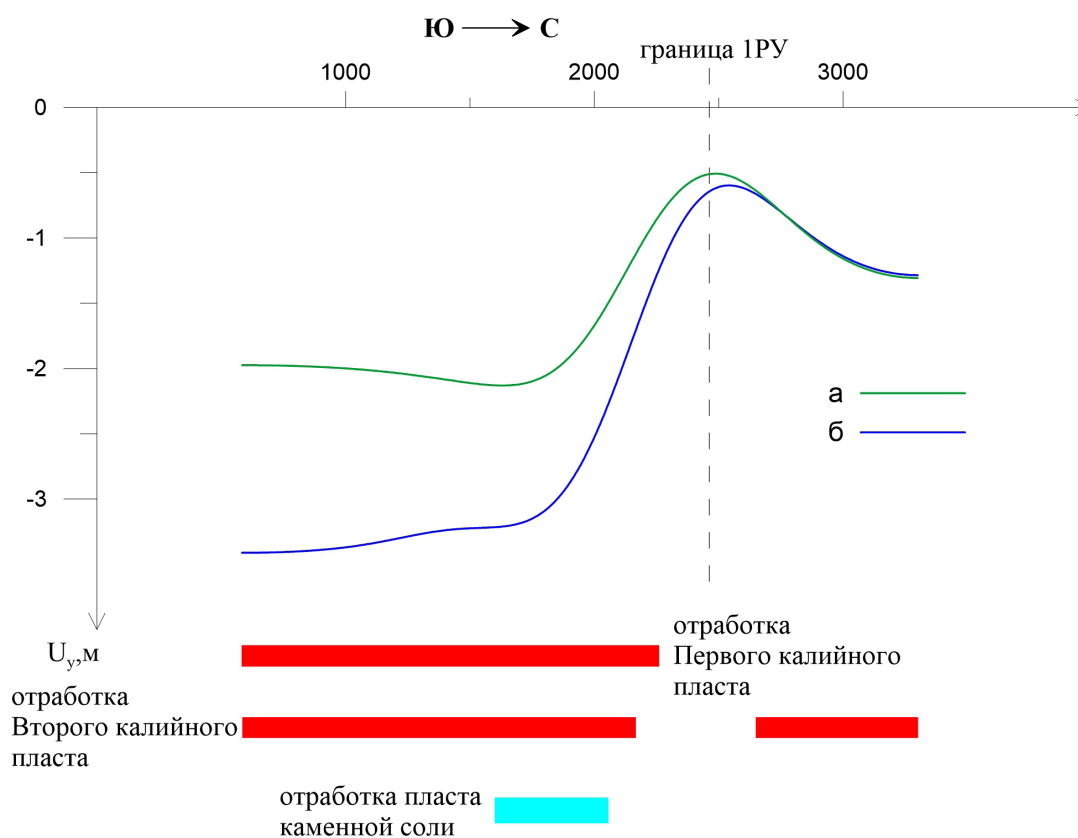


Рис. 5. Оседания земной поверхности при завершении процесса сдвижения вдоль расчетного профиля после отработки Второго калийного пласта и пласта каменной соли (а) и верхнего сильвинитового пласта I калийного горизонта (б)

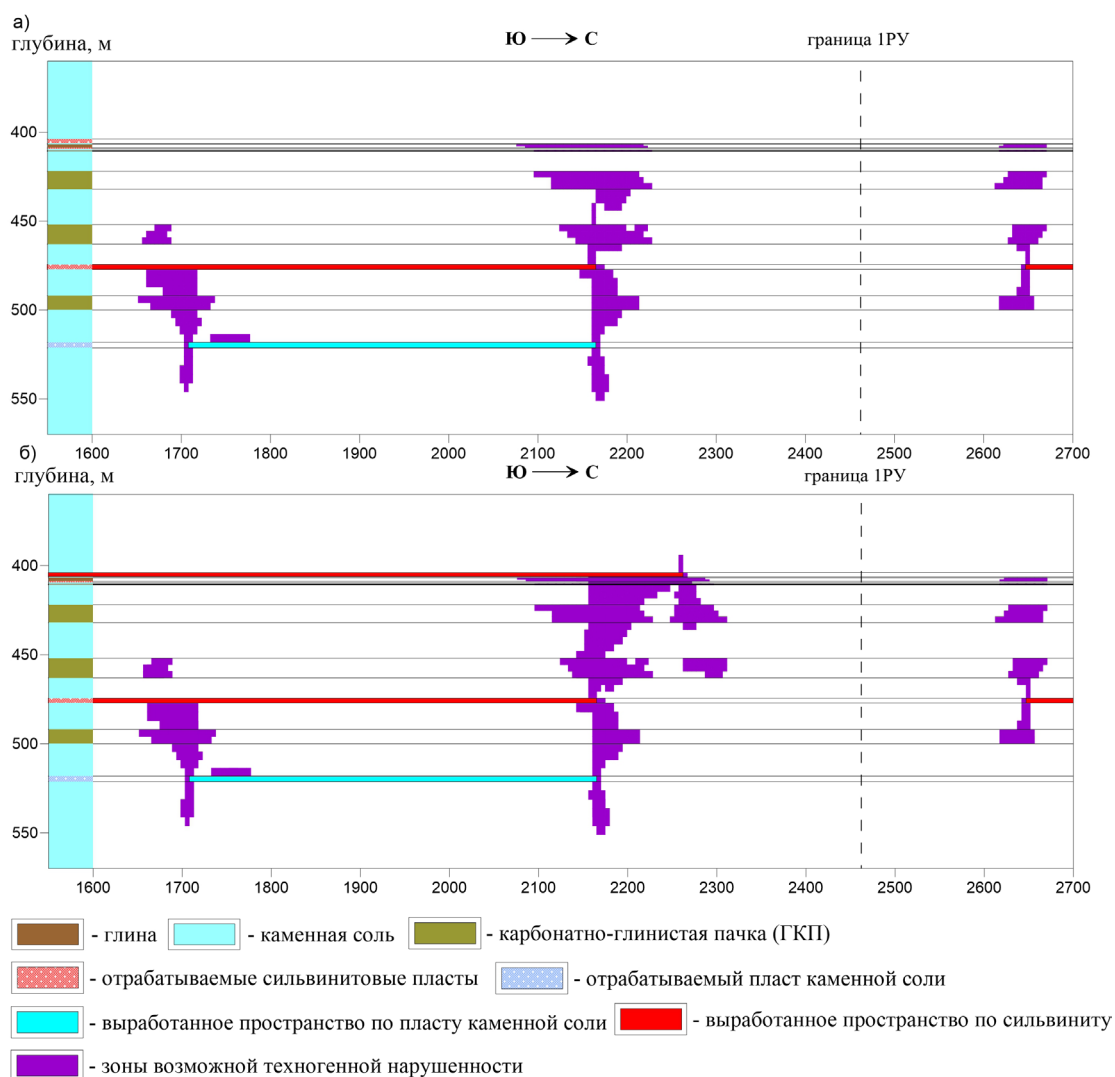


Рис. 6. Распределение по геологическому разрезу зон возможных нарушений сплошности породного массива после отработки пласта каменной соли и Второго калийного пласта (а) и после отработки верхнего сальвинитового пласта I калийного горизонта (б)

Максимальные значения оседаний реализуются на границе предохранительного целика со стороны шахтного поля рудника 1 РУ на участке, где отработаны Второй сальвинитовый пласт и пласт каменной соли. При таком неравномерном характере деформирования подработанного массива наибольший уровень техногенной нагрузки на перекрывающую породную толщу реализуется, в первую очередь, над краевыми частями выработанного пространства. Это создает предпосылки к локализации области пластических деформаций, которые отождествляются с зонами субвертикальной техногенной нарушенности (трещиноватости) и формируются над краевыми частями выработанного пространства. Наибольшее простираение по латерали зон трещиноватости имеет место в глинисто-карбонатных пачках и пластах, содержащих глинистые слои и прослойки. Слой каменной соли, подстилающий нижний сальвинитовый пласт I горизонта, препятствует образованию сквозного нарушения сплошности между I калийным горизонтом и Вторым калийным пластом (Рис. 6а).

Таким образом, при подработке нижнего сильвинитового пласта I калийного горизонта не происходит восходящей миграции газа из нижележащих глинисто-карбонатных пачек. Расслоения по контактам слоев в породах I калийного горизонта также не фиксируется, однако происходит нарушение сплошности глинистых слоев и прослоев. Сформированные зоны трещиноватости в слоях глины в дальнейшем, как правило, становятся зонами, в которых может скапливаться свободный газ. Более того, эти области по большей части находятся в зоне пониженного опорного давления, что способствует аккумуляции в них свободных газов и превращает эти области в потенциальные очаги газодинамических явлений.

После отработки верхнего сильвинитового пласта I калийного горизонта (надработки нижнего сильвинитового пласта) градиент в краевой части мульды сдвижения над шахтным полем 1 РУ увеличивается (Рис. 6б), что находит отражение в интенсификации нарушений в породах соляных и глинисто-карбонатных пачек, разделяющих I калийный горизонт и Второй калийный пласт. На северо-западной границе междушахтного целика рудника 1 РУ с шахтным полем рудника 2 РУ формируется сквозная область нарушений между I калийным горизонтом и Вторым калийным пластом, что создает возможность миграции газов вверх по разрезу и их локализации в породах слоя подстилающей каменной соли и I калийного горизонта (Рис. 6б).

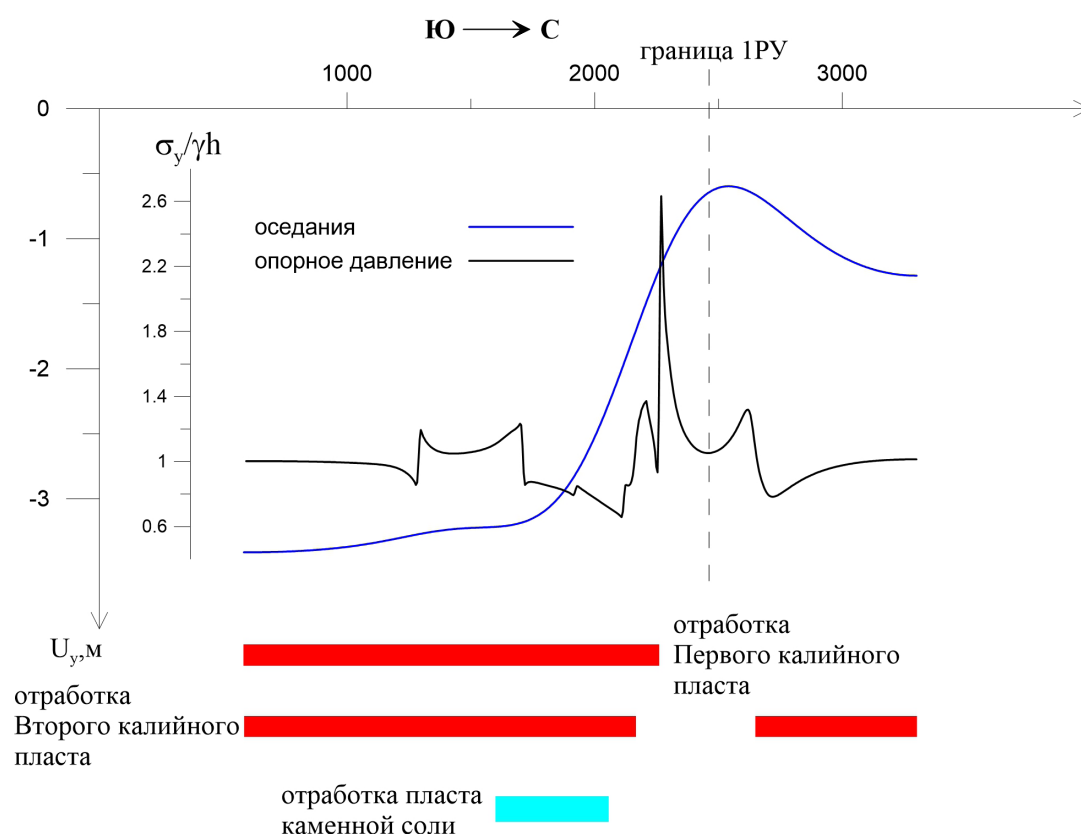


Рис. 7. Распределение нормированного опорного давления вдоль расчетного профиля на уровне почвы нижнего сильвинитового пласта I калийного горизонта после отработки верхнего сильвинитового пласта I калийного горизонта

На рисунке 7 представлено распределение нормированного опорного давления вдоль расчетного профиля на уровне почвы нижнего сильвинитового пласта I калийного горизонта после отработки верхнего сильвинитового пласта I калийного горизонта. Следует отметить, что наличие областей пониженного опорного давления создает дальнейшие условия для перераспределения газов в породах слоя подстилающей каменной соли и в нижнем сильвинитовом пласте I калийного горизонта.

Геомеханический прогноз формирования зон газовых скоплений показал, что зона локализации газовых скоплений в породах почвы нижнего сильвинитового пласта I калийного горизонта после отработки верхнего сильвинитового пласта I калийного горизонта приурочена к краевой части мульды сдвижения. Даже при отсутствии возможной восходящей фильтрации свободных газов из подстилающих пород глинисто-карбонатных пачек, из зоны опорного давления в образовавшуюся область разгрузки в краевой части мульды сдвижения будет происходить миграция свободных газов и их аккумуляция в данной локальной зоне. При этом со стороны выработанного пространства шахтного поля рудника 1 РУ область восстановившегося горного давления будет препятствовать рассеиванию сформировавшихся газовых скоплений в окружающем массиве горных пород, создавая своего рода «газовый» барьер.

Таким образом, в зонах разгрузки, приуроченных к краевым частям мульд сдвижения, создаются благоприятные условия для фильтрации в такие зоны свободных газов и формирования локальных квазиизолированных газонаполненных областей, представляющих собой потенциальные очаги газодинамических явлений.

Исследования газоносности и газодинамических характеристик пород почвы в краевой части мульды сдвижения

Исследование газоносности по свободным газам и газодинамические характеристики пород нижнего сильвинитового пласта и вмещающих пород выполнялись по известной методике путем отбора проб и замеров характеристик выделяющихся из исследовательских шпуров свободных газов [23–24]. Изучение влияния техногенного воздействия – подработки и надработки на газоносность по свободным газам и газодинамические характеристики пород, вмещающих нижний сильвинитовый пласт I калийного горизонта, – на Старобинском месторождении калийных солей до настоящего времени не проводились. Расположение исследовательских шпуров, пробуренных в породы почвы вентиляционного штрека северного направления, геологическое строение пород почвы и пример гистограммы распределения в породах почвы северного вентиляционного штрека газоносности по свободным газам в исследовательском шпуре № 11 представлены на рисунке 8.

Выработки северного направления на участке проведения исследований пройдены в породах, надработанных камерной системой разработки на верхнем сильвинитовом пласте и находящихся в мульде сдвижения, образованной в результате подработки горными работами на нижележащих Втором калийном горизонте и пласте каменной соли. Следует отметить, что северный вентиляционный штрек на участке проведения исследований частично пройден в пределах гидроизолирующего барьерного целика между шахтными полями рудников 1 РУ и 2 РУ и контура около скважинного целика. Всего было пробурено 13 исследовательских шпуров, из них в пределах контуров барьерного и околоскважинного целиков были размещены исследовательские шпуры №№ 1-6. Следует отметить, что все исследовательские шпуры располагались в пределах краевой части мульды сдвижения.

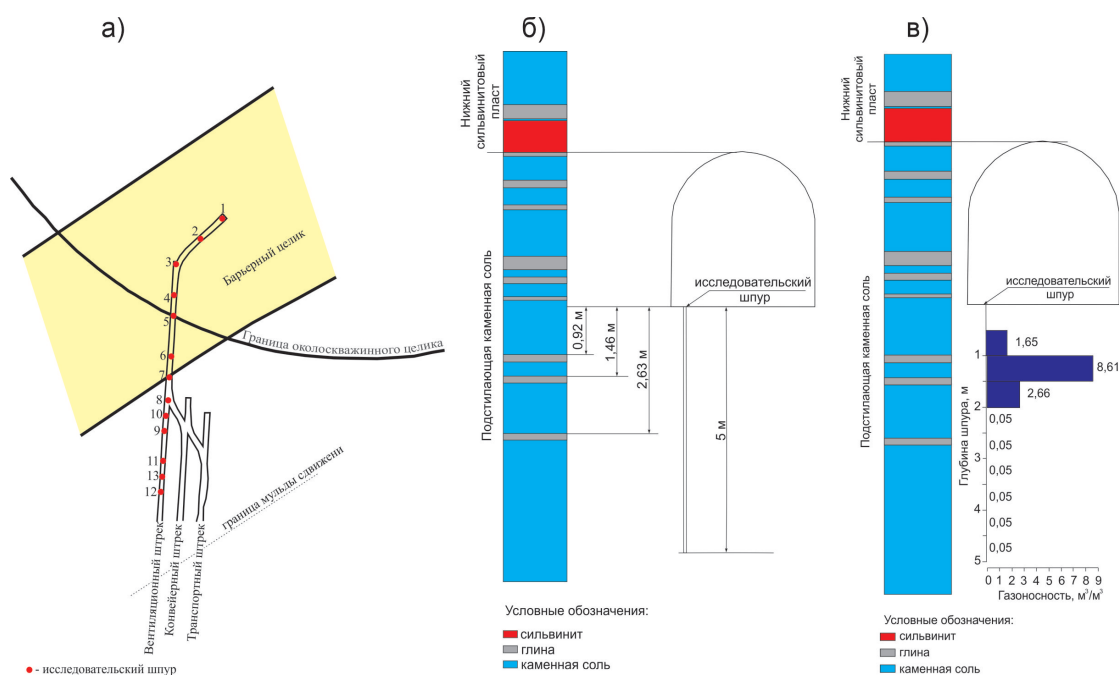


Рис. 8. Расположение исследовательских шпуров (а), геологическое строение пород почвы выработки на участке исследований (б) и гистограмма распределения в породах почвы газоносности по свободным газам в исследовательском шпуре № 11

Глубина исследовательских шпуров, пробуренных в породы почвы северного вентиляционного штрека, составляла 5,0 м, интервал опробования пород почвы – 0,5 м. В связи с тем, что породы почвы на участке проведения исследований подверглись техногенному воздействию – подработке и надработке, – в дальнейшем количественно оценивались природно-техногенная газоносность по свободным газам и газодинамические характеристики пород почвы. Под показателем природно-техногенной газоносности пород почвы по свободным газам понимается количество свободных газов, содержащихся в массовой или объемной единице породы (м³/т или м³/м³).

Как видно из рисунка 8, породы почвы северного вентиляционного штрека на участке проведения исследований представлены переслаиванием каменной соли, глины и каменной соли с глинистыми прослойками. По геологическому разрезу в породах почвы северного вентиляционного штрека выделяется три глинистых прослойки средней мощностью 0,17 м, 0,13 м и 0,14 м, которые расположены на расстояниях от почвы выработки соответственно 0,92 м, 1,46 м и 2,63 м. По данным ранее проведенных исследований, на I калийном горизонте рудника 1 РУ к данным глинистым прослойкам могут быть приурочены приконтактные скопления свободных газов, которые будут представлять собой потенциальные очаги таких газодинамических явлений, как внезапные разрушения пород почвы горных выработок, сопровождающиеся газовыделением [13, 25].

Результаты экспериментальных исследований газоносности по свободным газам пород почвы северного вентиляционного штрека в интервале проведенных замеров от 0,5 м до 5,0 м в исследовательских шпурах №№ 1-7 показали повышенные значения

газоносности по свободным газам, начальному давлению и начальной скорости газовыделения только в шпуре № 1 в интервалах замеров 0,5 м – 1,0 м, 1,0 м – 1,5 м и 1,5 м – 2,0 м. В других интервалах замеров в шпуре № 1 до глубины 5,0 м, а также во всех интервалах замеров в шпурах №№ 2-7 показатели газоносности и газодинамических характеристик пород были весьма незначительными.

В шпурах №№ 8, 9, 10 относительно повышенные значения газоносности и газодинамических характеристик пород зарегистрированы в различных интервалах замеров, в которых по геологическому разрезу пород почвы располагаются глинистые прослойки мощностью соответственно 0,17 м, 0,13 м и 0,14 м.

В исследовательских шпурах №№ 8 и 9 повышенные значения показателя газоносности по свободным газам установлены соответственно в интервалах 2,5 м – 3,0 м (шпур № 8) и 1,0 м – 1,5 м, 1,5 м – 2,0 м (шпур № 9), в пределах которых по геологическому разрезу пород почвы располагались глинистые прослойки мощностью соответственно 0,17 м, 0,13 м и 0,14 м. В этих же интервалах замеров отмечены повышенные значения давления свободных газов – до 0,252 МПа и начальной скорости газовыделения – до 1,73 л/мин.

В исследовательском шпуре № 10 замеры газоносности по свободным газам и газодинамических характеристик пород почвы на всех интервалах по глубине показатели газоносности и газодинамических характеристик пород почвы были весьма незначительными.

В шпуре № 11 были получены максимальные значения газоносности пород почвы по свободным газам и газодинамических характеристик в интервалах замеров 0,5 м – 1,0 м, 1,0 м – 1,5 м и 1,5 м – 2,0 м, где на расстояниях от почвы северного вентиляционного штрека соответственно 0,92 м и 1,46 м располагаются две глинистые прослойки мощностью соответственно 0,17 м и 0,13 м (Рис. 8в). Аналогичная тенденция отмечается в остальных исследовательских шпурах №№ 12, 13, 14. Повышенные газодинамические показатели в той или иной степени связаны с глинистыми прослойками мощностью 0,17 м, 0,13 м и 0,14 м.

Известно, что подработка нижнего сильвинитового пласта I калийного горизонта и вмещающих пород Вторым калийным пластом и пластом каменной соли, а также надработка верхним сильвинитовым пластом I калийного горизонта сопровождалась перераспределением горного давления [13]. При этом в области влияния остановившегося фронта очистных работ при подработке и надработке, в зависимости от характера деформирования и перераспределения горного давления, в нижнем сильвинитовом пласте и вмещающих породах формируются характерные зоны: не подверженная влиянию горных работ; повышенного горного давления; разгрузки; восстановленного геостатического давления.

Особый интерес с точки зрения нарушения структуры пород представляет деформирование нижнего сильвинитового пласта I калийного горизонта и вмещающих его пород при проходке подготовительных выработок через зоны повышенного горного давления и разгрузки. В пределах этой зоны протекают активные стадии процессов сдвигания, деформирования массива и перераспределения горного давления [26-28]. На этих участках создаются условия для образования трещин и расслоений в подрабатываемых и надрабатываемых породах в результате сдвига и отрыва по плоскостям природно-техногенных неоднородностей. Образование расслоений в породах почвы северного вентиляционного штрека влечет за собой фильтрацию

свободного газа по наиболее проницаемым слоям пород (глинистым прослойкам) из зоны повышенного горного давления в направлении зоны разгрузки, где будут формироваться области с повышенными показателями газоносности по свободным газам и газодинамических характеристик пород. Это наглядно иллюстрируется результатами натурных измерений газоносности по свободным газам и газодинамических характеристик пород почвы после отработки подработки и надработки на участке проведения исследований в интервале замеров 1,0 м – 1,5 м по глубине исследовательских шпуров №№ 1-13, представленными на графиках рисунка 9.

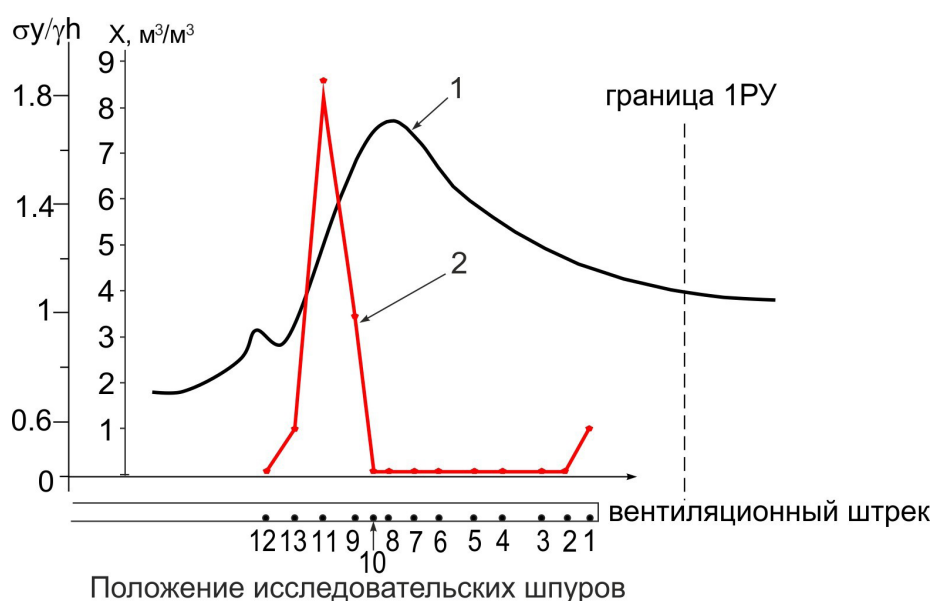


Рис. 9. Распределения нормированного опорного давления вдоль профиля на уровне почвы нижнего сильвинитового пласта I калийного горизонта после подработки и надработки и газоносности по свободным газам пород почвы в интервале замеров 1,0 м – 1,5 м по глубине исследовательских шпуров №№ 1–13: 1 – нормированное опорное давление; 2 – газоносность по свободным газам

Как видно из рисунка 9, резкое увеличение газоносности по свободным газам примерно в 10-80 раз относительно газоносности пород почвы в зоне сжатия (шпуры №№ 2-10) в исследовательских шпурах №№ 9, 11 и 13 наблюдается в зоне, приуроченной к разгрузке горного давления. Аналогичные закономерности наблюдаются в распределении начального давления свободных газов в породах почвы и начальной скорости газовыделения.

Экспериментальные исследования газоносности пород почвы по свободным газам и газодинамических характеристик в исследовательских шпурах №№ 2-8 и № 10 проводились в одиночной выработке через несколько суток после проходки в зоне сжатия и вне зоны изгиба, что позволяет считать полученные количественные данные близкими к природным показателям.

На рисунке 10 представлены результаты сопоставления итогов геомеханического моделирования локализации зон, потенциально опасных по газодинамическим явлениям (ГДЯ), и данных шахтных экспериментальных исследований газоносности и газодинамических характеристик пород почвы.

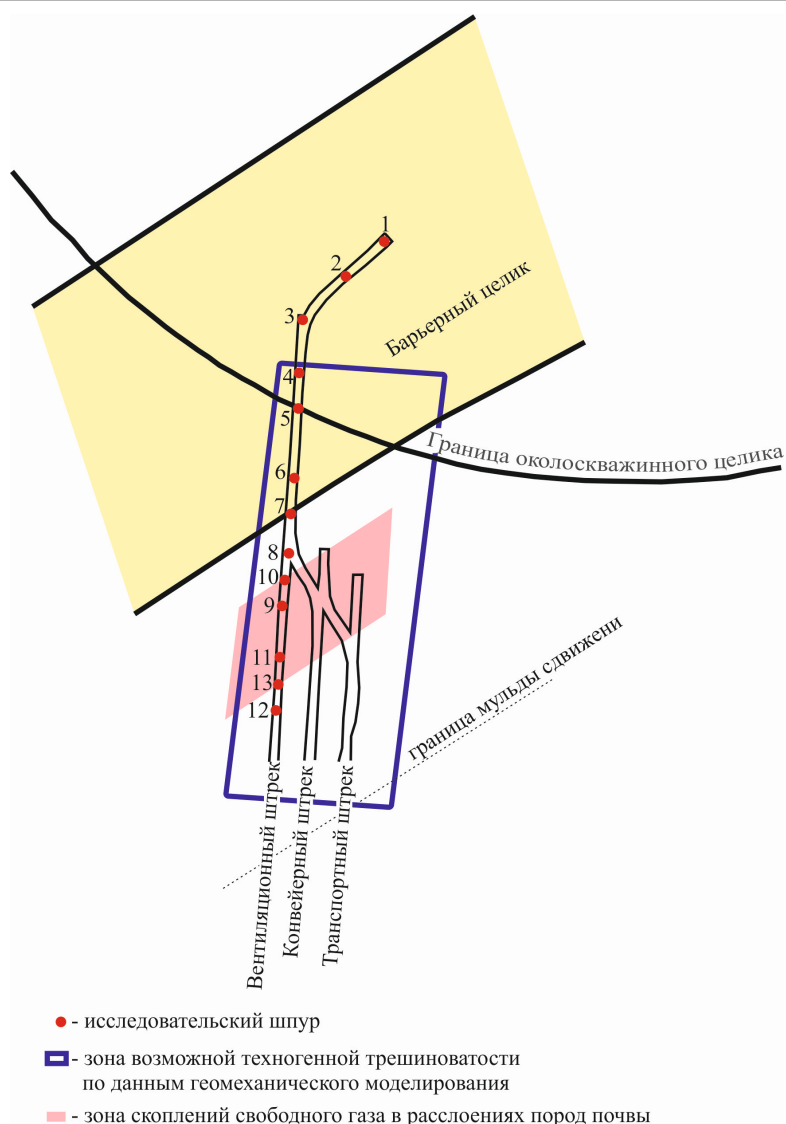


Рис. 10. Сопоставление результатов геомеханического моделирования и данных шахтных экспериментальных исследований газоносности и газодинамических характеристик пород почвы

В соответствии с полученными результатами (Рис. 10), данные геомеханического моделирования хорошо согласуются с шахтными экспериментальными исследованиями. Зона повышенных значений газоносности и газодинамических характеристик пород почвы I калийного горизонта, установленная по данным шахтных экспериментальных исследований в шпурах №№ 9, 11 и 13, располагается примерно по центру зоны возможной техногенной трещиноватости, полученной по результатам геомеханических прогнозов.

Таким образом, анализ результатов геомеханического моделирования и шахтных экспериментальных исследований по изучению газоносности по свободным газам и газодинамических характеристик пород почвы нижнего сильвинитового пласта I калийного горизонта показывает, что в условиях его подработки и надработки в краевой части мульды сдвижения создаются предпосылки к формированию очагов (ГДЯ).

Заключение

Выполненный комплекс геомеханических и шахтных экспериментальных исследований изменения напряженно-деформированного состояния, газоносности по свободным газам и газодинамических характеристик пород почвы нижнего сильвинитового пласта I калийного горизонта показал, что при проходке подготовительных выработок в условиях подработки и надработки создаются предпосылки к локализации скопления свободных газов. Формирование таких очагов связано с максимальной техногенной трещиноватостью, представленной, преимущественно, расслоениями по контактам слоев литологических разностей соляных пород и глинистым прослойкам и приуроченных к краевой части мульды сдвижения. Показатели газоносности по свободным газам и газодинамические характеристики на данных участках характеризуются аномально большими величинами, что предопределяет опасность реализации ГДЯ.

Таким образом, в определенных геологических и горнотехнических условиях ведения горных работ при отсутствии профилактической дегазации пород почвы проходка подготовительных горных выработок по нижнему сильвинитовому пласту I калийного горизонта может сопровождаться газодинамическими явлениями в виде внезапных разрушений пород почвы, сопровождающихся газовыделением. Приуроченность газодинамических аномалий в породах почвы нижнего сильвинитового пласта I калийного горизонта пространственно к краевым частям мульды сдвижения позволяет дифференцировано подходить к выбору параметров профилактического дегазационного бурения шпуров в почву горных выработок.

Библиографический список

1. *Пермяков Р.С., Проскуряков Н.М.* Внезапные выбросы соли и газа. – Л.: Недра, 1972. – 180 с.
2. *Проскуряков Н.М.* Газодинамические явления в Солигорских калийных рудниках / Н.М. Проскуряков, В.Д. Фомина, В.К. Рожков. – Минск: Полымя, 1974. – 212 с.
3. *Ковалев О.В.* Борьба с газодинамическими явлениями в калийных рудниках Безопасность труда в промышленности. – 1980. – № 6. – с.51–53.
4. *Проскуряков Н.М.* Внезапные выбросы породы и газа в калийных рудниках. – М.: Недра, 1980. – 263 с.
5. *Ковалев О.В.* Особенности безопасной разработки калийных месторождений/О.В. Ковалев, В.С. Ливенский, Л.В. Былино. – Минск: Полымя, 1982.–96 с.
6. *Проскуряков Н.М.* Управление газодинамическими процессами в пластах калийных руд / Н.М. Проскуряков, О.В. Ковалев, В.В. Мещеряков. – М.: Недра, 1988. –239 с.
7. *Ковалев О.В., Андрейко С.С.* Применение лучевой сейсмотомографии для определения контуров выбросоопасных геологических нарушений в подготовленных к отработке столбах Старобинского месторождения // Записки Горного института. – 1994. – Т. 139. – С. 45–53.
8. *Андрейко С.С., Калугин П.А, Щерба В.Я.* Газодинамические явления в калийных рудниках: генезис, прогноз и управление. – Минск: Вышэйшая школа, 2000. – 335 с.
9. *Сиренко Ю.Г., Ковальский Е.Р.* Разработка способов пересечения выбросоопасных зон при выемке Третьего калийного пласта Старобинского месторождения на полную мощность // Записки Горного института. – 2002. – Т. 152. – С. 85–88.
10. *Подлесный И.А.* Геомеханическое моделирование внезапных разрушений пород почвы горных выработок/И.А. Подлесный [и др.] // Горный журнал. – М.: – 2010. – №8. – С.28–30.
11. *Береснев С.П.* Исследование механизма формирования опасных по газодинамическим явлениям зон в породах калийного горизонта / С.П. Береснев [и др.] //Горный журнал. – М.: – 2010. – №8. – С.31–33.

12. *Литвиновская Н.А.* Прогноз и предотвращение газодинамических явлений из почвы подготовительных горных выработок в условиях подработки//Горный информационно-аналитический бюллетень. – М.: МГГУ. – 2010. – №4. – С. 180–186.
13. *Андрейко С.С.* Прогнозирование и предотвращение газодинамических явлений из почвы при проходке подготовительных выработок в подработанном массиве соляных пород / С.С. Андрейко, О.В. Иванов, Н.А. Литвиновская. – Пермь: Изд-во Перм. Нац. Исслед. Политехн. Ун-та, 2015. – 159 с.
14. *Высоцкий Э.А.* О влиянии палеотектоники на характер изменения состава калийных горизонтов/ Э.А. Высоцкий, В.З. Кислик, Н.С. Петрова // Докл. АН БССР. – 1980.–т. 24.–№ 8.–С. 736–739.
15. *Гарецкий Р.Г.* Калийные соли Припятского прогиба/Р.Г. Гарецкий [и др.]. – Мн.: Наука и техника, 1984. – 182 с.
16. *Высоцкий В.А.* Калиеносные бассейны мира/В.А. Высоцкий [и др.]. – Мн.: Наука и техника, 1988. – 387 с.
17. *Goodman R.E.* The mechanical properties of joints//Adv. Rock Mech. – 1974. – V.1. Pt. A.–P.127–140.
18. *Барях А.А., Шумихина А.Ю., Токсаров В.Н., Лобанов С.Ю., Евсеев А.В.* Критерии и особенности разрушения слоистой кровли камер при разработке Верхнекамского месторождения калийных солей// Горный журнал. – 2011. – № 11. – С. 15-19.
19. *Baryakh A.A.* Interaction of layers in salt deposit. 1. Mechanical properties of joints/A.A. Baryakh, I.N. Dudyrev, V.A. Asanov, I.L. Pan'kov//Journal of Mining Science. – 1992.–vol. 28.–issue 2.– P. 145–149.
20. *Барях А.А.* О механизме локализации очагов газодинамических явлений в почве сильвинитовых пластов/А.А. Барях, С.С. Андрейко, А.К. Федосеев// Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Геология. Нефтегазовое и горное дело. – 2017. – Т. 16, № 3. – С.247–254. DOI: 10.15593/2224-9923/2017.3.5
21. *Барях А.А.* Газодинамическое обрушение кровли при разработке месторождений калийных солей/ А.А. Барях, С.С. Андрейко, А.К. Федосеев//Записки Горного института. – 2020. – Т. 246. – С. 601-609 DOI: 10.31897/PMI.2020.6.1
22. *Кузнецов Г.Н.* Механические свойства горных пород/Г.Н. Кузнецов. – М.: Углетехиздат, 1947. – 180 с.
23. *Земсков А.Н.* Природные газы калийных месторождений и меры борьбы с ними/ А.Н. Земсков, П.И. Кондрашов, Л.Г. Травникова. – Пермь: 2008. – 414 с.
24. *Иванов О.В.* Исследование газоносности соляных пород Третьего калийного пласта на шахтном поле Краснослободского рудника/О.В. Иванов [и др.]/Горный журнал. – 2013.–№6.–с.69–73.
25. *Андрейко С.С., Иванов О.В., Саламатина Н.А.* Закономерности изменения газоносности и газодинамических характеристик пород I калийного горизонта в условиях шахтного поля рудника 1РУ РУП «ПО «Беларуськалий»//Горное эхо. Вестник Горного института. – Пермь: ГИ УрО РАН. – 2006. – № 1(23). – С.24-26.
26. *Айруни А.Т.* Теория и практика борьбы с рудничными газами на больших глубинах. – М.: Недра. – 1981.–335 с.
27. *Айруни А.Т., Иофис М.А.* Повышение эффективности дегазации выбросоопасных пластов при их подработке и надработке / Физико–технические проблемы разработки полезных ископаемых. – Новосибирск: 1980. – № 3. – С.74–80.
28. *Айруни А.Т., Иофис М.А., Черняев В.И.* Прогнозирование напряженного и газодинамического состояния угольных пластов при взаимном влиянии надработки и подработки / Физико–технические проблемы разработки полезных ископаемых. – Новосибирск: 1985. – № 1. – С.43–52.

Благодарности:

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственных заданий ГИ УрО РАН (рег. номер 124020500031-4 и рег. номер 124020500030-7), утвержденных Минобрнауки России.

Для цитирования:

Барях А.А., Андрейко С.С., Федосеев А.К., Литвиновская Н.А., Нестеров Е.А. Оценка локализации скоплений свободного газа в краевых частях мульды сдвижения // Вестник Пермского федерального исследовательского центра. – 2026. – № 2. – С. 5–20. <https://doi.org/10.7242/2658-705X/2026.2.1>

Сведения об авторах:

Барях Александр Абрамович, доктор технических наук, профессор, академик РАН, руководитель научного направления «Горные науки», Пермский федеральный исследовательский центр УрО РАН («ПФИЦ УрО РАН»), научный руководитель, Горный институт УрО РАН – филиал Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН («ГИ УрО РАН»), 614007, Пермский край, г. Пермь, ул. Сибирская, д.78-А; e-mail: bar@mi-perm.ru, ORCID: 0000-0003-2737-6166

Андрейко Сергей Семенович, доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории геотехнологических процессов и рудничной газодинамики, «ГИ УрО РАН»; e-mail: ssa@mi-perm.ru, ORCID: 0000-0002-3524-8650

Федосеев Антон Кимович, кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории геомеханики, «ГИ УрО РАН»; e-mail: rm_anton@mi-perm.ru, ORCID: 0000-0002-9292-1602

Литвиновская Наталья Александровна, кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории геотехнологических процессов и рудничной газодинамики, «ГИ УрО РАН»; e-mail: nlitvinovskaya@mail.ru, ORCID: 0009-0001-8993-6112

Нестеров Егор Анатольевич, кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории геотехнологических процессов и рудничной газодинамики, «ГИ УрО РАН»; e-mail: mine_egor@mail.ru, ORCID: 0009-0008-8130-4490

ASSESSMENT OF LOCALIZATION OF FREE GAS ACCUMULATIONS IN MARGINAL PART OF THE DISPLACEMENT TROUGH

**Baryakh A.A., Andreyko S.S., Fedoseev A.K.,
Litvinovskaya N.A., Nesterov E. A.**

Mining Institute UB RAS, Perm

The development of the Starobinskoye potash salt deposit is associated with the danger of occurrence of gas-dynamic phenomena in the form of sudden and initiated outbursts of salt and gas, roof rock collapses and bed rock destruction. In this paper, mathematical modeling methods were used to evaluate changes in the stress-strain state during the excavation of the development heading along the lower silvinitic formation of the I potash horizon under conditions of its underworking and overworking. Mine on-site studies of the distribution of gas content and gas dynamic characteristics of bed rocks of the lower silvinitic stratum of the I potash horizon have been carried out. Based on the modeling results, possible localization areas of fracturing, stratification, and free gas accumulations have been identified, confined to the marginal part of the displacement trough. Within these zones, mine on-site studies have shown abnormally high values of the gas dynamic characteristics of the bed of the lower silvinitic formation of the I potash horizon. The current mining situation in certain conditions determines the potential danger of gas-dynamic phenomena associated with the destruction of the rocks of the mine workings and accompanied by intense gas emission.

Keywords: *potash formations, mine research, free gases, gas content, gas dynamic characteristics, geomechanical modeling, rock pressure, marginal part of the displacement trough*

Поступила в редакцию: 23.03.2026

Принята к публикации: 05.06.2026

АНАЛИЗ ПРИРОДЫ СЕЙСМИЧЕСКОГО СОБЫТИЯ В РАЙОНЕ Г. БЕРЕЗНИКИ 7 ЯНВАРЯ 2025 г.

Шулаков Д.Ю., Горный институт УрО РАН, Пермь

Район Верхнекамского месторождения характеризуется аномально высокой техногенной нагрузкой на недра, что неизбежно приводит к активизации тектонических процессов. Одним из таких проявлений стало микроземлетрясение, произошедшее 7 января 2025 г., самое крупное в данном регионе с начала 21 века (магнитуда $M_L=2.5$). В статье описываются подходы к уточнению координат его эпицентра и глубины очага. Выполняется сопоставление сейсмограмм с другими сейсмическими событиями известной природы. Делается вывод, что данное микроземлетрясение, несмотря на совпадение в плане с горными выработками одного из рудников, имеет природный характер и приурочено к погребенной рифогенной структуре.

Ключевые слова: землетрясение, мониторинг, Верхнекамское месторождение, эпицентр, магнитуда

Район Березниковско-Соликамской градопромышленной агломерации характеризуется аномально высоким уровнем техногенной нагрузки на недра. Здесь происходит интенсивная подземная добыча калийных солей с одновременным формированием огромных солеотвалов на земной поверхности, откачка подземных вод, разработка нефтяных месторождений. Ко всему этому добавляется воздействие Камского водохранилища. Безусловно, подобный масштаб воздействия не может не привести к возникновению дополнительных напряжений в земной коре.

Как следствие, уже с середины 1980-х годов на территории Верхнекамского месторождения солей (ВКМС) возникла проблема повышенной геодинамической активности. В результате накопившегося за многие десятилетия совокупного техногенного воздействия разнородная разломно-блоковая структура верхней части земной коры была выведена из равновесного состояния. Одним из проявлений данных процессов явились техногенные землетрясения, произошедшие на территории региона в 1993 [4], 1995 [6] и 1997 [2, 5] гг.

Все три этих землетрясения имели выраженные макросейсмические проявления, то есть ощущались людьми на территории гг. Березники или Соликамск. В то же время инструментальных данных по данным землетрясениям очень мало. До 1995 г. ближайшей сейсмической станцией была «Арти», расположенная в Свердловской области, на расстоянии около 350 км от ВКМС. К 1997 г. начала действовать локальная сейсмическая сеть на территории рудника СКРУ-2 в г. Соликамске. Данные этой сети позволили провести достаточно подробный динамический и кинематический анализ сейсмических волн от землетрясения, произошедшего 9 октября 1997 г. на территории шахтного поля рудника БКПРУ-2 (г. Березники) [5].

После землетрясения 1997 г. в течение более 25 лет каких-либо значимых проявлений тектонической активности на территории ВКМС не наблюдалось. В это

же время при сотрудничестве «ГИ УрО РАН» и недропользователей на территории как Верхнекамского месторождения, так и всего Уральского региона активно шло развитие систем сейсмического мониторинга. По состоянию на начало 2025 г. локальные сейсмические сети на территории ВКМС насчитывали свыше 80 сейсмических станций, расположенных как в горных выработках, так и на земной поверхности [8]. Кроме того, на территории Пермского края действует 8 региональных сейсмических станций, оборудованных современной высокочувствительной аппаратурой.

7 января 2025 г. в 10:08 UTC (15:08 местного времени) всеми сейсмическими станциями, расположенными на территории ВКМС, было зарегистрировано крупное сейсмическое событие. По результатам оперативной обработки было установлено, что его очаг располагался на территории шахтного поля БКПРУ-4. Однако опрос работников рудника, находившихся в это время на смене, показал, что они не ощутили каких-либо заметных сотрясений почвы или других сейсмических проявлений. При этом точное определение координат эпицентра и выделившейся энергии оказалось затруднено, поскольку записи на ближайших датчиках были сильно зашкалены. Кроме того, шахтные системы сейсмического мониторинга на рудниках БКПРУ-2 и БКПРУ-4 не имеют привязки к единой временной базе.

Для решения задачи определения координат очага была разработана специальная методика, позволяющая использовать данные всех доступных ближайших сейсмических станций (шахтные сети рудников БКПРУ-2 и БКПРУ-4 и сейсмические станции на территории г. Березники). Был выполнен расчет весовой функции, учитывающей фактические времена вступления сейсмических волн на станции, имеющие привязку к единому времени, и разность времен прихода сейсмических волн на датчики шахтных сетей, работающих в локальной временной системе. Предполагается, что минимум этой функции соответствует положению эпицентра сейсмического события. Однако из-за того, что эта функция в плане имеет вытянутый «овражный» характер, положение эпицентра было дополнительно уточнено за счет использования разности времен прихода Р- и S-волн на ближайшие шахтные датчики (где это было возможно, несмотря на сильное зашкаливание сигнала).

При расчете времен пробега сейсмических волн была использована локальная скоростная модель. Она представляет собой глобальную модель IASP91 [10], дополненную в верхней части информацией о скоростном разрезе южной части ВКМС. В качестве исходных данных о скоростях были использованы результаты вертикального сейсмического профилирования (ВСП) в солеразведочной скважине № 17. С целью упрощения расчетов, данные ВСП были генерализованы до 7-слойной модели, соответствующей основным скоростным границам до глубины 500 м.

Итоговое положение эпицентра показано на рисунке 1. На представленном плане изображены два эллипса: заштрихованный соответствует наиболее вероятному положению очага, а пунктирная линия – диапазон возможных его положений с учетом ошибок определения времен вступлений и погрешностей задания скоростной модели среды.

Необходимо отметить, что данный подход позволяет достаточно надежно определить координаты очага сейсмического события только в плане (эпицентр). Поскольку все сейсмические датчики расположены или на земной поверхности, или на относительно небольшой глубине (200-300 м), определение абсолютной вертикальной отметки гипоцентра оказалось неустойчивым.

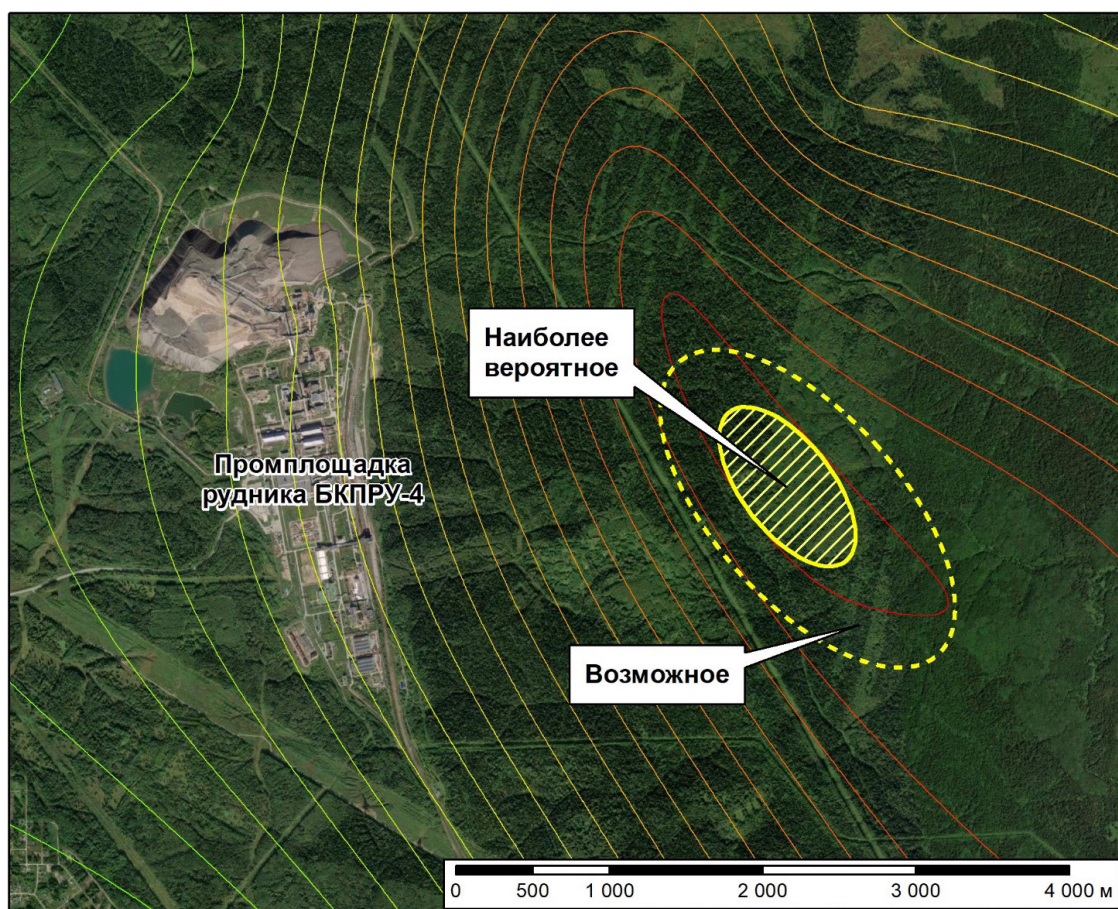


Рис. 1. Изолинии весовой функции и положение эпицентра сейсмического события, определенное посредством комплекса методов

Как видно из рисунка 1, эпицентр сейсмического события располагался на территории шахтного поля рудника БКПРУ-4, примерно в 2.5 км к востоку от его промплощадки, и в плане попал на выработанное пространство. В связи с этим службами рудника было выполнено обследование выработок в эпицентральной зоне. В результате не было выявлено каких-либо разрушений их несущих элементов, также не было обнаружено расслопроявлений (капелей и истечений из кровли выработок). Также были проведены внеочередные измерения по нивелировочной профильной линии, проходящей вблизи очаговой зоны, и шахтные сейсморазведочные исследования. Никаких аномалий в скоростях оседания земной поверхности выявлено не было, как и не было обнаружено сейсморазведочных признаков критического негативного изменения физических свойств пород водозащитной толщи.

Таким образом, различные прямые и косвенные методы контроля горнотехнической ситуации свидетельствуют об отсутствии признаков реализации процессов разрушения продуктивной и надсоляной толщ. Из этого можно сделать однозначный вывод, что очаг данного сейсмического события располагался существенно ниже уровня горных выработок.

Как уже упоминалось, сейсмограммы на ближайших к эпицентру сейсмических датчиках были зашкалены из-за того, что используемая аппаратура не рассчитана

на регистрацию настолько сильных сигналов. В то же время, данное сейсмическое событие было зарегистрировано сетью региональных сейсмических станций, расположенных на расстоянии до 200 км от рудника. Поскольку эти станции оснащены широкополосной аппаратурой и надежно откалиброваны, был выполнен расчет магнитуды с использованием их записей. Установлено, что локальная (Рихтеровская) магнитуда составила $M_L=2.5$. Такая магнитуда примерно соответствует сейсмической энергии $3 \cdot 10^8$ Дж (300 МДж). В случае тектонического землетрясения подобной магнитуде соответствует формирование сейсмогенного разрыва протяженностью около 300 м [3].

С целью установления возможной природы зарегистрированного сейсмического события было выполнено сопоставление его сейсмограмм с записями других сейсмических событий. Наибольший интерес представляет уже упомянутое землетрясение 9 октября 1997 г., которое ощущалось многими жителями г. Березники. Интенсивность колебаний в его эпицентральной зоне достигала 5 баллов по шкале MSK-64. Данное землетрясение было записано всеми действовавшими на тот момент сейсмостанциями Уральского региона, его магнитуда составила $M_L=3.1$. Поскольку ближайшая сейсмическая станция в то время находилась на территории рудника СКРУ-2, для определения координат эпицентра были использованы совместно инструментальные данные и результаты макросейсмического обследования. В результате установлено, что эпицентр данного землетрясения находился на территории шахтного поля БКПРУ-2, в районе 2-го пруда. Однако проведенное обследование в доступных выработках этого рудника не показало наличие каких-либо значимых разрушений [5]. То есть общая ситуация обладает высокой степенью сходства – крупное сейсмическое событие на территории шахтного поля без каких-либо видимых разрушений в горных выработках или в надсоляной толще.

Поскольку один из сейсмических датчиков (S26) с 1997 по 2025 гг. практически не изменил своего положения, и характеристики используемой аппаратуры также остались близкими, было выполнено сравнение сейсмограмм обоих событий, полученных этим датчиком (Рис. 2, Рис. 3).

Как видно из рисунка 2, начальные части сейсмограмм, соответствующие продольным волнам и наиболее тесно связанные с очаговым процессом, обладают высокой степенью сходства как по общей форме колебаний, так и по их спектральному составу.

Если сравнивать полные сейсмограммы (Рис. 3), то можно заметить, что землетрясение 1997 г. характеризуется более интенсивными и длительными поверхностными волнами. Наиболее вероятной причиной этого является то, что, во-первых, оно имело на порядок большую энергию, а во-вторых, эпицентральной расстояние до него также было больше (25 км против 19 км).

Для уточнения возможной природы очага сейсмического события было выполнено сопоставление его сейсмограмм с записями тектонических микроземлетрясений с близкой магнитудой, полученными на сопоставимых расстояниях. В качестве опорных сейсмограмм были взяты записи, полученные временной сетью сейсмических станций в районе сейсмически активной зоны «Таборы» (Пермский край) [1]. Также для сравнения была взята сейсмограмма массового технологического взрыва, проведенного на одном из карьеров Уральского региона. На рисунке 4 представлено такое сравнение для записей, полученных сейсмостанцией BRK04 (г. Березники, мкр. «МЖК»). Глубина очагов рассматриваемых тектонических событий составляла от 3 до 4 км.

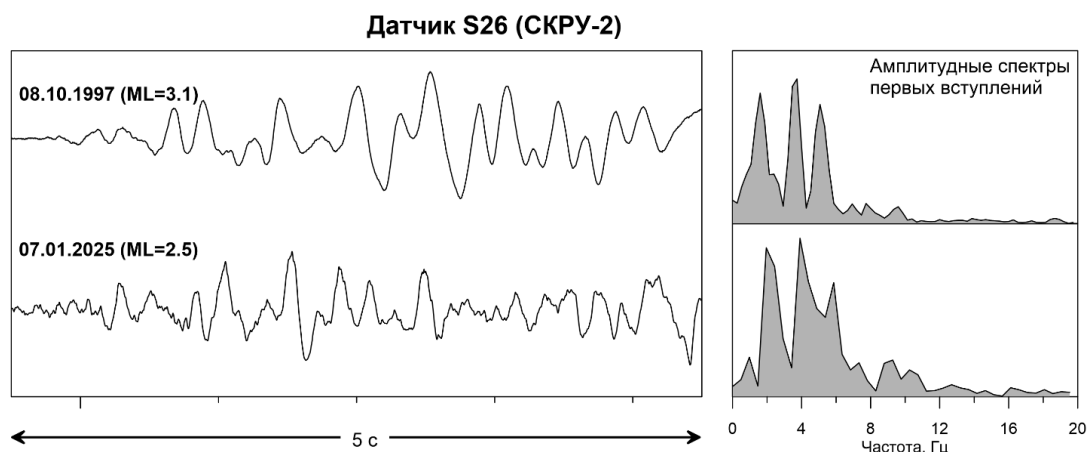


Рис. 2. Сравнение начальной части сейсмограмм сейсмических событий 08.10.1997 и 07.01.2025

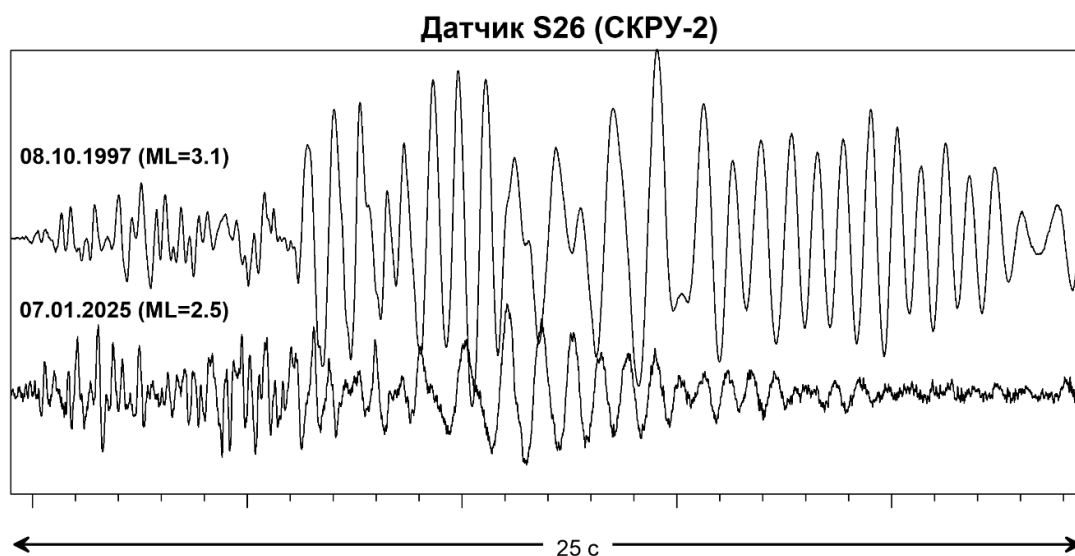


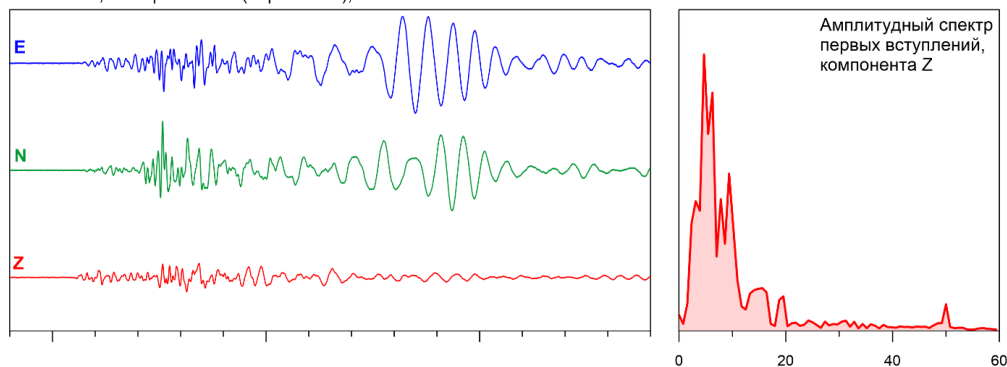
Рис. 3. Сравнение сейсмограмм сейсмических событий 08.10.1997 и 07.01.2025

Сравнение с сейсмограммами тектонических землетрясений позволяет говорить о следующих особенностях события, произошедшего 7 января 2025 г.:

- начальная часть сейсмограммы (наиболее зависимая от очаговых процессов) характеризуется более низкочастотным спектром;
- поперечные S-волны выражены слабее, чем для тектонических событий (представляющих собой подвижку по разлому), но более интенсивны, чем у технологических взрывов;
- присутствуют интенсивные поверхностные волны, что говорит об относительно небольшой глубине очага.

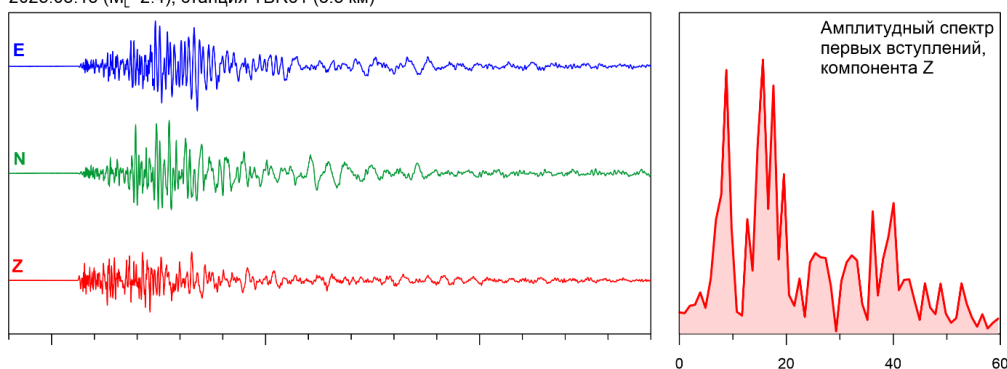
Также можно отметить, что сейсмограммы массового взрыва радикально отличаются от всех остальных, представленных на данном рисунке: начальная часть записи имеет самый высокочастотный состав, поперечные S-волны на сейсмограммах выявить практически невозможно, зато присутствуют длительные монохроматические колебания, связанные с тем, что данный взрыв является короткозамедленным (взрывается большое количество скважинных зарядов с интервалом в десятки мс).

2025.01.07, станция BRK04 (мкр. "МЖК"), 8.9 км

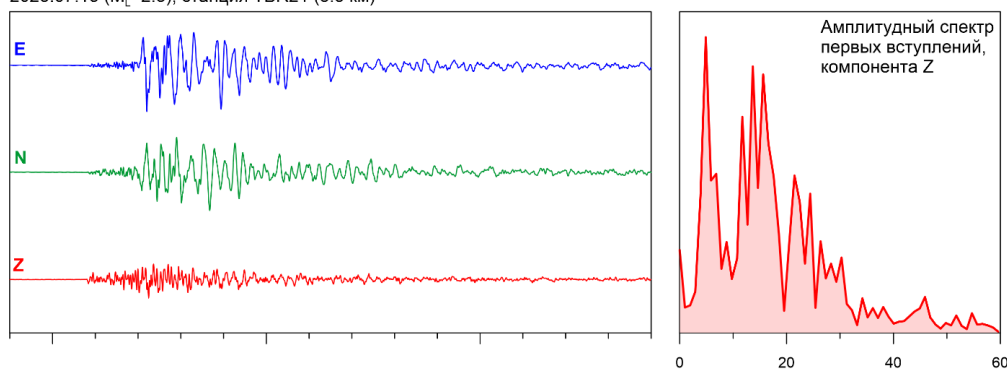


Тектонические микроземлетрясения (р-н п. Таборы)

2023.08.18 ($M_L=2.4$), станция TBR61 (8.3 км)



2023.07.13 ($M_L=2.3$), станция TBR21 (8.3 км)



Массовый взрыв на меднорудном карьере

2025.09.25 ($M_L=2.3$), станция SS01 (8.0 км)

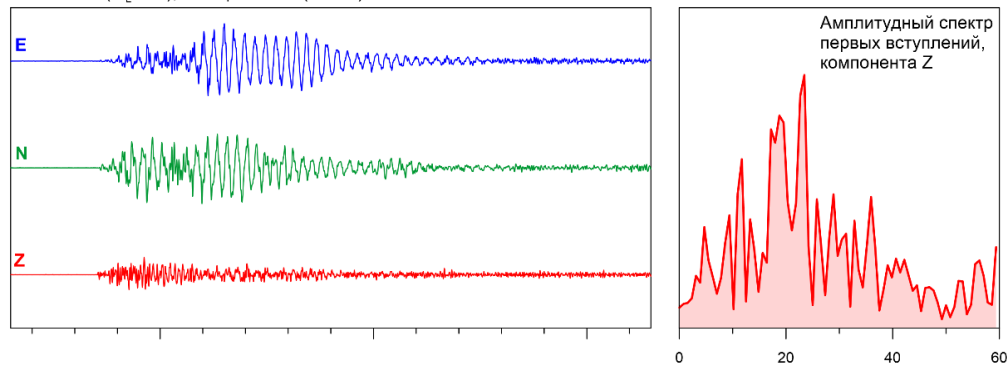


Рис. 4. Сравнение сейсмограмм события 07.01.2025, полученных на территории мкр. МЖК, с тектоническими микроземлетрясениями и массовым взрывом

Анализ геологического и тектонического строения района очага сейсмического события показывает, что его эпицентр совпадает с расположенной в осадочном чехле позднедевонской органогенной постройкой – Легчимской структурой облекания, сформированной в пределах Берзниковского палеоплато. Эта структура представляет собой крупное куполовидное поднятие площадью порядка 26 км² (6.7х5.0 км) и амплитудой 103 м. Наличие подобного образования предполагает вероятность активных тектонических процессов в период его формирования, что косвенно подтверждается предполагаемыми здесь, по данным различных авторов, тектоническими неоднородностями [7, 9]. Кроме того, различия в активности данных процессов сказывается и на особенностях строения самого рифа. Наличие гребневых субфаций предполагает существование в их пределах более благоприятных условий для роста рифа за счет дополнительного теплового воздействия, обусловленного тектоническими процессами. Положение эпицентра сейсмического события в плане как раз и совпадает с подобной особенностью в строении рифогенной структуры. Здесь также отмечается и вероятное влияние рифа на строение продуктивной толщи в виде интенсивной складчатости.

Обобщая всё вышесказанное, можно сделать вывод, что рассматриваемое сейсмическое событие представляет собой тектоническое микроземлетрясение (т.е. не имеющее ощутимых людьми проявлений), связанное с изменениями в подсолевых отложениях в районе гребневых фаций Легчимской рифогенной структуры. Несмотря на отсутствие макросейсмических проявлений, оно было зарегистрировано сейсмическими станциями на расстоянии до 200 км и является крупнейшим тектоническим событием на территории ВКМС с начала XXI века.

Библиографический список

1. Баранов Ю.В. Активная сейсмическая зона «Таборы» / Ю. В. Баранов, И. В. Голубева // Горное эхо. – 2023. – № 3 (92). – С. 69-72. doi: <https://doi.org/10.7242/echo.2023.3.9>
2. Дягилев Р.А. Макросейсмика техногенных землетрясений Урала / Р. А. Дягилев // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2017. – № 3. – С. 292-304. – EDN YJUCGX.
3. Завьялов А.Д. Новый способ определения характерного размера очаговой зоны / А. Д. Завьялов, О. Д. Зотов // Вулканология и сейсмология. – 2021. – № 1. – С. 22-29.
4. Маловичко А.А. Берзниковское землетрясение 25 октября 1993 г. // Проблемы безопасности при отработке месторождений полезных ископаемых в зонах градопромышленных агломераций: Материалы международного симпозиума SPM-95. – Екатеринбург: УрО РАН, 1997. – С. 295–307.
5. Маловичко А.А. Землетрясение в районе Второго Берзниковского пруда 9 октября 1997 г. / А.А. Маловичко, А.К. Кустов, Д.Ю. Шулаков // Горные науки на рубеже XXI века. Материалы Международной конференции. – Екатеринбург: Горный институт, 1998. – С. 165-171.
6. Маловичко А.А. Соликамское землетрясение 5 января 1995 года (Ms=4.2) / А.А. Маловичко, Д.А. Маловичко, А. К. Кустов // Землетрясения Северной Евразии в 1995 году: Сборник научных трудов. – Москва: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Геофизическая служба Российской академии наук, 2001. – С. 163-169. – EDN VBAISL.
7. Петротектонические основы безопасной эксплуатации Верхнекамского месторождения калийно-магниевых солей / под ред. Н.М. Джиноридзе. – СПб: Соликамск, 2000. – 400 с.
8. Шулаков Д.Ю. Сейсмологический мониторинг Верхнекамского месторождения: задачи, проблемы, решения / Д. Ю. Шулаков, П. Г. Бутырин, А. В. Верховланцев // Горный журнал. – 2018. – № 6. – С. 25-29. – DOI 10.17580/gzh.2018.06.05. – EDN UTEFRY.

9. Щербинина Г.П. Проявление франско-турнейских рифогенных массивов в плотностном строении верхней части разреза Соликамской впадины / Г. П. Щербинина // Горное эхо. – 2020. – № 3(80). – С. 98-100. – DOI 10.7242/echo.2020.3.19. – EDN CUDDPI.
10. Kennett B. L. N. and Engdahl E.R. Traveltimes for global earthquake location and phase identification. *Geophysical Journal International* 122 (1991), 429–465.

Благодарности:

Исследование выполнено при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания (регистрационный номер НИОКТР 126012716041-5).

Для цитирования:

Шулаков Д.Ю. Анализ природы сейсмического события в районе г. Березники 7 января 2025 г. // Вестник Пермского федерального исследовательского центра. – 2026. – № 2. – С. 21–28. <https://doi.org/10.7242/2658-705X/2026.2.2>

Сведения об авторе:

Шулаков Денис Юрьевич, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, Горный институт УрО РАН – филиал Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН («ГИ УрО РАН»), 614007, г. Пермь, ул. Сибирская, 78а; e-mail: shulakov@mi-perm.ru, ORCID: 0000-0002-5673-8819

ANALYSIS OF THE NATURE OF THE SEISMIC EVENT IN THE AREA OF BEREZNIKI ON JANUARY 7, 2025

Shulakov D.Y.

Mining Institute UB RAS, Perm

The area of the Verkhnekamskoye deposit is characterized by an abnormally high technogenic load on the subsoil which inevitably leads to the activation of tectonic processes. One of their manifestations was a microearthquake with magnitude $M_L=2.5$ on January 7, 2025 which became the largest in this region since the beginning of the 21st century. The article describes approaches to clarifying the coordinates of its epicenter and the depth of the source. The seismograms are compared with other seismic events of known origin. It is concluded that this microearthquake is of tectonic origin and is associated with the buried reef structure, despite its similarity in plan to the mine workings of one of the mines.

Keywords: *earthquake, monitoring, Verkhnekamskoye deposit, epicenter, magnitude*

Поступила в редакцию: 16.02.2026

Принята к публикации: 08.06.2026

ПОДЗЕМНЫЕ ВЫРАБОТКИ ПРАВОБЕРЕЖЬЯ РЕКИ БУЛГАНАК У СЕЛА БОНДАРЕНКОВО В КРЫМУ

Сохин М.Ю., *Русское общество спелестологических исследований, Москва*

Долотов Ю.А., *Русское общество спелестологических исследований, Москва*

Смирнов Д.А., *Русское общество спелестологических исследований, Москва*

Описываются каменоломни, расположенные на территории Ленинского района Республики Крым, в западной части с. Бондаренково, на участке Булганакского месторождения пильных известняков. Добыча камня здесь производилась сначала штольнями, затем открытым способом в карьерах. Добыча подземным способом осуществлялась в три периода: с конца XIX века до революции 1917 года, с 1930-х годов до начала Великой Отечественной войны и в послевоенный период до середины 1950-х годов, сначала ручным инструментом, а после войны – электрическим. Известны пять каменоломен разной протяжённости. Булганакская-8 – каменоломня рубежа XIX – XX вв., два доступных фрагмента которой, разделенные завалом, имеют длину 50 и 38 метров. Каменоломни Булганакская-9 и Булганакская-10 – две небольшие дореволюционные штольни на склоне долины Булганака, длиной 10 и 24 метра. Булганакская-11 – каменоломня начала 1950-х годов, длиной 960 метров. Булганакская-12 – фрагмент выработки середины XX века, длиной 150 метров. Вероятность обнаружения новых неизвестных выработок достаточно высока.

Ключевые слова: каменоломни, штольни, Бондаренково, Булганак, Керчь, Керченский полуостров

Введение

Подземные выработки, описываемые в статье, расположены на территории Ленинского района Республики Крым, в западной части с. Бондаренково¹, на правом берегу р. Булганак на участке Булганакского месторождения пильных известняков. Добыча камня здесь производилась сначала штольнями, затем открытым способом в карьерах. Разработка подземным способом осуществлялась в три периода: с конца XIX в. до революции 1917 г., с 1930-х гг. до начала Великой Отечественной войны и в послевоенный период до середины 1950-х гг.; в промежутках между этими периодами добыча камня не производилась. Первоначально добыча велась ручным инструментом, а после войны – электрическим. Известны пять каменоломен разной протяжённости, расположенных как в борту долины, так и в карьере (Рис. 1).

Несмотря на близость к Керчи, каменоломни правобережья р. Булганак малоизвестны и редко посещаются даже местными спелестологами. Как правило, гуляющие туристы полностью удовлетворяют своё любопытство, заглядывая в две небольшие выработки, расположенные на виду в борту долины. Тем более, что на левом берегу находится ряд крупных и известных каменоломен, куда более привлекательных для любителей

¹ Впервые в доступных источниках упоминается как деревня Бугак, в 1774 г. Вновь, уже с названием Булганак, встречается на топографической карте полуострова Крым в 1842 г. В 1948 г. Булганак переименован в Бондаренково. Однако, как во многих других случаях на Керченском полуострове, новое название осталось формальным, а местные жители и сегодня в обиходе называют свое село Булганаком.

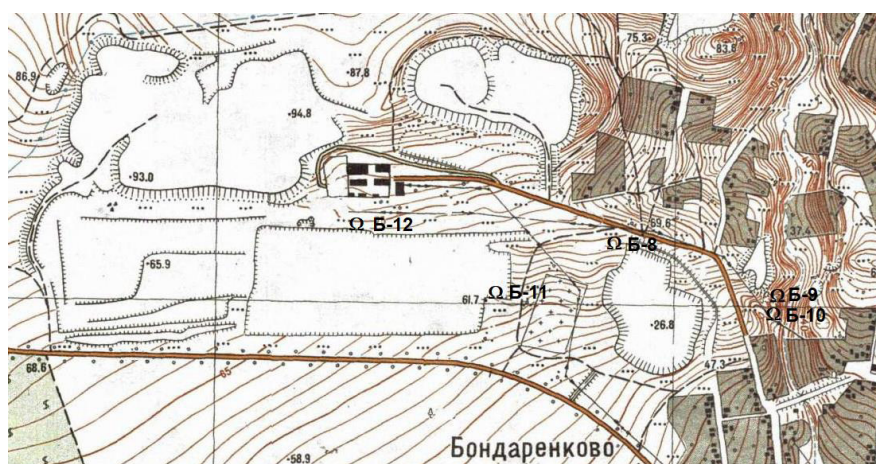


Рис. 1. План района работ (по состоянию на 1972 г.), с обозначением положения каменоломен

и исследователей подземелий. Среди левобережных каменоломен особо выделяются такие крупные выработки как Булганакская-1 (длиной 13300 м), Булганакская-4 или Шавкуновская (3380 м) и Булганакская-5 (2150 м) [1]. Подземная добыча камня на левобережье велась с конца XIX в. и впервые упоминается в документах за 1897 г. Здесь, на стенах выработок, сохранились обильная графика и эпиграфика, отражающие историю как добычи камня, так и жизни села.

В Булганаке обрабатывались два мощных пласта камня, поэтому каменоломни приурочены к двум субширотно ориентированным линиям, которые прослеживаются по обеим сторонам долины реки. Разработка каменоломен на южной линии производилась на левом берегу в конце XIX в., а на правом берегу – в середине XX в. Добыча в подземных каменоломнях северной линии на левом берегу велась в 1930 – 1950-х гг., а на правом – на границе XIX – XX вв.

Из известных нам спелестологов впервые посетил каменоломни в карьере член керченского клуба «Скала» А. Ягодинский в 2020 г.

В ходе экспедиции «Русского общества спелестологических исследований» (РОСИ) в сентябре 2023 г. была проведена рекогносцировка на правом берегу р. Булганак в окрестностях с. Бондаренково. На южной линии были осмотрены две каменоломни в карьере и две – в склоне речной долины, и составлено их общее описание. В августе 2025 г. в ходе экспедиции РОСИ были найдены два фрагмента дореволюционной каменоломни, расположенной на северной линии, и выполнена топосъёмка, а также составлено подробное описание всех известных правобережных каменоломен.

Геолого-географическая характеристика

Рассматриваемый участок расположен к западу от с. Бондаренково. Он имеет подпрямоугольную форму, размеры 1600×650 м, и вытянут с запада на восток. С севера ограничен грядой мшанковых рифов, с востока – р. Булганак, с юга – автодорогой с. Бондаренково – с. Войково, с запада – полевой дорогой вдоль западного борта карьера. Поверхность представляет собой всхолмленную равнину, полого наклоненную к югу. Естественный рельеф территории существенно изменен в результате горных работ. Большая часть её занята двумя отработанными карьерами, в которых добыча пильного

известняка-ракушечника велась предприятием «Булганакский камнеобрабатывающий завод», упразднённым в середине 2000-х гг. Судя по топографическим картам, начало разработки западного карьера относится к 1950-м гг., восточного – к концу 1960-х гг. Западный карьер имеет размеры 1250×220 м и глубину до 25 м. Дно карьера занято отвалами вскрышных пород, незаконными свалками твёрдых бытовых и промышленных отходов и покрыто древесно-кустарниковой растительностью. Восточный карьер с террасированными для пиления известняка бортами имеет размеры 250×220 м и глубину до 40 м [2, прил. 1 кн. 3 с. 284].

В геоморфологическом отношении участок расположен на холмисто-грядовой равнине со сложным сочетанием антиклинальных котловин, окруженных скалистыми известняковыми гребнями и разделяющими их синклинальными долинами [3, с. 6].

Северная часть участка, шириной до 150 м, представляет собой мшанково-рифовую холмистую гряду. Абсолютные отметки поверхности гребня в пределах всей изучаемой территории составляют 85–94 м. Вершинная поверхность гребней имеет причудливый микрорельеф: здесь встречаются ровные, сглаженные участки и отдельные конусообразные вершинки высотой до 5–8 м, разделенные глубокими седловинами. Дальше к западу отметки вершин гребня постепенно снижаются до 70 м и гребень распадается на отдельные холмы, сливаясь с бортом мульды, сложенной известняками сармата и мэотиса.

Южнее рифовой гряды рельеф понижается до 58–62 м по южной границе участка и постепенно переходит в делювиальную полого-наклонную равнину, простирающуюся до побережья Керченского пролива и приуроченную к Керченской синклинали. В строении делювиальной равнины принимает участие сложно построенная толща делювиальных суглинков, состав которых зависит от исходных коренных пород миоцена и плиоцена [4; 5].

В геоструктурном отношении участок расположен на северном крыле Керченской синклинали, сложенной породами мэотического яруса неогена, литологически представленными рифовыми ракушечными известняками, мергелями и глинами, перекрытыми маломощной толщей делювиальных суглинков современного-верхнечетвертичного возраста, почвенно-растительным слоем и техногенными грунтами, представленными отвалами вскрышных пород, особенно развитыми в районе бывших карьеров [4; 5].

Рифовая гряда относится к нижнему горизонту мэотического яруса неогена и сложена мембранипоровыми известняками, которые представляют собой отдельные эллипсоидальные, шаровидные и неправильной формы тела, состоящие из колоний *Membranipora*. Залегают такие рифы на глинах и конгломератах верхнего сармата. Мощность рифовых известняков достигает 20–30 м.

Выше мшанковых известняков залегают ракушечные известняки с прослоями мергелей и глин. Они представляют так называемый керченский известняк, широко известный строительный камень. Мощность среднего горизонта мэотиса достигает 40–50 м.

Верхний горизонт мэотиса залегают на среднем и сложен ракушечными известняками с прослоями песчанистых и известковистых глин. Мощность горизонта достигает 10–12 м. Максимальная вскрытая мощность мэотических отложений в восточной части Керченского полуострова достигает 114 м [6, с. 258-259; 7, с. 153-154].

Карьеры пильного известняка захватывают на севере рифовые известняки, а в средней и южной части – ракушечные известняки среднего и верхнего горизонтов мэотиса.

Каменоломня Булганакская-8

Каменоломня расположена у северо-западного угла восточного карьера, недалеко от дороги, ведущей к зданиям карьероуправления, в районе южного конца ул. Карьерной, и обозначена на карте 1972 г. знаком Ω.

Участок, на котором расположена выработка, находится в 20 м от западного края карьера и представляет собой прикарьерную технологическую площадку размером примерно 100×100 м. Верхний слой грунта снят и собран на этом же участке в отдельные кучи. На южной границе сохранились остатки массивного фундамента под карьерное оборудование, а по центру навалена куча бетонных блоков.

Каменоломня относится к концу XIX – началу XX в. В настоящее время она фрагментирована в результате обвалов. Разработка осуществлялась ручными пилами. Продуктивная толща интенсивного жёлтого цвета, по трещинам ожелезнённая.

Каменоломня мелкого залегания. Толщина кровли от поверхности составляет не более 3-х м. Из-за прогрева почвы воздух внутри спёртый, очень влажный и тёплый.

Каменоломня Булганакская-8а (северный фрагмент). Штатный вход в штольню засыпан. Современный вход в виде небольшого провала размером 1,0×0,6 м, идущего под козырёк разрушенной кровли. Вертикальный лаз на глубине около 0,5 м переходит в спуск по крутонаклонной осыпи, состоящей преимущественно из пылеватого грунта с небольшим количеством мелких глыб, который выводит в каменоломню.

Представляет собой фрагмент штольни с пересекающими её двумя небольшими выработками, три из которых являются короткими забоями. Общая длина сохранившейся части выработки составляет 50 м (Рис. 2, Рис. 3).

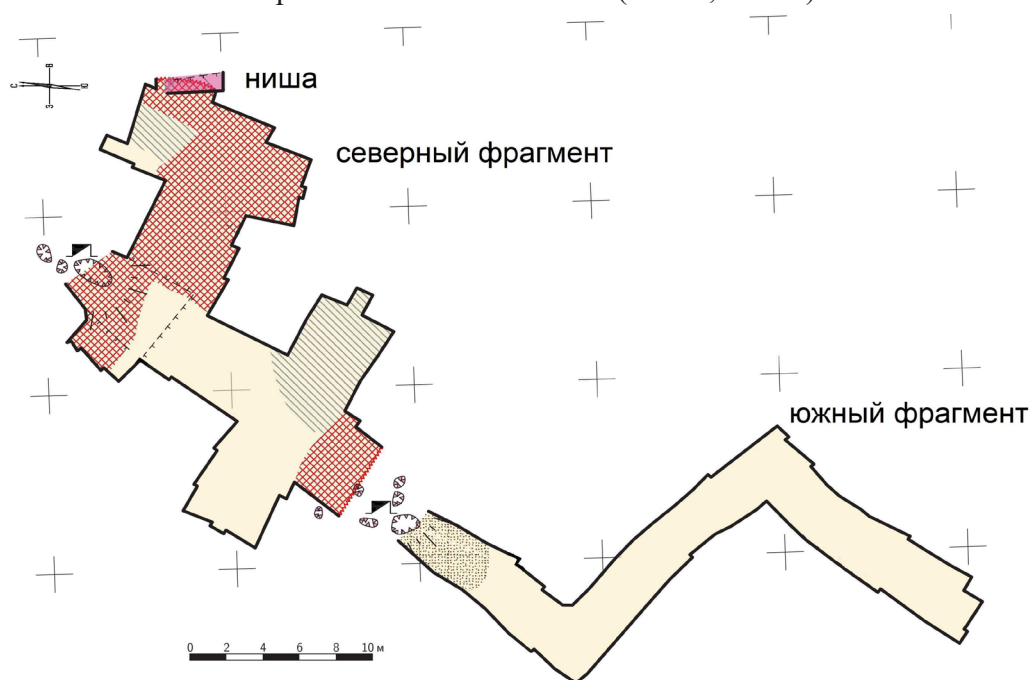


Рис. 2. План каменоломни Булганакская-8. Съёмка: Наумов А., Смирнов Д., 2025



*Рис. 3. Фрагмент каменоломни Булганакская-8а. Вид от входа на северо-восточные забоев.
Фото: Сохин М., 2025*

Кровля, оставшаяся после отрыва блоков, неровная, бугристая, без следов инструмента. Непосредственно возле хода кровля поднята выпилом квадратной формы, размером 4×4 м.

В привходовой части свод и стены покрыты налётом старой копоти, оставшейся от использования светильников открытого горения. В дальней части стены чистые. На дне много бута, который придвинут кучами к стенам или заполняет дно восточных забоев.

Высота от дна, покрытого слоем тырсы с бутом, находится в пределах 1,9–2,1 м. В узкой выемке северо-восточного забоя, не закиданной бутом, она составляет 2,6 м, что может представлять собой рабочую высоту забоев. Ширина лежит в пределах 4,0–4,5 м, и только на развилке северо-восточных забоев она составляет 4,7 м, что спровоцировало обрушение кровли в этом месте.

Юго-западное продолжение штольни обрушено и перекрыто конусом грунта с мелкими глыбами. Обрушения в штольне, с образованием провалов на поверхности, вероятно, связаны с её мелким залеганием и работой тяжёлой карьерной техники на этом участке. Остальные обрушения представлены породными коржами толщиной около 0,2 м, упавшими на всей площади северо-восточных забоев, и небольшими плитками известняка толщиной 0,1–0,15 м, отслоившимися от кровли на всей её площади.

Весьма любопытным является навал глыб на восточном контуре северо-восточных забоев, похожий на обрушение. В верхней части правой стены заваленного прохода видны широкие горизонтальные прорезы, оставленные электропилой. На левой стене видна сетка из вертикальных и горизонтальных прорезей, оставленных камнерезной машиной. Судя по оставшимся сколам камня, произошла врезка поздней штольни в старую полость. Проходка новой производилась со стороны карьера.

На поверхности в этом месте находится полузасыпанная ниша шириной 2,8 м, высотой 0,6 м и глубиной около 1 м, выработанная камнерезной машиной. Правая стена и дно ниши засыпаны. Вероятно, она являлась разведочной выработкой,

пройденной для определения границ подработанной в старину территории. Подобная ситуация наблюдается в Багеровском карьере, где при разработке южного борта карьера аналогичными разведочными выработками оконтурен участок старинной каменоломни Багерово-1.

На стенах сохранились выполненные углём рисунки и надписи периода разработки. В северо-восточном забое имеется надпись в несколько строк. Несмотря на достаточно хорошую сохранность текста, разобрать отдельные фразы и понять общий смысл не удалось. В юго-западном забое сохранились полустертые рисунки парусного корабля и православного креста, а также неразборчивые автографы, оканчивающиеся на твёрдый знак.

Полость посещается людьми, очевидно, детьми или подростками. В дальней части лежат относительно новые ПЭТ-бутылки, не старше нескольких лет.

Каменоломня Булганакская-8б (южный фрагмент). Вход первоначально представлял собой провал размером 0,2×0,2 м, расположенный на расстоянии около 5 м к юго-западу от концевого завала штольни северного фрагмента. После расчистки отверстие было расширено до размеров комфортного проникновения – 0,6×0,6 м. В разрезе у входа видно, что под тонким слоем гумуса залегает слой трещиноватого известняка, толщина которого в вертикальной части входного лаза составляет не более 0,2 м. Вниз спускается конус из грунта с примесью мелких глыб из разрушенной кровли.



*Рис. 4. Фрагмент каменоломни Булганакская-8б. Вид штольни после второго поворота, на забой.
Фото: Сохин М., 2025*

Выработка представляет собой необычно узкий зигзагообразный штрек с двумя поворотами под 90°, заканчивающийся забоем. Ширина галереи на всём протяжении составляет 3,0 м и только у забоя увеличивается до 3,3 м. Высота также постоянна и составляет 2,1 м. Протяжённость выработки 38 м (Рис. 2, Рис. 4).

Свод и стены повсеместно покрыты тёмным налётом. Стены везде неровные, в крупных запилах, разбитые вертикальными и горизонтальными трещинами, последние раскрытостью до 15 см. Дно на всём протяжении покрыто слоем рыхлого намытого грунта.



Рис. 5. Фрагмент каменоломни Булганакская-86. Надпись «1900 года ...». Фото: Сохин М., 2025

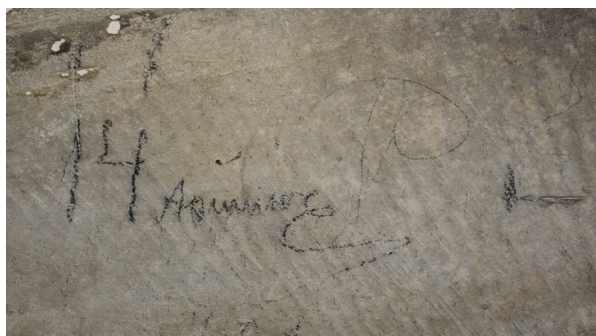


Рис. 6. Фрагмент каменоломни Булганакская-86. Надпись «14 аршин». Фото: Сохин М., 2025

Кровля привходового участка сильно трещиноватая, неровная, в вывалах периода разработки (обрушенные глыбы на дне отсутствуют). У первого поворота из кровли произошел вывал глыб по поверхности висячего крыла крутонаклонного сместителя разрывного тектонического нарушения.

После первого поворота кровля также неровная и сильно трещиноватая. На дне влажный грунт, сверху усыпанный многочисленными плитками известняка толщиной 2–3 см, отслоившимися от кровли. По трещинам проросли мелкие корни. По правой стене в кровле остался невыпиленный блок толщиной 0,45 м. В стенах запилы до 0,2–0,3 м глубиной.

После второго поворота кровля неровная, с корнями по трещинам. Стены в редких трещинах. На дне толстый слой сносимого рыхлого грунта, покрытого небольшими пластинками, отслоившимися от кровли, и мелким отшелушиванием в виде муки. Грунт влажный, покрытый трещинами усыхания. Сразу после поворота в верхней части стен на расстоянии 1 м друг от друга расположены две ниши для заведения деревянной крепи под кровлю (по диагонали). Ниши долблёные, диаметром 0,2–0,3 м и глубиной 0,4 и 0,7 м. Аналогичные ниши расположены во входном штреке и только с правой стороны. В правом углу забоя на стенах и своде следы сильной копоты, вероятно, от горевшего здесь костра.

Надписей и рисунков периода разработки очень много. Они слабо прочерчены углём и плохо видны на фоне тёмного налёта на стенах. В конце второго участка галереи слева на стене рисунок и надпись: «1900 года ...» (далее неразборчиво) (Рис. 5). Ниже на рисунке изображён идущий бородатый мужчина, обутый в постолы, закреплённые двумя перевязанными крест-накрест верёвками, и с киркой в левой руке.

Наибольшее количество старинных граффити сохранилось на третьем участке галереи. Здесь представлены подсчёты выработки камня, дружеские шаржи и автографы рабочих. Два раза встречается прозвище «Негрей» – вероятно, автограф Ф. Негреева². Начиная от забоя в сторону выхода проведена разметка стен в аршинах, с переходом с одной стены на другую. Всего отмерено 15 аршин, с подписью у каждой точки (например, «14 аршинъ» – Рис. 6).

² Анапский мещанин Фёдор Ильич Негреев в 1899 г. взял в исключительное пользование площадь под разработку каменоломни между Аджимушкаем и Булганакком. Камень оказался плохим, и разработка в 1900 г. была прекращена. В 1902 г. выставлена на торги и упоминается как каменоломня Негреева, Негрея или Негрия [ГАРК. Ф.455. Оп.1. Д.4976, Д.5898].

В забое прочерчены две поздние надписи: «Роженко Гриша³ 1948 г» и «Уч 3 го класса Ковальчук Вова 1948 г». Это свидетельствует о том, что, по крайней мере, ещё в это время каменоломня не была фрагментирована.

Бут в каком-либо виде отсутствует. Вероятно, он выносился из галереи в восточный забой северного фрагмента выработки.

Узкая зигзагообразная форма галереи и отсутствие бута (отходов производства), позволяют предположить, что выработка являлась разведочной штольной, пройденной из выработанной к тому времени каменоломни.

Расположение провального входа на расстоянии около 5 м от обрушенной штольни северного фрагмента и наличие ещё нескольких провалов на этом отрезке допускают существование сохранившихся боковых штреков обрушенного перекрёстка.



Рис. 7. Вид на правый борт долины р. Булганак с каменоломнями Булганакская-9 и Булганакская-10. Входы в каменоломни помечены стрелками. Фото: Сохин М., 2023

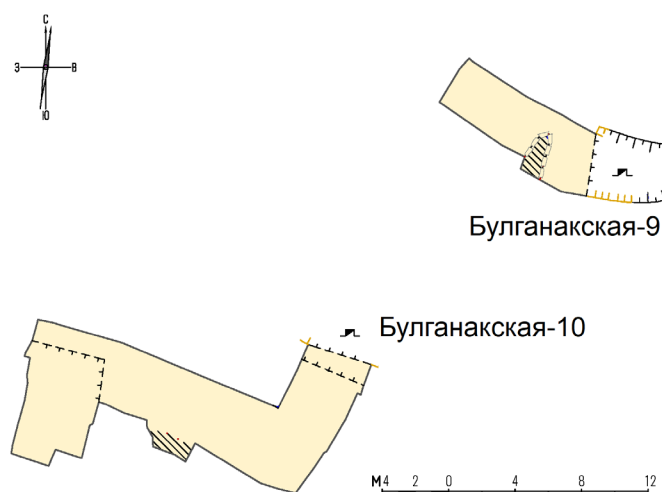


Рис. 8. Сводный план каменоломен Булганакская-9 и Булганакская-10. Съёмка: Короленко М., Новиков Н., 2025

³Вероятно, в имени «Гриша» пропущена буква.

Каменоломня Булганакская-9

Вход в выработку заложен в скальном выступе в основании задернованного склона долины реки Булганак (Рис. 7). Разработка велась пильным способом, при помощи ручного инструмента. Работы, по всей видимости, осуществлялись в конце XIX – начале XX в. Протяжённость каменоломни 10 м (Рис. 8). Средняя ширина 3 м, высота исходная 2,5 м (в забое). К выходу свод понижается из-за того, что пол приподнят наносами, высота входного проема 1,5 м, но над ним, на высоте 2,5 м от пола, выступает козырек, до 1 м длиной. Штольня в 6,5 м от забоя перегорожена позднейшей стенкой, сложенной из бута, не достигающей до кровли и с проходом справа. Свод ровный, без следов инструмента. Стены местами покрыты следами штукатурки с покраской. В правой стене примерно на $\frac{2}{3}$ длины штольни выработаны неглубокие ниши, использовавшиеся, по-видимому, как полки.

По воспоминаниям местных жителей, во время войны и некоторое время после неё в этой каменоломне проживала семья, у которой разбомбили дом в деревне.

Каменоломня Булганакская-10

Каменоломня расположена в 17 м к юго-юго-западу от каменоломни Булганакская-9 (Рис. 7).

Вход в выработку заложен в скальном обнажении, расположенном в долинообразном понижении в борту долины реки Булганак, ограниченном слева и справа скальными обнажениями. По-видимому, это старый полузасыпанный карьер, так как верхняя его сторона образована пилеными выступами, а нижняя высоким ровным обнажением, без следов инструмента, но, видимо, также искусственного происхождения. Именно в этом выступе находится вход в выработку.

Разработка велась пильным способом, при помощи ручного инструмента. Работы, по всей видимости, осуществлялись в конце XIX – начале XX в. Протяжённость каменоломни 24 м (Рис. 8). Она имеет зигзагообразную форму, делая два поворота на 90°. Обычная ширина выработки 4 м, высота 2,5 м. В левой стене выработан небольшой боковой забой. Дно в привходовой части приподнято наносами, высота входного проёма 1,7 м. Свод без следов инструмента. Стены в привходовой части закопчены и выщерблены, как после обстрела. Пещера довольно сильно замусорена, в забое была оборудована ныне заброшенная стоянка, с фанерой и коврами на стенах, поддонами на дне, подушками от мебели и другим подобным благоустройством.

Каменоломня Булганакская-11 (Кладбищенская)

Каменоломня расположена в южном борту западного карьера, на высоте около 5 м от его дна. С южной стороны карьера находится сельское кладбище, близость которого дала выработке современное название. Шахтное поле имеет прямоугольную форму. Ширина разработки по фронту 123 м, максимальное распространение вглубь массива – 93 м. Протяжённость каменоломни составляет 960 м (Рис. 9).

Работы в каменоломне, судя по надписям на стенах, осуществлялись в 1953 – 1954 гг. Разработка велась пильным способом, при помощи электропилы Рогозинского либо её аналога. Вероятно, для подъёма напиленного камня на поверхность под землёй были проложены рельсы. В одном из штреков сохранились углубления, расположенные на равном расстоянии друг от друга и напоминающие выемки под шпалы.

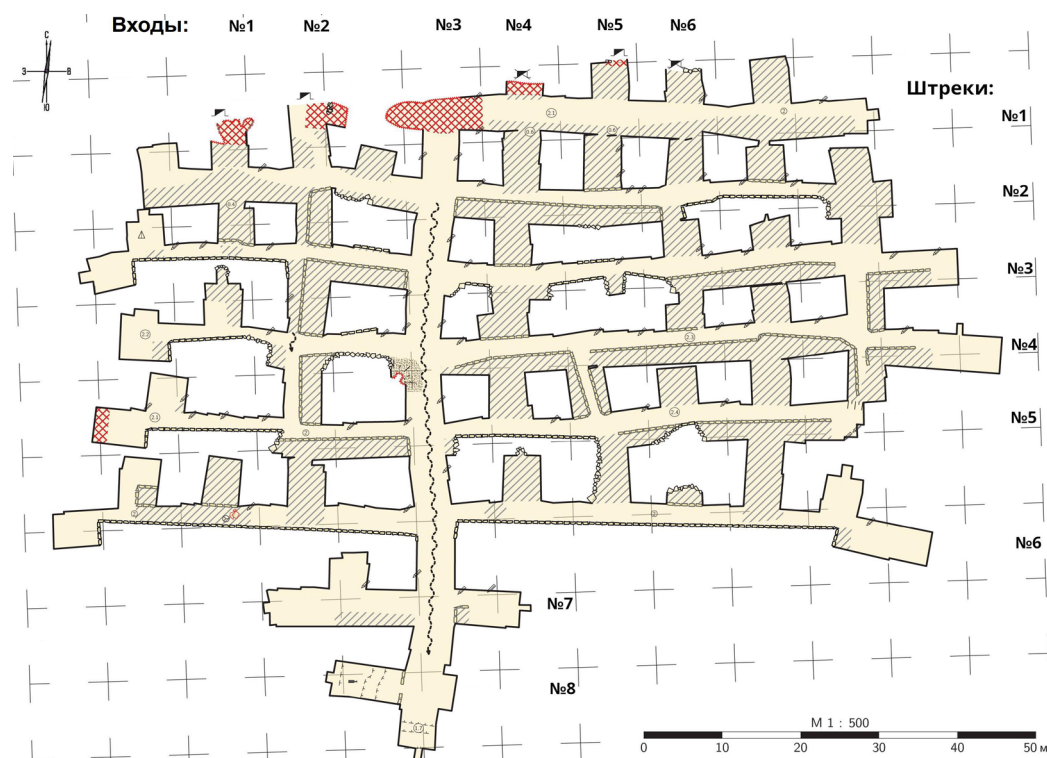


Рис. 9. План каменоломни Булганакская-11 (Кладбищенская). Съёмка: Наумов А., 2025

Предположительно, вывоз камня из штольни производился по наклонной подходной канаве, типичной для разработок того времени. Позже привходовая часть выработок была подрезана карьером и обрушена. В результате этого образовались пять новых входов, представленных лазами в глыбовых навалах разной степени проходимости.

В каменоломне применялась камерно-столбовая система разработки, в результате чего она имеет регулярную планировку и достаточно простую структуру. Проходка осуществлялась в двух направлениях: по падению пласта с севера на юг и по простиранию пласта с запада на восток. Выработки, пройденные по падению пластов, имеют уклон около $12\text{--}14^\circ$, что соответствует общему падению пластов в крыле складки. Выработки, пройденные по простиранию пласта, асимметричны (Рис. 11, Рис. 13). Высота по северной стенке штреков отличается от высоты по южной стенке на $0,4\text{--}0,6$ м. Вся каменоломня ограничена по периметру монолитом и соединение с другими выработками района невозможно.

С поверхности по падению пластов пройдена главная штольня, перпендикулярно которой в обе стороны отходят восемь параллельных штреков. Нижние из них представляют собой забойные камеры небольшой протяжённости. Целики между штреками рассечены дополнительными забоями, пройденными вверх по падению пласта. Они смещены относительно друг друга и не образуют ровных галерей. Некоторые из них имеют узкие пропилены-проходы в параллельный штрек, шириной около 1 м. Ближе к контуру выработки такие забои часто не имеют сквозного прохода и оставлены в виде глухих камер.

Все объёмы этих галерей заполнены бутом, состоящим из крупных глыб, тырсы и обрезков камня. Заполнение отработанного пространства происходило в два этапа. Первоначально его укладывали вдоль стен в виде ровных бутовых стенок. Оставшиеся проходы, шириной около 1,2 м, в дальнейшем также закидывали отходами производства, часто до кровли.

Размер оставленных междукамерных опорных целиков лежит в достаточно широких пределах от 5,5×5,5 м до 6,8×11,0 м. Ширина выработок колеблется от 4,5 до 5,2 м, в среднем составляя 4,7 м, а высота от 2,0 до 2,6 м, как правило, 2,2 м. Надо отметить, что замеры высоты ходов производились от верха засыпки дна выработки, состоящей из тырсы и мелкого бута, до кровли выработки. В некоторых местах толщина засыпки достигает 0,5 м.

Судя по оставшимся пропилам в кровле, блоки в большинстве своём выпиливались небольших размеров. Их величина составляла 0,6–0,8×1,5–1,8 м, что, вероятно, ограничивалось размерами шины электропилы. В отличие от других каменоломен региона, где в забоях первоначально выпиливали по одному центральному блоку (косяку), здесь выпиливали по два блока и поэтому центральные выемки от них достигали ширины 1,3–1,4 м. Очевидно, это было связано с удобством заведения электропилы для выпиливания боковых блоков. Отделение косяков от кровли осуществлялось отрывом по трещинам напластования или спиливанием. Часто оставшиеся неровности в кровле спиливали электропилой по окружности, диаметром близкой к ширине штрека.

В кровле повсеместно встречаются вбитые в шпуровые деревянные пробки для маркшейдерской съёмки. В некоторых местах сохранились фарфоровые изоляторы от электропроводки.

Используемый ныне вход (вход №2) снаружи частично перекрыт обрушенной треугольной глыбой размерами 1,0×2,7×0,7 м, отделившейся от массива по трещине напластования. Из-за этого входной проём приобрёл треугольную форму. Его ширина составляет 4,7 м, а высота не превышает 1,25 м (Рис. 10).



Рис. 10. Современный вход в каменоломню Булганакская-11. Фото: Сохин М., 2023



Рис. 11. Каменоломня Булганакская-11: штрек №2. Фото: Долотов Ю., 2023

Остальные входы представляют собой подрезанные и вскрытые карьером забойные камеры и проходы между штреками. Как и во всех других случаях, камеры завалены бутом почти до кровли, вдоль которой имеются узкие лазы на поверхность. Образовавшиеся входы частично обрушены, в результате чего навалы бута перекрыты породными коржами толщиной 0,3–0,4 м. Некоторые из них дополнительно прикрыты снаружи оползнем. Высота лазов составляет от 0,2 до 0,6 м.

Вход №3 являлся устьем центральной штольни и в настоящее время со стороны карьера отрезан мощным обвалом.

Центральная штольня представляет собой широкую и свободную от бута галерею. Её ширина по мере углубления постепенно возрастает с 4,5 до 5,2 м. Дно покрыто толстым слоем тырсы с небольшой примесью бута. От обрушенного центрального входа №3 в тырсе, покрывающей дно штольни, до скального основания промыто каньонообразное русло временного водотока шириной 0,8 м и глубиной 0,5 м. Ниже штрека №2 ширина промыва увеличивается до 1,3 м, а глубина до скального дна уменьшается до 0,4 м. Высота в штольне до слоя тырсы в этом месте составляет 2,1–2,2 м, в нижней части уменьшается до 2,0 м. С учётом заполнения, первоначальная высота галереи в верхней части составляла 2,7 м и в нижней 2,4 м. Обнажившаяся в промыве скала рассечена пропилами в виде сетки 0,2×0,2 м. Вероятно, насечка проводилась для удобного выравнивания скального основания ручным инструментом. С западной стороны у штрека №4 из небольшого отверстия в кровле у целика спускается глиняный конус, при этом видимых обрушений нет. Не исключено, что отверстие может являться замкнутой разведочной скважиной.

Штольня делит выработку на две неравные части – восточную и западную, которые несколько отличаются друг от друга.

Восточная часть. Ширина штреков здесь 4,5–4,8 м, а высота 2,2–2,4 м. К южным стенам повсеместно примыкает стенка из бута. Она или неровно накиданная в виде гряды, или ровная, из хорошо уложенных крупных глыб или обрезков камня и занимает от $\frac{1}{2}$ до $\frac{2}{3}$ ширины штрека. Проходы между штреками, как правило, забутованы под свод и отгорожены стенкой из бута. Только восточный спуск в штрек №5, несмотря на обилие бута, сложенного в стенки, широкий и чистый. Вероятно, он до конца разработок использовался как транспортная галерея.



Рис. 12. Свод каменоломни Булганакская-11, образованный поверхностью висячего крыла сместителя, по которому осуществлялся отрыв блоков. Фото: Сохин М., 2025



Рис. 13. Каменоломня Булганакская-11: расчищенный забой восточного штрека №6. Фото: Сохин М., 2025

На северо-восточном фланге выработки на большой площади свод образован поверхностью висячего крыла сместителя, по которому осуществлялся отрыв блоков (Рис. 12). Сдвиг произошел параллельно напластованию, очевидно, по литогенетической трещине, с образованием зеркала скольжения. Плоскость смещения покрыта глиной трения с заметной концентрацией глинистого вещества зеленовато-серого цвета с пятнами ожелезнения и бороздками, процарапанными одним крылом разрыва по другому. Площадь кровли, на которой обнажается крыло сместителя,

весьма обширна и занимает около $\frac{1}{3}$ общей площади восточных штреков. Появляясь в восточной части штрека №1, в штреках №3, №4 и №5, оно занимает до половины их длины, но в штреке №6 уже отсутствует.

Добывался известняк жёлто-коричневого цвета, интенсивность окраски которого снизу вверх усиливается. Видимых трещин мало, но их количество в восточном направлении увеличивается. В забое штрека №1 наблюдаются вертикальные и крутонаклонные трещины раскрытием до 1 см, количество которых к южным забоям значительно возрастает. Из-за этого в бутовых стенках по направлению к контуру выработки постепенно увеличивается количество обрезков пиленного камня и бракованных блоков.

Слой тырсы на дне незначительный или отсутствует вовсе. В штреке №2 сохранились вырубленные в монолите выемки под шпалы узкоколейки.

Северные забои закиданы бутом, южные чистые. Забой штрека №4, вероятно, использовался как подсобное помещение. К южной стене штрека примыкает ровная бутовая стенка, сложенная в основном из обрезков пиленного камня. Дно от штольни до конца забоя расчищено полностью. В стены вбиты четырёхгранные гвозди, стены исписаны таблицами выработки.

Забои штреков №5 и №6, вероятно, последние, где добывали камень. Они абсолютно чистые: дно покрыто тонким слоем тырсы, а бут в каком-либо складированном виде отсутствует (Рис. 13). Проходы к забоям расчищены. В штреке №5 в проходе сохранился сложенный штабель из бракованных блоков, подготовленных к подъёму.

Западная часть. Ширина штреков здесь 4,7–4,8 м, высота 2,0–2,5 м. Штрек №1 частично срезан карьером и полностью обрушен. Небольшие его фрагменты, заваленные глыбами, сохранились около входов №2 и №3.

Вдоль штреков по южной стене складировался бут. Как правило, в начале штреков он навален вдоль стен, а ближе к забоям уложен в неровные стенки, которые занимают $\frac{2}{3}$ ширины прохода и состоят преимущественно из крупных глыб и обрезков камня. Ширина оставленных проходов варьирует в широких пределах от 1,3 м до 2,3 м. В местах, где бутовые стенки выложены с двух сторон, проход сужается до 1 м. В начале штреков дно расчищено до тырсы, далее завалено отдельными глыбами или слоем бута до 0,5 м высотой. Конечные забои чистые, торцевые части выстроенных в них бутовых стенок ровные, сложенные из крупных глыб. Складывается впечатление, что навалы бута в проходах образовались при вторичной добыче некондиционных блоков местным населением уже после закрытия каменоломни.

Дополнительные забои между штреками здесь большей частью не прорезаны насквозь и представлены в виде глухих камер. В отличие от восточных штреков, часть из них осталась свободной и не завалена отходами производства. Однако один ряд, идущий параллельно штольне, прорезан по всему контуру и образует сквозную галерею. Первоначально она была сужена с боков стенками из бута, в дальнейшем оставшийся проход также был почти полностью закидан отходами производства.

Обводнённость каменоломни низкая. Луж и других открытых скоплений воды на почве, а также конденсата на своде не встречено. Отсутствуют даже водобойные ямки на дне, широко распространённые в каменоломнях региона. В центральной и западной части выработки сохранились русла временных водотоков, а на её западном и южном контуре имеются следы локальных подтоплений, происходящих в период продолжительных ливневых дождей или интенсивного снеготаяния.

Как упоминалось выше, на всём протяжении центральной штольни в её дне промыто русло временного водотока. Часть штольни, от штреков №7 и ниже, имеет следы подтопления. В углу восточного штрека №7 следы стояния паводковых вод расположены на высоте 1,0 м, а в противоположном, западном – на высоте 2,0 м. Дно до конца штольни покрыто толстым слоем мелкодисперсной осаждённой глины, разбитой на блоки трещинами усыхания, глубиной 0,3–0,4 м. Исходя из первоначальной высоты галереи и современной высоты в забое, равной 1,2 м, можно заключить, что толщина донных отложений (сноса) тут составляет не менее 1,2 м.

Толщина блоков глины и их плотность позволили употреблять их в местном «строительстве». Так, штрек №8 частично перегорожен выстроенной из этих блоков стенкой. Судя по бытовому мусору на дне, забой, вероятно, использовался как временная стоянка во время игр местных подростков.

На западном контуре выработки подтапливались все конечные забои штреков. Вода поступала из входа №2 по сквозному проходу между штреками и проходила под навалами бута. На не закиданном буте участке между штреками №3 и №4 видно, что дно галереи прорезано руслом временного водотока шириной 0,3–0,5 м и глубиной 0,3 м. Частично затапливая верхние забои, основная масса воды накапливалась в забое штрека №6. По мере стекания воды вниз уровень подтопления в забоях увеличивался. На стенах забоев в штреках 2–5 сохранились следы стояния паводковых вод, высота которых возрастает от 0,8 м до 1,5 м. Забой штрека №6 затапливался полностью.

Забой штрека №7, расположенный ниже, но не имеющий связи с водотоком из входа №2 заполнялся из другого источника. При общей высоте галереи 2,5 м он затапливался только на 2,0 м.

Дно на всех площадях подтопления также покрыто слоем осаждённой глины, разбитой на блоки трещинами усыхания.

Обрушения в каменоломне встречаются в привходовой зоне и связаны с подрезкой выработки карьером. Внутри полости обрушения незначительны и представлены локальными вывалами глыб из кровли в западных забоях №2, №5 и №6.

Рисунки и надписи встречаются достаточно редко. Среди них рабочие надписи, таблицы выработки и даты периода разработки – 1953 и 1954 гг. Маркшейдерские надписи имеются в средней части штольни: «Главный уклон», и в восточной части штрека №1: «Просмотрено <...> резка 24 / V 54 года». В восточной части штрека №5 на стене шутивая надпись: «Самый страшный зверь для шахтера это деревянный метр желтой окраски»⁴, а в западной части штрека №6 сохранилось информационное сообщение: «Сегодня в Булганаке кинокартина "Бродяга" в двух сериях». Не смотря на хорошую сохранность, часть надписей невозможно прочитать из-за их безграмотного написания.

Находки артефактов немногочисленны. Из них следует отметить лишь цепь от электрической пилы Рогозинского, найденную в западном штреке 6 под навалом бута.

Фауна каменоломни очень бедная. Это одна из немногих каменоломен региона, в которой не живут лисы. Следов постоянного обитания летучих мышей не обнаружено. Только в восточном забое штрека 6 на дне отмечены следы гуано, расположенного небольшими пятнами под неровностями в кровле.

⁴ Пунктуация соблюдена.

Каменоломня Булганакская-12

Расположена в северном борту западного карьера. На карте 1957 г. (рекогносцировка 1955 г.) масштаба 1:25000 в нескольких десятках метров севернее этого места, на территории карьероуправления, показан знак входа в каменоломню. На карте 1986 г. здесь показан знак входа Ω с надписью «пещера».

Современный вход находится в стене карьера на высоте около 9 м от его подошвы. Нижняя часть стены закрыта отвалом и осыпью, сохранившийся вертикальный участок под входом составляет около 4 м.

Выработка послевоенного времени, разработка осуществлялась механическим способом при помощи электропилы Рогозинского, либо её аналога. Протяжённость каменоломни 150 м.

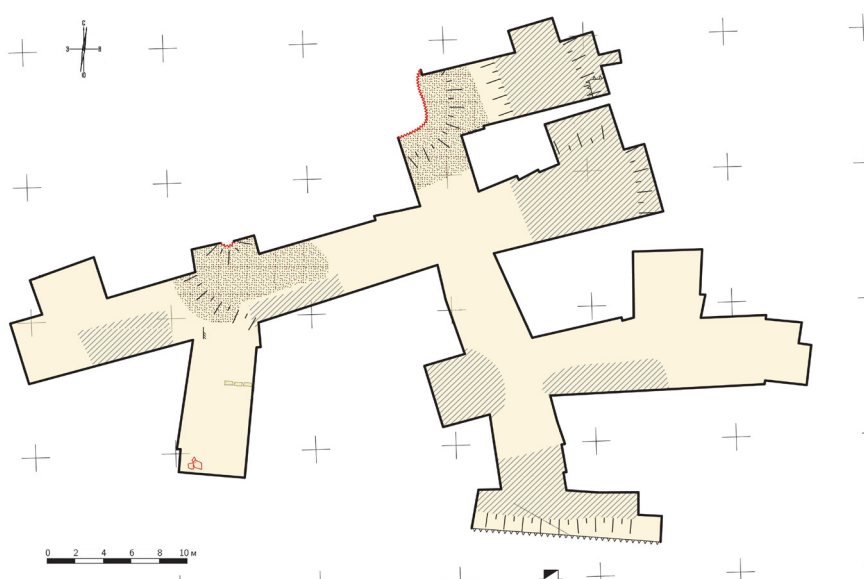


Рис. 14. План каменоломни Булганакская-12. Съёмка: Наумов А., 2025



Рис. 15. Вход в каменоломню Булганакская-12. Фото: Сохин М., 2025



Рис. 16. Центральный штрек каменоломни Булганакская-12. Фото: Сохин М., 2025.

Каменоломня состоит из центрального штрека (Рис. 16) и оперяющих его выработок, многие из которых незначительны по протяженности. Выработка вскрыта карьером со стороны нижнего призабойного штрека, расположенного параллельно стенке карьера. В результате этого центральный штрек оказался направленным вверх по восстанию пластов от современного входа. Ширина штреков находится в пределах 4,4–4,6 м, максимальная – 4,8 м. Высота центрального штрека 2,9–3,0 м, боковых – 2,4–2,7 м.

Вход в виде широкого проёма, шириной около 13,5 м и высотой более 3,5 м, из которого идёт непосредственно центральный штрек. Отделение плах (косяков) от кровли осуществлялось, как правило, отрывом, реже – при помощи электропилы. На большей площади свод относительно ровный, слабо бугристый, без подпилов. Значительные неровности и выступающие сколы опиливались. Часто выравнивание кровли осуществлялось электропилой по окружности, равной ширине штрека. Дно на большей части площади ровное, покрытое слоем мелкого бута с большим количеством тырсы и раскиданными сверху редкими глыбами. Бута относительно немного. Навалы крупных и средних глыб с большим содержанием тырсы придвинуты к стенам штреков или заполняют всю площадь отработанных призабойных камер. В северо-восточных камерах высота заполнения достигает 1,5–1,7 м.

Проход со стороны карьера перевален кучей тырсы с примесью бута высотой 0,7 м. Из-за входа большого сечения и его южной экспозиции, свод до конца центрального штрека и стены у первой развилки покрыты ламповой растительностью.

Северная часть центрального штрека перекрыта глиняным конусом, за которым просматривается глыбовый завал. Справа под завалом виден угол стены, которая продолжается в северном направлении. Видимо, обрушение произошло на пересечении штреков, а большой объём грунта свидетельствует о выходе провала на дневную поверхность. Не исключено, что продолжение одного из штреков прослеживается в соседнем северном забое западного штрека. Здесь в верхней части центрального выпила образовалась сбойка с замытой или обрушенной полостью. Из этого отверстия активно поступает грунт, который образует глиняный конус. К западу за пределами конуса дно штрека и забоев чистое, с редкими глыбами. От первого ко второму конусу высота наносов постепенно возрастает, а высота прохода уменьшается до 1,2 м.

К югу от второго конуса расположена небольшая призабойная камера, пройденная вниз по падению пластов. Она отгорожена от основного штрека стенкой, сложенной из бута, перекрывающей проход до половины его ширины. В забой ведёт пологий спуск, с перепадом высоты около 0,5 м. На уровне сложенной стенки, на дне из бута выложен порожек для защиты от сползания глины из конуса. В период ливневых дождей или активного снеготаяния выгороженное помещение затапливалось паводковыми водами, высота стояния которых составляла 0,3 м. До высоты 15 см дно заполнено осадочной глиной, покрытой сеткой трещин усыхания. Не совсем понятно, кто и зачем оборудовал стоянку в единственном затапливаемом забое во всей выработке.

От второго конуса и далее до конца штрека из трещин в кровле проросли многочисленные корни деревьев, что может указывать и на близость поверхности.

Добыча камня в каменоломне относится к 1950-м гг. Помимо разработки электроинструментом, на это указывают многочисленные технические надписи, сохранившиеся на стенах: «25/III-53 г. Ельников», «Работай без брака! Ковалев», автограф горного инженера того времени – «Жучен(ков)» и несколько надписей, относящихся, вероятно, к приёмке отдельных участков выработки инженером по технике безопасности: «Принят 28/II». Так как при добыче пользовались электрическим освещением, стены и своды штреков сохранились белые, без копоти.

В отличие от остальной каменоломни, часть штрека, примыкающая к первому конусу, разрабатывалась ручной пилой. Стены покрыты серым налётом с примесью копоти, характерным для приустьевых участков штолен, при разработке которых длительное время применялись источники освещения с открытым пламенем. По внешнему виду она более старая, вероятно, 1930-х гг. На это указывает и дата, оставленная посетителем в 1946 г. на уже закопчённой стене, когда послевоенные разработки ещё не начались. Большое количество более поздних надписей, частично перекрытых конусом, говорит о близком расположении первоначального входа и длительном пребывании выработки в свободном доступе.

Вероятно, обвал отрезал верхнюю, наиболее раннюю часть каменоломни. На карте 1957 г. указана характеристика полости⁵: высота 3,5 м и протяжённость 50 м. В настоящее время длина центрального штрека (штольни) составляет 35 м. Большая глубина залегания выработки и незначительный угол падения пластов позволяют допустить, что до своего исходного устья штольня продолжалась ещё не менее, чем на 15 м.

Ниша в борту восточного карьера

В восточной стене карьера, на глубине около 5 м от его бровки, расположена ниша шириной 2,5 м, высотой 2 м и глубиной 1,5 м. Форма ее очень правильная, но стены выветрелые, без следов инструмента. Ниша расположена в уступе высотой 4 м, на 2 м выше нижележащей полки. Возможно, это остаток скрытой карьером подземной каменоломни. Но не исключено, что это разведочная выработка или что-то иное.

⁵ На карты каменоломни наносятся как подземные укрытия. Для них даётся характеристика в виде дроби, где в числителе – величина среднего диаметра поперечного сечения входа, в знаменателе – длина укрытия в метрах. На практике, в числителе указывалась высота входа, а в знаменателе – глубина выработки от линии входов до забоев.



Рис. 17. Ниша в восточном борту карьера. Фото: Сохин М., 2023

Заключение

В результате спелестологических исследований на правобережье реки Булганак получены новые данные, позволившие по-новому взглянуть на историю разработки Булганакского участка. После изучения выработок на левом берегу реки создалось впечатление, что южная линия каменоломен была полностью выработана в дореволюционный период, а северная линия разрабатывалась исключительно в советское время. К 1930-м годам уже были исчерпаны запасы качественного камня на южной линии, и началась разработка менее прочного камня на северной. Открытие дореволюционной каменоломни Булганакская-8 на северной линии позволяет сделать вывод, что уже в конце XIX – начале XX в. проводились попытки освоить всю территорию Булганакского месторождения. Вероятно, подобные разведочные выработки существовали на северной линии и на левом берегу, но сейчас их выделить невозможно среди многочисленных обрушений в выработках советского времени.

Выявление двух несомненно разведочных выработок разного возраста в системе каменоломни Булганакская-8 позволило получить морфологические данные, благодаря которым теперь с большой долей уверенности можно определить назначение ряда небольших керченских выработок, функция которых была спорной.

Хорошим примером выработки 1950-х гг., пройденной при помощи электрического инструмента, является каменоломня Булганакская-11, расположенная на южной линии каменоломен. Характерной особенностью этой разработки является конфигурация дополнительных забоев между штреками, которые не прорезаны насквозь по всему контуру, а оставлены в виде узких проходов или глухих камер. Это позволит в дальнейшем уверенно выделить участки 1950-х гг. в составе разновременных каменоломен левобережья реки Булганак и других выработок региона.

Булганакский участок сохраняет значительный потенциал для исследований. В дополнение к уже изученным пяти каменоломням, высока вероятность обнаружения новых неизвестных выработок.

Библиографический список

1. Грек И.О. Реестр каменоломен Керченского полуострова. Исследование каменоломен экспедициями клуба «Поиск» // Военно-исторические чтения. Вып. 4. Неизвестное становится известным. Симферополь: Бизнес-Информ, 2017. С. 85–96.
2. Маньковский М.В., Попов И.А., Шепелева С.В., и др. Отчет о результатах работ: «Инвентаризации земель, нарушенных при проведении работ, связанных с эксплуатацией месторождений твердых полезных ископаемых Республики Крым». – Симферополь: ООО «АЭКО», 2020. – 2035 с. // ФГБУ «Росгеолфонд». Инв. №541759.
3. Благоволин Н.С. Геоморфология Керченско-Таманской области. – М.: АН СССР, 1962. – 191 с.
4. Самулева В. ., Балакина А.А. Геологическая карта СССР масштаба 1:200 000, серия Крымская Б-37-ХІХ, ХХУ. Объяснительная записка. Киев, 1973. 142 с.
5. Сохин М.Ю. Анализ распространения подземных горных выработок Керченского полуострова на основании геоструктурных факторов // Вестник Краснодарского регионального отделения Русского географического общества. Вып. 11. – Краснодар: Платонов, 2021. – С. 394–418.
6. Геология СССР. Т. VIII. Крым. Часть 1. Геологическое описание. / Муратов М. В. и др. – М.: Недра, 1969. – 576 с.
7. Геология СССР. Т. VIII. Крым. Полезные ископаемые. / Муратов М. В. и др. – М.: Недра, 1974. – 208 с.

Для цитирования:

Сохин М.Ю., Долотов Ю.А., Смирнов Д.А. Подземные выработки правобережья реки Булганак у села Бондаренково в Крыму // Вестник Пермского федерального исследовательского центра. – 2026. – № 2. – С. 29–49. <https://doi.org/10.7242/2658-705X/2026.2.3>

Сведения об авторах:

Сохин Михаил Юрьевич, президент Русского общества спелестологических исследований, 129128, г. Москва, проезд Кадомцева, д. 5, корп. 2, кв. 140; e-mail: sokhinm@yandex.ru, ORCID: 0009-0008-8180-6001

Долотов Юрий Аркадьевич, вице-президент Русского общества спелестологических исследований; e-mail: dolotov@yandex.ru, ORCID: 0009-0009-5825-0014

Смирнов Даниил Александрович, член Русского общества спелестологических исследований; e-mail: r5ca@yandex.ru, ORCID: 0009-0003-2629-5323

UNDERGROUND MININGS ON THE RIGHT BANK OF THE BULGANAK RIVER NEAR THE VILLAGE OF BONDARENKOVO IN CRIMEA

Sokhin M. Yu., Dolotov Yu. A., Smirnov D.A.

Russian Society of Speleological Research, Moscow

The article describes the quarries located in the western part of Bondarenkovo village (the Republic of Crimea, Leninsky District), within the Bulganak limestone deposit. Development of the stone here was first carried out by adits, and later by open-pit quarrying. Underground mining took place in three periods: from the late 19th century to the 1917 Revolution; from the 1930s to the beginning of the Great Patriotic War in 1941; and after the war until the mid-1950s. First the miners worked with hand tools but after the war they started using electric

equipment. Five quarries of different lengths are known. Bulganakskaya-8 is a quarry dating to the late 19th–early 20th centuries; two accessible sections, separated with a collapse, measure 50 and 38 meters in length. Bulganakskaya-9 and Bulganakskaya-10 are two small pre-revolutionary adits on the slope of the Bulganak valley, measuring 10 and 24 meters. Bulganakskaya-11 is a quarry dating to the early 1950s, with a length of 960 meters. Bulganakskaya-12 is a fragment of a mid-20th-century mine working, being 150 meters long. The probability of discovering new, previously unknown workings is quite high.

Keywords: *quarries, adits, Bondarenkovo, Bulganak, Kerch, Kerch Peninsula*

*Поступила в редакцию: 04.03.2026
Принята к публикации: 11.06.2026*

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ СИСТЕМА ДЛЯ ТЕЛЕМЕТРИИ И ОБРАБОТКИ ДАННЫХ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ БЫСТРОПРОТЕКАЮЩИХ ПРОЦЕССОВ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ВОЗДУШНЫХ УДАРНЫХ ВОЛН

Говорухин Ю.М., ФГКУ «Национальный горноспасательный центр», Новокузнецк

Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова РАН, Москва

Николаев А.В., ФГКУ «Национальный горноспасательный центр», Новокузнецк

Сенкус Вал. В., ФГКУ «Национальный горноспасательный центр», Новокузнецк

Петров С.А., ФГКУ «Национальный горноспасательный центр», Новокузнецк

Лукашов О.Ю., ООО «ШАХТЭКСПЕРТ-Системы», г. Кемерово

Кубрин С.С., *Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова РАН, Москва*

Выполнены работы по созданию экспериментальной системы для телеметрии и обработки данных распространения воздушной ударной волны при физическом моделировании. Предложены составляющие элементы такой системы: физический и технический компоненты, методическая основа. Для каждой из указанных составляющих приведены решения по их реализации (датчики и их размещение, компрессор, микроконтроллер, программное обеспечение и т.п.). Разработан экспериментальный макет-стенд пневматической трубы для апробирования и обоснования работоспособности системы телеметрии и обработки данных. Установка стенда выполнена на жёстко закреплённых лабораторных столах со столешницей из нержавеющей стали с использованием струбцин для фиксирования элементов трубы. Это позволило уменьшить влияние колебаний конструкции на показания датчиков при распространении возмущений. С целью минимизации влияния статического напряжения на поток выдаваемых данных с датчиков (помехи), выполнено заземление трубы и столешниц лабораторных столов. Проведена серия экспериментов распространения волны сжатия по прямолинейному участку трубы и на нём же с установленной имитацией взрывоустойчивой перемычки. Полученные данные сравнены с результатами численного моделирования, выполненного с использованием пакета OpenFOAM. Приведены предложения по совершенствованию экспериментального стенда (физический компонент системы). Разработана конструктивная схема пневматической установки для проведения исследований ударно-волновых процессов. Обозначено направление дальнейших работ и исследований.

Ключевые слова: *взрывы, воздушная ударная волна, волна сжатия, экспериментальная установка, пневматическая труба, инженерные сооружения, горные выработки, угольная шахта*

Введение

Аварии в угольных шахтах, связанные с пожарами и взрывами пылегазовоздушных смесей, являются наиболее сложными, сопровождаются тяжкими последствиями и часто имеют высокую вероятность рецидивов, в том числе при ведении горноспасательных работ. Для минимизации последствий таких аварий используются специальные инженерные сооружения для локализации воздушных ударных волн (далее – ВУВ) при возможных взрывах [1-3]. Изучение физических процессов, сопутствующих распространению ВУВ, для последующего совершенствования

защитных сооружений требует проведения экспериментальных исследований [4-6]. Ранее в отечественной практике для этой цели применяли специализированные экспериментальные полигоны [7; 8]. Однако применение испытательных полигонов (шахт) для полномасштабных натурных исследований процессов взрывов и распространения их поражающих факторов по горным выработкам сопряжено с большими затратами на их строительство и эксплуатацию.

Определённый спектр задач по изучению процессов распространения взрывных и ударных волн по воздуховодам, в том числе в условиях изменения их направления и геометрических параметров, взаимодействия волн с преградами, а также некоторый ряд физико-химических задач возможно решить с использованием физических моделей меньшего масштаба (пневматические и детонационные трубы) [9; 10]. Развитие аддитивных технологических процессов, предоставляющих возможность изготавливать физические объекты из полимерных материалов на основе цифровых STL моделей, позволяет вывести эффективность применения стендов на более качественный уровень. Это связано с тем, что появилась возможность быстрого прототипирования разрабатываемых инженерных сооружений и проверки их эффективности на физических установках. Если полученных данных недостаточно для полного представления об эффективности работы модели сооружения, целесообразно выполнять математическое моделирование на вычислительном кластере (суперкомпьютере), при этом настройка и верификация подобной модели может вестись на основе полученных результатов физического эксперимента.

В данной статье рассматривается создание системы телеметрии и обработки данных быстропротекающих процессов, а также экспериментального стенда с использованием пневматического принципа генерации волн сжатия (ВУВ). Стенд создает основу для натурных измерений, изучения особенностей распространения волн, их отражения и взаимодействия с преградами, в том числе, в условиях различной геометрии каналов.

Разработка экспериментальной системы телеметрии и обработки полученных данных

Выполнена работа по конструированию системы сбора и обработки экспериментальных данных, необходимой для создания испытательного стенда на основе пневматического принципа генерации ВУВ, интегрирующей физические и технические компоненты, а также предложена методическая основа проведения экспериментов. Инструментальная база системы (технический компонент) включает элементы:

- Датчики измерения избыточного давления газа НК3022. Их технические характеристики приведены в таблице 1.

- Воздушный компрессор для создания избыточного давления в камере высокого давления (далее – КВД), отделённой изолирующей заслонкой [11-13]. Возможно использование автомобильного компрессора с индикацией давления через аналоговый или цифровой манометр.

- Плата микроконтроллера Arduino Due на базе процессора Atmel SAM3X8E ARM Cortex-M3 (32-битное ядро ARM). Данный микроконтроллер обеспечивает приём электрических сигналов, эмитируемых датчиками измерения давления, и синхронизацию их показаний. Технические характеристики Arduino Due приведены

в таблице 2. Питание Arduino Due обеспечивается через USB-кабель или с помощью внешнего блока питания.

- Персональный компьютер под управлением системы GNU/Linux для целей прослушивания СОМ-порта, регистрации и записи в csv файлы поступающих данных с датчиков контроля избыточного давления.

Таблица 1

Технические характеристики датчиков НК3022

№ п/п	Наименование параметра	Ед. изм.	Значение
1	Рабочее напряжение	В	5,0
2	Выходное напряжение	В	0,5-4,5
3	Материал датчика	-	Сплав углеродистой стали
4	Диапазон рабочего давления	МПа	0,0-0,5 и 0,0-1,2

Для апробирования и обоснования работоспособности технического компонента системы разработан экспериментальный макет-стенд пневматической трубы, общий вид которого приведён на рисунке 1. Указанный стенд является физическим компонентом системы. При его разработке использованы три трубы из полипропилена общей длиной 5,6 м. Диаметр трубы (внешний/внутренний) составляет 110/100 мм. На трубе смонтированы датчики контроля измеряемой величины избыточного давления в количестве 10 шт. (Рис. 2).

Таблица 2

Технические характеристики микроконтроллера Arduino Due

№ п/п	Наименование параметра	Ед. изм.	Значение
1	Рабочее напряжение	В	3,3
2	Входное напряжение (рекомендуемое)	В	7,0-12,0
3	Входное напряжение (предельное)	В	6,0-20,0
4	Цифровые входы/выходы	шт.	54 (12 с поддержкой ШИМ)
5	Аналоговые входы	шт.	12
6	Аналоговые выходы	шт.	2 (ЦАП)
7	Флеш-память	Кб	512
8	ОЗУ	Кб	96 Кб (64 Кб и 32 Кб)
9	Тактовая частота	МГц	84

Примечание. ШИМ – широтно-импульсная модуляция; ЦАП – цифро-аналоговый преобразователь; ОЗУ – оперативное запоминающее устройство

Стенд установлен на жёстко закреплённых лабораторных столах со столешницей из нержавеющей стали. Для крепления элементов трубы использованы струбины. Это позволило уменьшить влияние колебаний конструкции на показания датчиков при распространении возмущений. С целью минимизации влияния статического

напряжения на поток выдаваемых данных с датчиков (помехи) выполнено заземление трубы и столешниц лабораторных столов (Рис. 3).

Для создания избыточного давления в КВД (1 на рисунке 2) предложено использование тонкостенных камер, изготовленных из латекса, давление разрыва которых варьируется в диапазоне от 25 до 33 кПа (установлено по серии опытов), в зависимости от качества материала. Давление, при котором происходит разрушение камеры, определяется с использованием данных датчика Д0, находящегося в непосредственной близости от КВД.

В качестве реализации методической основы выполнена работа по обоснованию методов и подходов для получения и обработки данных с датчиков измерения давления, по результатам которой разработано специализированное программное обеспечение. Для функционирования микроконтроллера Arduino Due разработана встроенная программа на языке Arduino C. Учтены ограничения по аппаратной скорости приёма, обработки и передачи данных с целью повышения производительности работы системы. Связь с компьютером обеспечена через COM-порт. Также разработан пакет программного обеспечения для прослушивания поступающих сигналов из порта, регистрации и записи в csv-файлы входящих данных с датчиков контроля избыточного давления. Для этой цели использованы язык C++ и набор библиотек Qt.

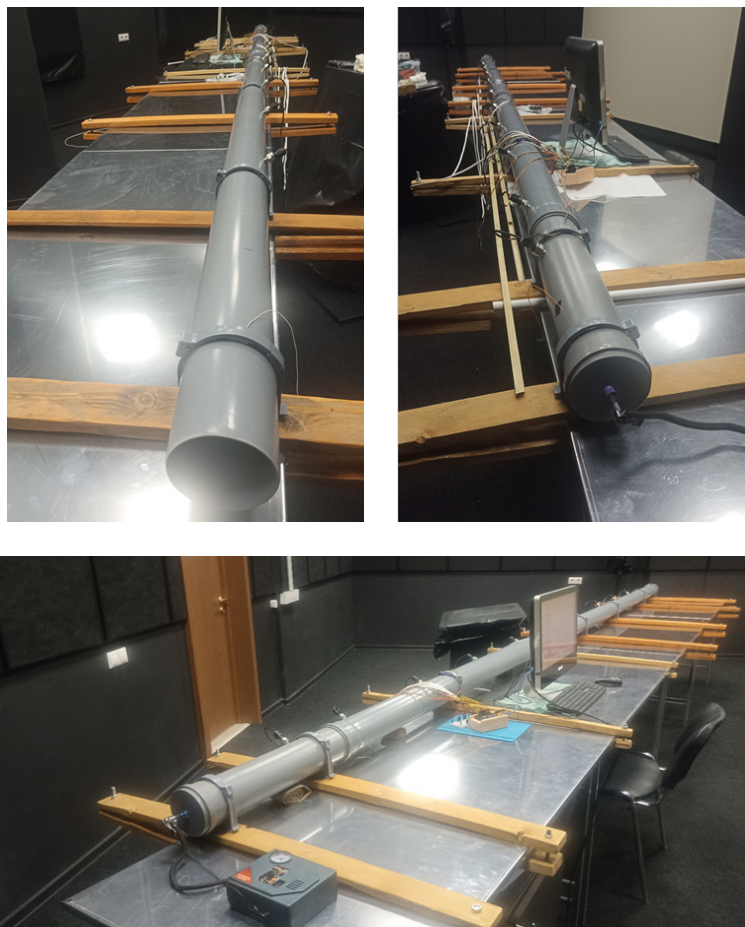


Рис. 1. Общий вид макета-стенда пневматической трубы

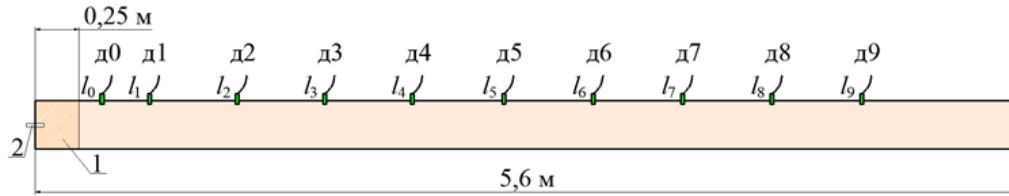


Рис. 2. Схема макета-стенда пневматической трубы: 1 – КВД; 2 – ниппель для подключения компрессора; $\partial 0 \dots \partial 9$ – датчики измерения величины избыточного давления; $l_0 \dots l_9$ – расстояние установки соответствующего датчика от начала трубы (принято, что $l_0 = 0,38$ м, $l_1 = 0,65$ м, далее $l_n = l_{n-1} + 0,5$ м)

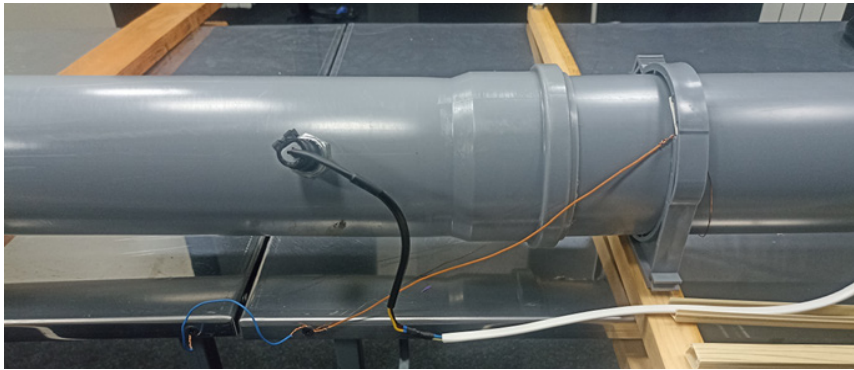


Рис. 3. Заземление столешниц и стенда

Объединение элементов технического и физического компонентов с использованием разработанной методической основы в единую систему обеспечило возможность получения сигналов с датчиков через интервалы времени, не превышающие 77 мкс.

Тестирование работоспособности разработанной системы

С целью оценки эффективности применения предложенной системы проведена серия экспериментов распространения волны сжатия на прямолинейном участке трубы, а также с установленной в нём имитацией взрывоустойчивой перемычки. Полученные данные сравнены с результатами численного моделирования, выполненного с использованием пакета OpenFOAM (The OpenFOAM Foundation Ltd.) [14; 15]. Создание и настройка имитационной модели стенда проведены с использованием геометрических и аэрогазодинамических параметров объекта-оригинала [16; 17]. При расчётах использована следующая система трёхмерных осреднённых уравнений для сжимаемого газа [18]:

$$\frac{\partial \bar{p}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\bar{\rho} \tilde{u}_i) = 0, \quad (1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\bar{\rho} \tilde{u}_i) + \frac{\partial}{\partial x_j} (\bar{\rho} \tilde{u}_j \tilde{u}_i + \bar{\rho} \tilde{u}_j \tilde{u}_i'' + \delta_{ij} \bar{p} - \bar{\tau}_{ji}) = 0, \quad (2)$$

$$\bar{\tau}_{ji} = \mu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \delta_{ij} \mu \frac{\partial u_m}{\partial x_m}, \quad (3)$$

$$\bar{\tau}_{i,ij} = -\bar{\rho} \tilde{u}_j \tilde{u}_i'' = \mu_t \left(\frac{\partial \tilde{u}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \tilde{u}_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \delta_{ij} \mu_t \frac{\partial \tilde{u}_m}{\partial x_m} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \bar{\rho} k, \quad (4)$$

$$k = \frac{1}{2} \widetilde{u_i'' u_i''}, \quad \mu_t = C_\mu \bar{\rho} \frac{k^2}{\varepsilon}, \quad (5)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\bar{\rho} \tilde{E}) + \frac{\partial}{\partial x_j} [\bar{\rho} \tilde{u}_j \tilde{H} + \bar{\rho} \widetilde{u_j'' H''} + \bar{q}_j - \tilde{u}_i \bar{\tau}_{ij} - \bar{\rho} \widetilde{u_i'' (\tau_{ij}/\rho)}] = 0, \quad (6)$$

$$\bar{\rho} \widetilde{u_j'' H''} = \bar{\rho} \widetilde{u_j'' h''} + \bar{\rho} \tilde{u}_k \widetilde{u_j'' u_k''} + \frac{1}{2} \bar{\rho} \widetilde{u_j'' u_k''^2}, \quad \frac{1}{2} \bar{\rho} \widetilde{u_j'' u_k''^2} = -\frac{\mu_t}{\sigma_k} \frac{\partial k}{\partial x_j}, \quad (7)$$

$$\widetilde{u_j'' h''} = -\frac{\mu_t}{Pr_t} \frac{\partial \tilde{h}}{\partial x_j} = -\frac{c_p \mu_t}{Pr_t} \frac{\partial \tilde{T}}{\partial x_j} = -\lambda_t \frac{\partial \tilde{T}}{\partial x_j} = q_{t,j}, \quad (8)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\bar{\rho} k) + \frac{\partial}{\partial x_j} (\bar{\rho} \tilde{u}_j k) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\frac{\mu_t}{\sigma_k} + \mu \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] + P_k - [1 + \varphi(M_t)] \bar{\rho} \varepsilon, \quad (9)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} (\bar{\rho} \varepsilon) + \frac{\partial}{\partial x_j} (\bar{\rho} \tilde{u}_j \varepsilon) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} + \mu \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right] + \frac{\varepsilon}{k} (C_{\varepsilon 1} P_k - C_{\varepsilon 2} \bar{\rho} \varepsilon), \quad (10)$$

$$\tilde{E} = \tilde{e} + \frac{\tilde{u}_i^2}{2}, \quad \bar{q}_j = -\lambda \frac{\partial \tilde{T}}{\partial x_j}, \quad \bar{p} = \bar{\rho} R_2 \tilde{T}, \quad R_2 = R/M, \quad (11)$$

где $\bar{\rho}$ – осреднённая плотность воздуха, кг/м³; t – время, с; \tilde{u}_i – среднемассовые значения компонент вектора скорости по соответствующим осям декартовой системы координат (далее – ДСК), м/с (для $i, j, k, m = 1, 2, 3$); u_i'' – пульсационная составляющая вектора скорости по соответствующим осям ДСК, м/с; δ_{ij} – символ Кронекера; \bar{p} – осреднённое давление среды, Па; $\bar{\tau}_{ij}$ – осреднённый тензор вязких напряжений, Па; $\bar{\tau}_{t,ij}$ – тензор напряжений Рейнольдса; μ – молекулярная динамическая вязкость воздуха, Па·с; μ_t – турбулентная динамическая вязкость воздуха, Па·с; k – кинетическая энергия турбулентности, м²/с²; ε – скорость диссипации турбулентной кинетической энергии, м²/с³; \tilde{E} – среднемассовое значение полной энергии газа, Дж; \tilde{H} и H'' – среднемассовое значение полной энтальпии и её пульсационная составляющая; \bar{q}_j – осреднённый тепловой поток, Вт; \tilde{h} и h'' – среднемассовое значение энтальпии и её пульсационная составляющая, Дж; $Pr_t = 0,7$ – турбулентное число Прандтля; \tilde{T} – среднемассовое значение температуры среды, К; $q_{t,j}$ – дополнительный (турбулентный) тепловой поток, Вт; P_k – генерация турбулентной кинетической энергии; $\varphi(M_t)$ – функция, учитывающая влияние сжимаемости газа; $C_\mu = 0,09$, $\sigma_k = 1,0$, $\sigma_\varepsilon = 1,3$, $C_{\varepsilon 1} = 1,44$, $C_{\varepsilon 2} = 1,92$ – числовые константы; \tilde{e} – осреднённая внутренняя энергия газа, Дж; λ – коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К); R_1 – индивидуальная газовая постоянная, Дж/(кг·К); R – универсальная газовая постоянная, Дж/(кмоль·К); M – молекулярная масса, кг/кмоль; c_v – теплоёмкость при постоянном объёме, Дж/К; c_p – теплоёмкость при постоянном давлении, Дж/К; γ – показатель адиабаты.

Данная система уравнений позволяет рассчитывать распространение ВУВ по горной выработке, в том числе при взаимодействии её с перемычками, учитывать процессы турбулентности и шероховатость (диссипация энергии потока). Использована модель турбулентности standard k - ε . Интегрирование дифференциальных уравнений основано на методе контрольных объёмов. Для связи уравнений по скорости и давлению применён алгоритм PIMPLE (комбинация алгоритмов PISO и SIMPLE метода Патанкара [14; 18]).

Граничные условия поставлены в зависимости от геометрических параметров трубы. Если граница – стенка или перемычка, то относительно скорости используются условия непротекания и прилипания: $\partial u_i / \partial n = 0, u_i = 0$. Если модель трубы выходит на поверхность, на этой границе предполагается постоянство давления, плотности, температуры и скорости потока: $p = p_{\text{атм}}, \rho = \rho_{\text{атм}}, T = T_{\text{атм}}, \partial u_i / \partial x_i = 0$.

На рисунке 4 приведены построенные графики динамики волны сжатия, на котором синими точками отмечены значения избыточного давления, полученные с соответствующих датчиков контроля, а линией оранжевого цвета – результаты численного моделирования.

Как видно из рисунка 4, в момент времени t_0 газ в КВД (левая часть трубы) сжат до избыточного давления, равного $p_4 = 30,5$ кПа. В правой части трубы давление воздушной среды составляет $p_1 = 0$ кПа.

При разрушении диафрагмы сжатый газ устремляется в камеру низкого давления с открытым торцом в атмосферу. Продолжительность процесса распространения возмущения от зоны высокого давления до открытого торца трубы составила около 0,016 с. При установленной перемычке от зоны высокого давления до преграды – 0,0085 с. Разрыв давлений, имевшийся в первоначальный момент, распространяется в виде ВУВ вправо, увлекая за собой спутный поток газа, который также сносит за собой волны разрежения. При этом давление на коротком участке трубы падает через 0,001 с до 14,1 кПа. В дальнейшем из-за действия сил аэродинамического сопротивления (шероховатость стенок трубы, вязкость газа) происходит постепенное снижение давления во фронте ВУВ. В правой части трубы (камера низкого давления) при взаимодействии волны сжатия с препятствием, имитирующим инженерное сооружение, происходит скачок давления с 13,6 кПа до 26,1 кПа из за её отражения (Рис. 4б).

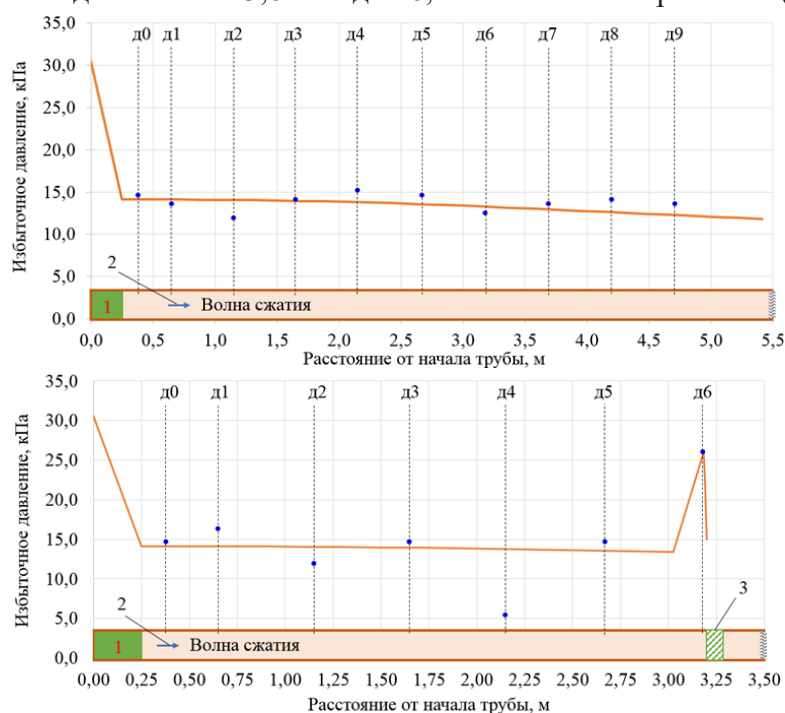


Рис. 4. График максимального избыточного давления во фронте волны сжатия на прямолинейном участке пневматической трубы (а) и на нём же с установкой перемычки (б): 1 – КВД; 2 – направление распространения волны сжатия; 3 – имитация взрывоустойчивой перемычки; d0...d9 – датчики давления

Значения давлений, полученных численным расчётом, для обоих вариантов в сравнении со значениями избыточных давлений с датчиков, сведены в таблицах 3 и 4. В виду того, что для датчика д4 наблюдается аномалия измеряемых значений (Рис. 4б), в таблице 4 для неё расчёт отклонения и погрешности не выполнялся. При прохождении ВУВ через места установки датчиков, ими регистрировалось от 22 до 27 измерений. Из полученного стека данных определено среднее фактическое значение $\Delta P_{\phi,k}$, кПа, и среднеквадратическое отклонение σ_k , доли ед., по формуле

$$\sigma_k = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}, \quad (12)$$

где n – количество измерений для k -го датчика, шт.; x_i – замеренное значение, кПа; \bar{x} – среднее значение стека измерений, кПа.

Расхождение значений $|\delta_k|$, %, при сравнении фактических данных, определённых по замерам на макете-стенде $\Delta P_{\phi,k}$, кПа, с данными, полученными по результатам численного моделирования $\Delta P_{p,k}$, кПа, рассчитано по формуле

$$|\delta_k| = \frac{u_{\phi,k} - u_{u,k}}{u_{\phi,k}} \cdot 100, \quad (13)$$

где $u_{\phi,k}$, $u_{u,k}$ – значения параметров, определённых по результатам замеров и численного моделирования, соответственно.

Таблица 3

Сравнение расчётных и экспериментальных значений давления при распространении ВУВ на прямолинейном участке трубы (Рис. 4а)

Параметр	Давление в точке замера, кПа									
	д0	д1	д2	д3	д4	д5	д6	д7	д8	д9
$\Delta P_{\phi,k}$, кПа	14,9	13,2	13,0	13,9	14,9	14,5	11,9	13,5	14,2	13,7
σ_k , доли ед.	0,27	0,31	0,36	0,34	0,26	0,40	0,35	0,34	0,32	0,40
$\Delta P_{p,k}$, кПа	14,1	14,1	14,1	14,0	13,8	13,6	13,3	13,0	12,6	12,3
$ \delta k $, %	5,1	6,7	8,6	0,4	7,1	6,4	11,7	4,4	10,9	10,7

Таблица 4

Сравнение расчётных и экспериментальных значений давления при распространении ВУВ на прямолинейном участке трубы и взаимодействии с имитацией перемычки (Рис. 4б)

Параметр	Давление в точке замера, кПа						
	д0	д1	д2	д3	д4	д5	д6
$\Delta P_{\phi,k}$, кПа	14,8	13,7	11,9	14,9	5,9	14,6	26,4
σ_k , доли ед.	0,29	0,54	0,52	0,35	-	0,19	0,23
$\Delta P_{p,k}$, кПа	14,1	14,1	14,1	14,0	13,8	13,6	26,1
$ \delta k $, %	4,3	2,8	17,9	6,6	-	7,3	1,5

Из приведённых данных (Рис. 4а, Рис. 4б, Табл. 3 и Табл. 4) видно, что разработанная система телеметрии и обработки полученных значений позволяет получать экспериментальные значения параметров развития ударно-волновых процессов при проведении исследований с использованием испытательного макета-стенда.

Предложения по совершенствованию испытательного стенда

При генерации ВУВ с использованием пневматического способа для целей создания стенда могут быть использованы следующие принципы реализации:

- модульность исполнения (это предоставляет возможность изменения геометрии стенда);
- наличие КВД;
- наличие камеры низкого давления.

На оборудование, работающее под избыточным давлением более 0,07 МПа и применяемое в научно-экспериментальных целях, с сосудами вместимостью менее 0,025 м³ не распространяются требования федеральных норм и правил [11]. При не превышении указанного объёма максимальное избыточное давление определяется прочностью участка трубы.

Воздушная ударная волна при пневматическом принципе её генерирования вследствие конечной скорости разрыва диафрагмы и наложения волн сжатия стабилизируется на расстоянии от КВД, равном $L_{ст} \geq (10 \div 20)D_{тр}$ (где L_0 – длина КВД, м; $D_{тр}$ – внутренний диаметр трубы, м). При соблюдении условия в воздуховоде обеспечивается стабилизация фронта ВУВ.

С использованием указанных принципов разработана конструктивная схема пневматической установки для проведения исследований ударно-волновых процессов (Рис. 5) с учётом давлений, образующихся при взрывах пылегазовоздушных смесей, согласно [2; 11]. Установка представляет собой модульную конструкцию, состоящую из секций, связанных между собой фланцевыми соединениями. На рисунке б приведена реализация КВД с использованием аддитивных технологий. В качестве мембраны возможно использование алюминиевой фольги различной толщины.

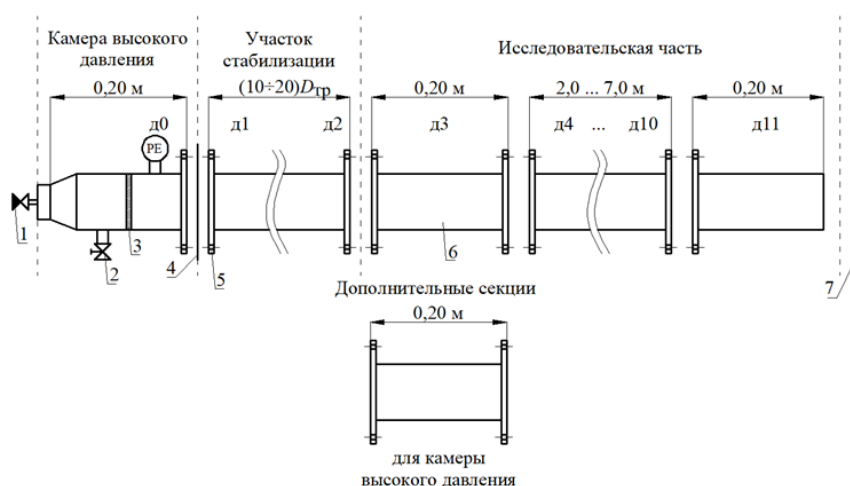


Рис. 5. Конструктивная схема пневматической установки: 1 – клапан; 2 – кран для сброса давления и слива конденсата; 3 – соединительная муфта; 4 – мембрана; 5 – фланец; 6 – прямолинейный участок трубы; 7 – отбойник; д0...д11 – датчики измерения избыточного давления; $D_{тр}$ – внутренний диаметр трубы



Рис. 6. Реализация КВД с использованием аддитивных технологий (фланцевое соединение)

Принцип работы установки заключается в том, что в КВД через клапан 1 от компрессора нагнетается воздух, который удерживается в камере за счёт мембраны 4, закреплённой между фланцами 5 (Рис. 5 и Рис. 6). Давление в камере контролируется с помощью датчика избыточного давления (манометр) д0. При достижении установленного значения давления (предел прочности) мембрана разрушается за счёт созданной на неё нагрузки (Рис. 6). В качестве материала мембраны предложено использование алюминиевой фольги. Изменение её толщины позволяет регулировать давление разрыва и, следовательно, интенсивность образующейся ВУВ. Сжатый воздух, попадая в камеру низкого давления, расширяется и на расстоянии $5L_0$ формируется фронт плоской ВУВ. Динамика избыточного давления в протекающем вдоль трубы процессе фиксируется датчиками и регистрируется программой-утилитой в csv-файлах на носителе.

Особенностью конструктивной схемы, представленной на рисунке 5, является наличие не только КВД, но и двух частей камеры низкого давления: участок стабилизации, длина которого составляет $L_{ст} \geq (10 \div 20)D_{тр}$, и исследовательская часть. Реализуется возможность наращивания длины КВД посредством добавления элементов трубы и их фланцевого соединения с шагом 0,2 м в диапазоне 0,2-1,2 м. Исследовательская часть состоит из двух оконтуривающих модулей 0,20 м, в которых устанавливаются датчики контроля давления (для регистрации давления перед и после исследовательской части трубы), и за счёт фланцевых соединений монтируется участок длиной 2,0-7,0 м для создания требуемой конфигурации испытательного стенда.

Заключение

В результате выполненных авторами работ:

- создана система телеметрии и обработки данных быстропротекающих процессов

на основе комплекса датчиков, закреплённых вдоль трубы, платы микроконтроллера Arduino Due, воздушного компрессора, персонального компьютера и специализированного программного обеспечения;

- сконструирован стенд-макет с пневматическим принципом генерации волн сжатия, оснащённый системой телеметрии и обработки данных быстропротекающих процессов при распространении волн;

- показана удовлетворительная сходимости натуральных замеров избыточного давления с результатами математического моделирования распространения волн сжатия, выполненного в пакете OpenFOAM;

- разработана методическая основа для проведения дальнейших исследований с применением физического моделирования высокоскоростных ударно-волновых процессов и их взаимодействия с преградами;

- предложена конструктивная схема пневматической установки для проведения исследований ударно-волновых процессов с учётом давлений, образующихся при взрывах пылегазовоздушных смесей;

- планируется модернизация разработанной системы, приведение её к виду, максимально приближённому к классическому описанию при постановках задач газовой динамики, проведение исследований для установления закономерностей взаимодействия ВУВ с защитными инженерными сооружениями.

Библиографический список

1. *Говорухин Ю.М., Домрачев А.Н., Криволапов В.Г., Палеев Д.Ю.* Методика оценки толщины изолирующих взрывоустойчивых перемычек // Научно-технические разработки и использования минеральных ресурсов: науч. журнал / Сиб. гос. индустр. ун-т; под общей ред. В.Н. Фрянова. – Новокузнецк, 2023. – № 9. – С.333-336.
2. *Палеев Д.Ю., Васенин И.М., Костеренко В.Н.* Ударные волны при взрывах в угольных шахтах. – М.: Издательство «Горное дело» ООО «Киммерийский центр», 2011. – 312 с.
3. *Мясников А.А., Миллер Ю.А., Комаров Н.Е.* Вентиляционные сооружения в угольных шахтах. – М.: Недра, 1983. – 270 с.
4. *Говорухин Ю.М., Криволапов В.Г., Сенкус В.В., Мясников Н.В.* Применение многорядной системы перфорированных преград для снижения величины избыточного давления во фронте ударной воздушной волны Научно-технические разработки и использования минеральных ресурсов: науч. журнал / Сиб. гос. индустр. ун-т; под общей ред. В.Н. Фрянова. – Новокузнецк, 2024. – № 10. – С.278-285.
5. *Криволапов В.Г., Говорухин Ю.М.* Взаимодействие ударно-воздушной волны с водяными заслонами при возведении изолирующих противопожарных перемычек // Научно-технические разработки и использования минеральных ресурсов сборник научных статей. Под общей редакцией В.Н. Фрянова. – 2007. – С.198-203.
6. *Палеев Д.Ю., Лукашов О.Ю., Васенин И.М.* и др. Гашение энергии ударной волны водяным заслоном при взрыве слоевого скопления метана // Научно-технические разработки и использования минеральных ресурсов / Сиб. гос. индустр. ун-т; под общей ред. В.Н. Фрянова. – Новокузнецк, 2017. – № 3. – С.385-389.
7. *Чеховских А.М., Гладков Ю.А.* О выборе безопасных мест ведения горноспасательных работ при угрозе взрыва газов и пыли в шахтах // Безопасность труда в промышленности. – 1992. – № 1. – С.33-34.
8. *Плотников В.М.* Разработка преград для обеспечения взрывозащиты в горных выработках. Аналитический обзор. – Караганда: КФ АО «НЦНТИ», 2012. – 56 с.
9. *Leilin Zhang, Qianyi Yang, Biming Shi, Yihui Niu & Zheng Zhong.* Influences of a Pipeline's Bending Angle on the Propagation Law of Coal Dust Explosion Induced by Gas Explosion // Combustion

- Science and Technology. – 2021. – Т.193, № 5. – Pp.798-811. – <https://doi.org/10.1080/00102202.2019.1673381>.
10. *Yihui Niu, Leilin Zhang, Biming Shi, Qianyi Yang & Zhen Zhong*. Methane–Coal Dust Mixed Explosion in Transversal Pipe Networks // *Combustion Science and Technology*. – 2021. – Т. 193, № 10. – Pp.1734-1746. – <https://doi.org/10.1080/00102202.2019.1711071>.
 11. Приказ Ростехнадзора от 15.12.2020 № 536 Об утверждении Федеральных норм и правил в области промышленной безопасности «Правила промышленной безопасности при использовании оборудования, работающего под избыточным давлением» [Электронный ресурс]. – URL: https://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_373204/.
 12. Распоряжение Госгортехнадзора России от 27.04.2004 № Р-7 «О введении в действие Методики газодинамического расчёта параметров воздушных ударных волн при взрывах газа и пыли» [Электронный ресурс]. – URL: <https://docs.entd.ru/document/901899801>.
 13. *Лойцянский Л.Г.* Механика жидкости и газа: учебник для вузов. – 7-е изд., испр. – М.: Дрофа, 2003. – 840 с.
 14. *Moukalled F., Mangani L., Darwish M.* The Finite Volume Method in Computational Fluid Dynamics: An Advanced Introduction with OpenFOAM and Matlab. – Springer, 2016. – 817 p. – <https://doi.org/10.1007/978-3-319-16874-6>.
 15. *Говорухин Ю.М., Криволапов В.Г., Коряга М.Г., Палеев Д.Ю.* Моделирование газодинамических процессов при изоляции выработок аварийных участков с использованием гидрозатворов // *Научно-технические разработки и использования минеральных ресурсов: науч. журнал / Сиб. гос. индустр. ун-т; под общей ред. В.Н. Фрянова*. – Новокузнецк, 2020. – № 6. – С.376-380.
 16. *Крайнов А.Ю., Моисеева К.М.* Моделирование распространения ударной волны от взрыва углеметановоздушной смеси в канале с поворотом // XIII Всероссийский съезд по теоретической и прикладной механике: тезисы докладов, 21-25 августа 2023 г. – Санкт-Петербург, 2023. – С.1258-1259.
 17. *Крайнов А.Ю., Моисеева К.М.* Моделирование распространения ударной волны от взрыва углеметановоздушной смеси в канале с разветвлениями // Всероссийская конференция «Физика взрыва: теория, эксперимент, приложения»: тезисы докладов, 18-21 сентября 2023 г. / Сиб. отделение РАН, Ин-т гидродинамики им. М.А. Лаврентьева. – Новосибирск: СО РАН, 2023. – С.216. – https://doi.org/10.53954/9785604990025_216.
 18. *Говорухин Ю.М., Домрачев А.Н., Криволапов В.Г., Палеев Д.Ю.* Моделирование процессов распространения параметров ударной воздушной волны по выработкам и её взаимодействия с инженерными сооружениями // *Научно-технические разработки и использования минеральных ресурсов: науч. журнал / Сиб. гос. индустр. ун-т; под общей ред. В.Н. Фрянова*. – Новокузнецк, 2023. – № 9. – С.322-333.

Для цитирования:

Говорухин Ю.М., Николаев А.В., Сенкус Вал. В., Петров С.А., Лукашов О.Ю., Кубрин С.С. Экспериментальная система для телеметрии и обработки данных при исследовании быстропротекающих процессов распространения воздушных ударных волн // *Вестник Пермского федерального исследовательского центра*. – 2026. – № 2. – С. 50–62. <https://doi.org/10.7242/2658-705X/2026.2.3>

Сведения об авторах:

Говорухин Юрий Михайлович, кандидат технических наук, начальник научно-исследовательского отдела, Федеральное государственное казенное учреждение дополнительного профессионального образования «Национальный аэромобильный спасательный учебно-тренировочный центр подготовки горноспасателей и шахтеров» (ФГКУ «Национальный горноспасательный центр»), 654044, Кемеровская область – Кузбасс, г. Новокузнецк, пр-т Авиаторов, д. 54; старший научный сотрудник, Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова РАН («ИПКОН РАН»), 111020, г. Москва, Крюковский туп., д. 4; e-mail: govorukhin_ym@mail.ru, ORCID: 0000-0001-8950-9900

Николаев Алексей Викторович, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, ФГКУ «Национальный горноспасательный центр»; e-mail: nav@ngc.42.mchs.gov.ru, ORCID: 0009-0004-7138-8724

Сенкус Валентин Витаутасович, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, ФГКУ «Национальный горноспасательный центр»; e-mail: senkus@yandex.ru, ORCID: 0009-0003-2986-7177

Петров Сергей Анатольевич, начальник учреждения, ФГКУ «Национальный горноспасательный центр»; e-mail: psa@ngc.42.mchs.gov.ru, ORCID: 0009-0000-6849-0219

Лукашов Олег Юрьевич, кандидат физико-математических наук, директор, ООО «ШАХТЭКСПЕРТ-Системы»; Кемеровская область – Кузбасс, г. Кемерово, пр-т Октябрьский, 4; e-mail: mail@minesoft.ru, ORCID: 0009-0006-6205-3142

Кубрин Сергей Сергеевич, доктор технических наук, профессор, заведующий лабораторией, ученый секретарь, «ИПКОН РАН»; e-mail: s_kubrin@mail.ru, ORCID: 0000-0002-0490-9065

AN EXPERIMENTAL SYSTEM FOR TELEMETRY AND DATA PROCESSING IN THE STUDY OF HIGH-SPEED SHOCK WAVE PROPAGATION PROCESSES

**Govorukhin Yu.M.^{1,2}, Nikolaev A.V.¹, Senkus Val.V.¹,
Petrov S.A.¹, Lukashov O.Yu.³, Kubrin S.S.²**

¹*National Mine Rescue Center, Novokuznetsk*

²*Institute of Comprehensive Exploitation of Mineral Resources RAS, Moscow*

³*SHAKHTEXPERT-Systems LLC, Novokuznetsk*

Work has been completed to create an experimental system for telemetry and processing of air shock wave propagation data in physical modeling. The constituent elements of such a system are proposed: physical and technical components, as well as a methodological framework. Implementation solutions are provided for each of these components (sensors and their placement, compressor, microcontroller, software, etc.). An experimental pneumatic tube mockup rig was developed to test and validate the telemetry and data processing system's operability. The rig is mounted on rigidly fixed laboratory benches with stainless steel tabletops, using clamps to secure the tube components. This reduced the influence of structural vibrations on sensor readings during disturbance propagation. To minimize the effect of static voltage on the flow of sensor data (interference), the tube and laboratory tabletops are grounded. A series of experiments were conducted on compression wave propagation along a straight section of the tube and on the same section with a simulated explosion-proof bulkhead installed. The obtained data are compared with the results of numerical simulations performed using the OpenFOAM package. Suggestions for improving the experimental setup (the physical component of the system) are presented. A design scheme for a pneumatic setup for shock wave studies has been developed. Directions for further work and research are outlined.

Keywords: *explosions, shock wave, pressure wave, experimental system, pneumatic tube, engineering facility, entries, coal mine*

*Поступила в редакцию: 22.03.2026
Принята к публикации: 16.06.2026*

О ВЛИЯНИИ МОДЕЛЕЙ КРИВОЙ СОДЕРЖАНИЯ НЕЗАМОРОЖЕННОЙ ВОДЫ НА ТОЧНОСТЬ ПРОГНОЗА ТЕМПЕРАТУРНОГО ПОЛЯ В ИСКУССТВЕННО ЗАМОРАЖИВАЕМОМ ПОРОДНОМ МАССИВЕ

Бублик С.А., Горный институт УрО РАН, Пермь
Семян М.А., Горный институт УрО РАН, Пермь

В работе рассмотрены три различные модели содержания незамороженной воды, используемые при описании замораживания влажных горных пород: степенная модель; модель ван Генухтена-Муалема; модель Козловского. Проведен анализ применимости моделей для описания данных лабораторных измерений образцов песка и глины. Установлено, что все модели с приемлемой точностью описывают лабораторные данные, однако модель ван Генухтена-Муалема дает в целом наилучшие результаты, особенно в случае глины. Адекватность применения этой модели в натуральных условиях подтверждена результатами математического моделирования искусственного замораживания пород в условиях шахтного ствола калийного рудника. Выявлено, что в течение длительного периода (шесть месяцев и более) расхождения между расчетными и экспериментальными температурами в контрольных скважинах остаются незначительными. Это позволяет рекомендовать модель ван Генухтена-Муалема для моделирования искусственного замораживания различных типов пород в задачах мониторинга и формирования ледопородного ограждения.

Ключевые слова: искусственное замораживание пород, содержание незамороженной воды, математическое моделирование, шахтный ствол, калийный рудник

Введение

Строительство подземных сооружений в условиях обводненных пород требует использования специальных способов. Одним из таких распространенных способов является искусственное замораживание пород. Суть этого способа заключается в возведении вокруг будущего подземного сооружения защитной конструкции из замороженных пород – ледопородного ограждения (ЛПО) (Рис. 1). При проходке горной выработки ЛПО не допускает ее затопления, а также сдерживает внешнюю нагрузку на стенки выработки до возведения постоянной крепи.

Для температурного мониторинга состояния ЛПО проводят как экспериментальные измерения, так и теоретические расчеты. Первые связаны с замерами температуры по всей глубине замораживаемого массива с помощью установленных с поверхности контрольно-термических (КТ) скважин (Рис. 1). Замеры температуры в КТ скважинах можно осуществлять различными способами, например, с помощью DTS системы [1]. Далее проводятся теоретические расчеты параметров ЛПО, основанные на математическом моделировании искусственного замораживания во всем объеме замораживаемых пород. Параметры математической модели калибруются до получения наилучшего соответствия модельных и экспериментальных температур в местах установки КТ скважин [2]. По результатам моделирования определяется временная динамика основных параметров ЛПО – его толщины, средней температуры и несущей способности.

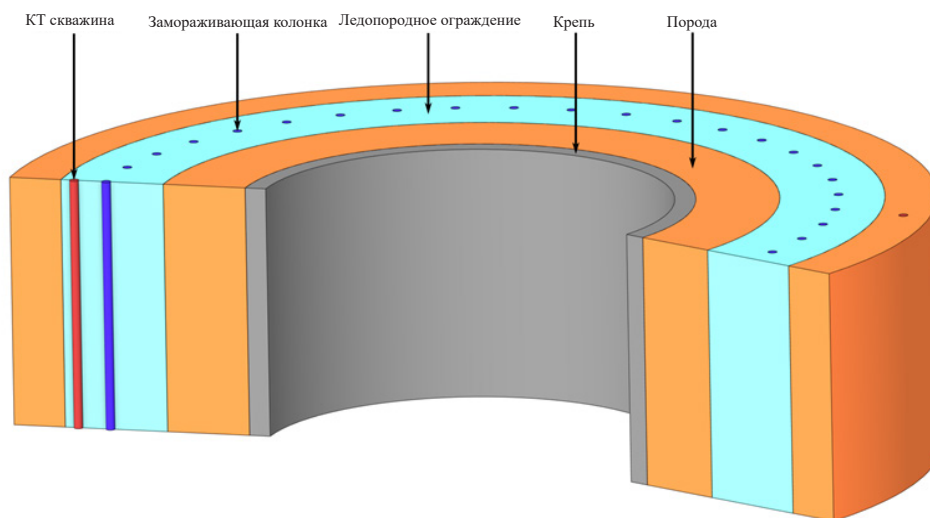


Рис. 1. Схематическое изображение ледопородного ограждения с расположением замораживающих колонок и контрольно-термических (КТ) скважин

Поскольку при мониторинге состояния ЛПО зачастую требуется выдавать ежесуточные отчеты, то для оперативного математического моделирования обычно используют модели с большим количеством допущений. Многие допущения достаточно оправданны, однако определенные могут привести к необходимости частых калибровок параметров модели, направленных на компенсирование возрастающей со временем ошибки модели.

Например, с помощью программы искусственного замораживания пород Frozen Wall, разработанной в Горном институте УрО РАН при участии авторов, проводился мониторинг формирования ЛПО при строительстве скипового и клетового стволов на одном калийном руднике в Республике Беларусь. В ходе мониторинга возникала необходимость в частых калибровках коэффициентов теплопроводности и влагосодержания пород. Без калибровок отклонения между температурами в модели и КТ скважинах достигали более 1 °С, что в случае определения состояния ЛПО является критическим. Значения модельных коэффициентов в различные моменты времени представлены на рисунке 2.

На отклонении модельных и экспериментальных температур сказывается множество факторов: недостаточно точное определение положения замораживающих колонок и КТ скважин; неучтенные факторы при определении исходных теплофизических свойств пород в лабораторных условиях; использование в математической модели упрощенных или неподходящих для определенного типа пород зависимостей теплофизических свойств от температуры. Минимизация первого фактора возможна только при проведении повторных замеров положения замораживающих колонок и КТ скважин для корректировки предыдущих значений. Величина второго фактора напрямую зависит от используемого экспериментального оборудования и постановки эксперимента. Однако в целом лабораторное определение теплофизических свойств мерзлых пород затруднено из-за перераспределения и миграции влаги в породах при их замораживании [3, 4]. При этом общие закономерности замораживания и зависимости теплофизических свойств пород от температуры сохраняются. В этом смысле закладываемые теоретические зависимости

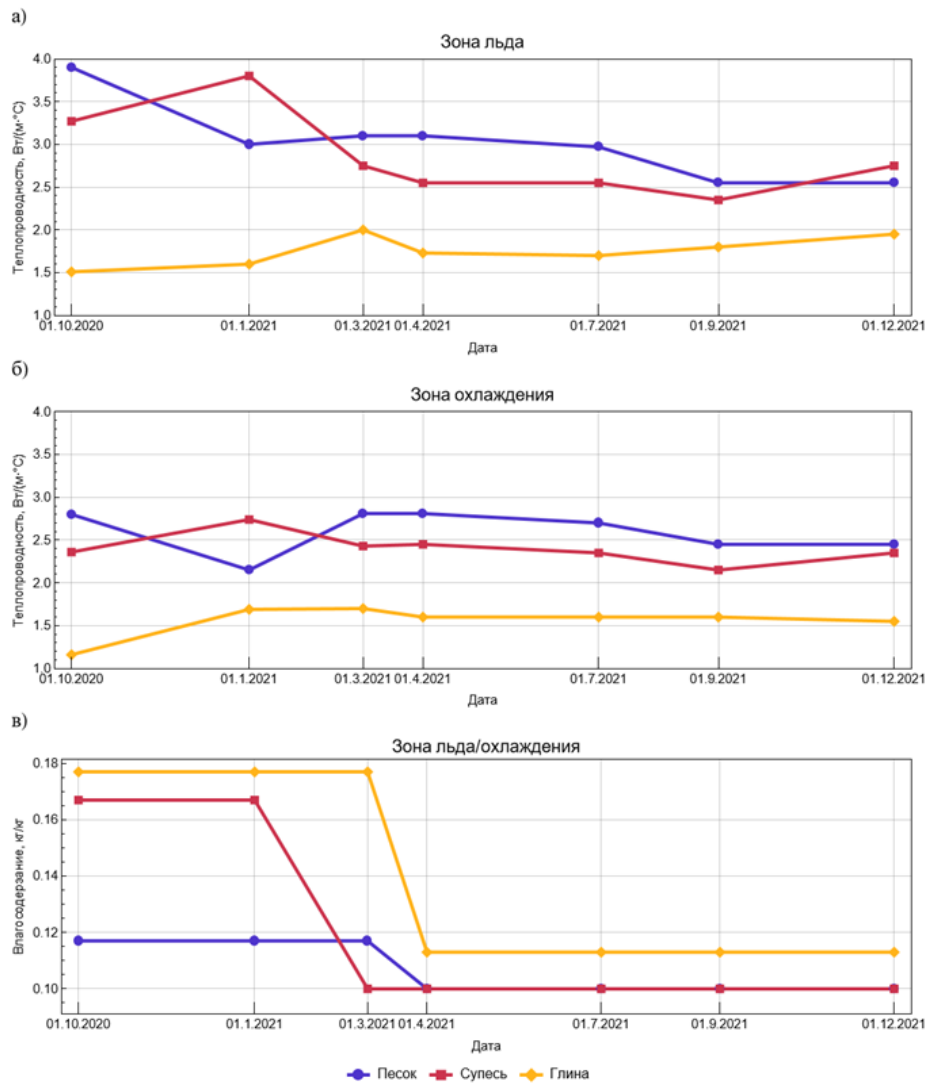


Рис. 2. Калибровка теплопроводности (а, б) и влагосодержания (в) некоторых пород при моделировании их искусственного замораживания для случая мониторинга формирования ЛПО вокруг клетцевого ствола калийного рудника в Республике Беларусь

теплофизических свойств пород от температуры являются наиболее значимым фактором при формировании математической модели замораживания пород. Важно подобрать такие зависимости, которые позволяют описывать данные натурных измерений во всем диапазоне температур замораживания пород не только качественно, но и количественно, с минимальной погрешностью. С теоретической точки зрения, наиболее важным теплофизическим свойством замораживаемых пород является кривая содержания незамороженной воды, определяющая характер изменения теплофизических и прочностных свойств пород с понижением температуры [5, 6].

В современных исследованиях в области искусственного замораживания пород при проходке стволов шахт практически не затрагивается вопрос обоснованного выбора и настройки моделей, описывающих изменение содержания незамороженной воды. Однако, на наш взгляд, этот вопрос является важным и требует детального анализа. В связи с этим в настоящей работе проведён сравнительный анализ моделей,

количественно описывающих эффект снижения содержания незамороженной воды с понижением температуры. На примере данных мониторинга ЛПО одного строящегося ствола показано, насколько возрастает прогностическая способность теплофизической модели замораживаемых пород при учёте этого эффекта в рамках одной из рассматриваемых моделей.

Анализ известных в литературе моделей кривой содержания незамороженной воды

Содержание незамороженной воды представляет собой физическую величину, которая при заданной температуре численно равна доле поровой воды в жидком состоянии. Данная величина может определяться в объемных или массовых долях и описывается функциональной зависимостью как минимум от температуры. В рамках данной работы содержание незамороженной воды будет определяться как объем жидкой фазы, отнесенный к 1 м³ порового пространства.

В литературе для описания кривой содержания незамороженной воды используется множество различных моделей. Чаще всего применяют эмпирическую степенную функцию [7, 8]:

$$\gamma = \gamma_{res} + (1 - \gamma_{res}) \left[a |T - T_l|^b \right], \quad (1)$$

где γ – содержание незамороженной воды, м³/м³; γ_{res} – остаточное содержание незамороженной воды, м³/м³; T – температура влажной породы, °С; T_l – температура начала замораживания воды, °С; a , b – материальные константы (определяются экспериментально). Следует отметить, что под остаточным содержанием незамороженной воды подразумевается то количество воды, которое никогда (условно) не замерзнет даже при значительно низких температурах.

В последнее десятилетие, помимо степенной функции (1), активно используется модель ван Генухтена-Муалема [9, 10]:

$$\gamma = \gamma_{res} + (1 - \gamma_{res}) \left[1 + \left(\frac{T_l - T}{\omega} \right)^{\frac{1}{1-m}} \right]^{-m}, \quad (2)$$

где ω , m — материальные константы (определяются экспериментально). По своему физическому смыслу параметр ω (измеряемый в °С) является характерной температурой охлаждения, связанной с наиболее часто встречающимся радиусом пор R_{ch} , а m – индекс, указывающий распределение радиусов пор вокруг R_{ch} . Традиционно γ с помощью модели (2) записывается не в терминах температуры, а в терминах фазовых давлений. Однако в работах [11, 12] показано, что разница фазовых давлений может быть выражена через разницу между температурой начала замораживания воды и фактической температурой породы.

Помимо формул (1) и (2), для описания содержания незамороженной воды иногда применяются экспоненциальные зависимости. Наиболее известными моделями, использующими экспоненциальную функцию, являются модели Михаловского [13], Маккензи [14], Козловского [15]. Они отличаются степенным показателем под экспонентой. Так, к примеру, в рамках модели Козловского разница температур в показателе экспоненты фигурирует в степени ε :

$$\gamma = \gamma_{res} + (1 - \gamma_{res}) \exp \left[- \left(\frac{T_l - T}{\omega} \right)^\varepsilon \right], \quad (3)$$

а в моделях Михаловского и Маккензи – соответственно в первой и во второй степенях.

Иногда содержание незамороженной воды описывается как кусочно-линейная функция от температуры [16]. В некоторых случаях при моделировании теплопереноса в замораживаемых породах предполагается существование четкого фронта фазового перехода поровой воды, что упрощает теоретические выкладки. Такой подход применим, когда в породе содержится малое количество воды, или же когда температурный интервал фазовых превращений воды очень узкий (на несколько порядков меньше характерного перепада температур в решаемой задаче). Это допущение справедливо для песков, однако для глин, суглинков, супесей, мела температурный диапазон замерзания поровой воды обычно очень сильно растянут.

В рамках программы FrozenWall кусочно-линейная зависимость содержания незамороженной воды в породе от температуры задается следующим образом [17]:

$$\gamma = \begin{cases} 1, & T \geq T_l, \\ \frac{T - T_i}{T_l - T_i}, & T_i < T < T_l, \\ 0, & T_i \geq T, \end{cases} \quad (4)$$

где T_i – температура полной кристаллизации воды, °С. Величина T_i условна, в действительности при данной температуре может оставаться значительное количество незамороженной воды, но принятой величины может быть достаточно для инженерных расчетов.

Возникает закономерный вопрос: какие зависимости являются более подходящими при описании искусственно замораживаемых пород? Для ответа на этот вопрос был проведен сравнительный анализ моделей 1–3. Модель (4) в сравнительном анализе не участвовала, поскольку, как было указано ранее, ее применимость ограничивается случаем песчаных пород и малого температурного интервала фазовых превращений.

Для анализа было рассмотрено 12 образцов пород (6 образцов глины и 6 образцов песка). Керновый материал был отобран из геологоразведочных скважин на различных глубинах в интервале замораживаемых пород на участке строительства стволов одного калийного рудника в Республике Беларусь. Основные характеристики образцов сведены в таблицу 1.

Экспериментальные данные по содержанию незамороженной воды в рассмотренных образцах пород при девяти различных температурах в интервале от +10 до –20 °С взяты из [18]. Измерения проводились по методике, описанной в источниках [19, 20]. Параметры моделей (1)–(3) определялись методом наименьших квадратов с помощью системы компьютерной алгебры Wolfram Mathematica 10.

Основные характеристики образцов пород для анализа моделей зависимости содержания незамороженной воды от температуры

№ образца	Влагосодержание, кг/кг	Глубина, м	Температура начала замораживания воды, °С
Песок			
1	0,12	15,0	-0,1
2	0,15	23,0	-0,3
3	0,15	32,4	-0,3
4	0,12	35,0	-0,1
5	0,19	71,5	-0,1
6	0,24	73,0	-0,4
Глина			
1	0,35	62,0	-0,3
2	0,36	86,0	-0,5
3	0,36	132,0	-0,4
4	0,22	146,0	-0,1
5	0,33	157,0	-0,7
6	0,26	160,5	-1,0

На рисунке 3 приведено сравнение экспериментально измеренных значений содержания незамороженной воды γ и их прогнозных значений по степенной модели для образцов песка и глины. По оси абсцисс отмечено абсолютное значение температуры $|T|$ – это сделано для возможности использования логарифмических координат, при этом исследуемый температурный диапазон был в области отрицательных температур. На рисунке 4 сделан такой же анализ модели ван Генухтена-Муалема. На рисунке 5 анализировалась модель Козловского. В целом из рисунков видно, что все три зависимости с приемлемой точностью описывают данные экспериментальных измерений. Для большей части исследуемых образцов пород зависимости на рисунках 3–5, выполненные в логарифмических осях, имеют линейный вид – это указывает на степенной характер зависимости содержания незамороженной воды от температуры. Тем не менее, для некоторых образцов вблизи температуры начала замораживания воды линейный закон искажается.

Наиболее значительные отклонения от линейного вида демонстрируют аппроксимирующие кривые для модели (3), где зависимость $\gamma(T)$ предполагается экспоненциальной. В этом случае наклон кривых сильно изменяется с понижением температуры породы. Например, для песка (Рис. 5) вблизи точки $T=T_f$ кривые почти параллельны оси ординат, но при дальнейшем понижении температуры они выполаживаются, формируя протяжённый участок с примерно постоянным наклоном. При температурах ниже -5 °С наклон кривых уменьшается ещё сильнее, и они становятся практически параллельны оси абсцисс.

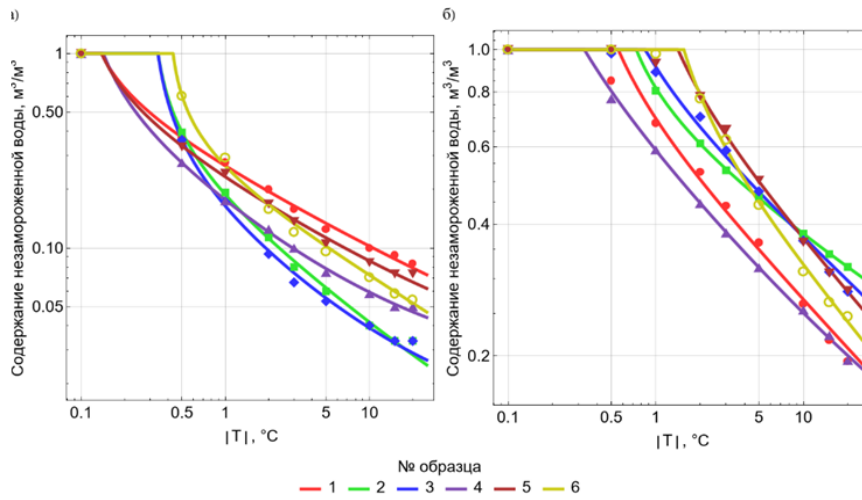


Рис. 3. Зависимость содержания незамороженной воды песка (а) и глины (б) от модуля температуры, степенная модель

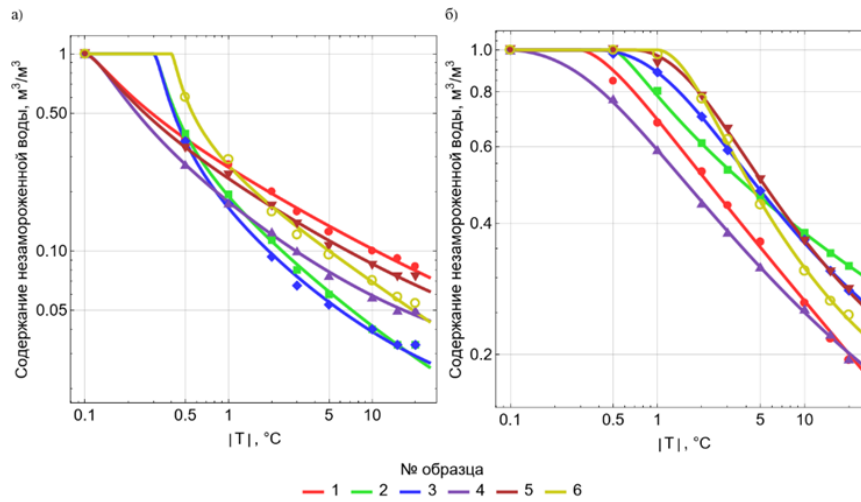


Рис. 4. Зависимость содержания незамороженной воды песка (а) и глины (б) от модуля температуры, модель ван Генухтена-Муалема

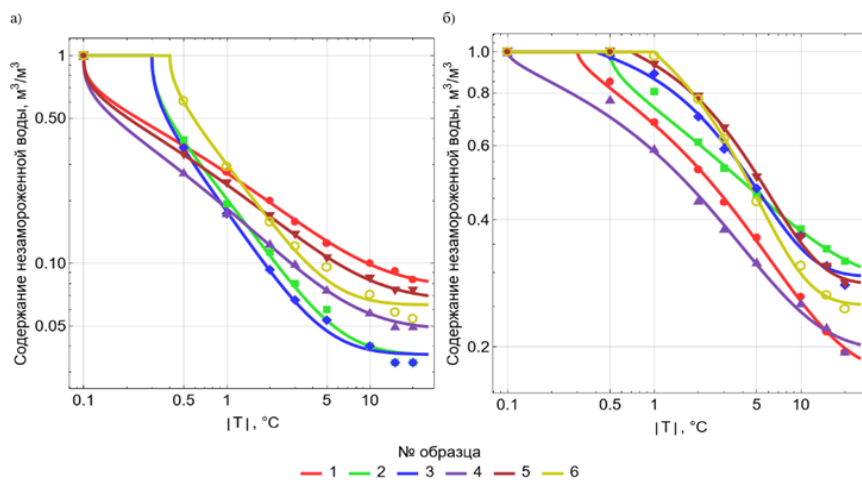


Рис. 5. Зависимость содержания незамороженной воды песка (а) и глины (б) от модуля температуры, модель Козловского

Представленное на рисунке 5 выполаживание кривых $\gamma(T)$ при температурах ниже $-5\text{ }^\circ\text{C}$ является типичным для экспоненциальных зависимостей, описывающих содержание незамороженной воды. Характер выполаживания значительно зависит от параметра ε в формуле (3). Согласно полученным результатам, для образцов песка этот параметр варьируется в диапазоне от 0,363 до 0,504, а для глины – от 0,511 до 0,920. Модели с фиксированными степенными показателями, представленные в литературе [13, 14], не могут с достаточной точностью аппроксимировать экспериментальные данные для исследуемых типов пород, вероятно, потому что они предназначены для ситуаций с небольшими колебаниями температуры около нуля. В то время как для условий искусственного замораживания пород интерес представляет более широкий диапазон отрицательных температур.

Для глины погрешность аппроксимации в среднем немного выше, чем для песка. Это также подтверждается сравнительным анализом ошибок аппроксимации экспериментальных данных для каждой из моделей, представленным на рисунке 6. В качестве количественных индикаторов использовались среднее абсолютное (MAE) и среднеквадратическое (RMSE) отклонения:

$$\text{MAE} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |y_i - y_i^*|, \quad (5)$$

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (y_i - y_i^*)^2}, \quad (6)$$

где N – количество точек; y_i^* – измеренное значение; y_i – модельное значение.

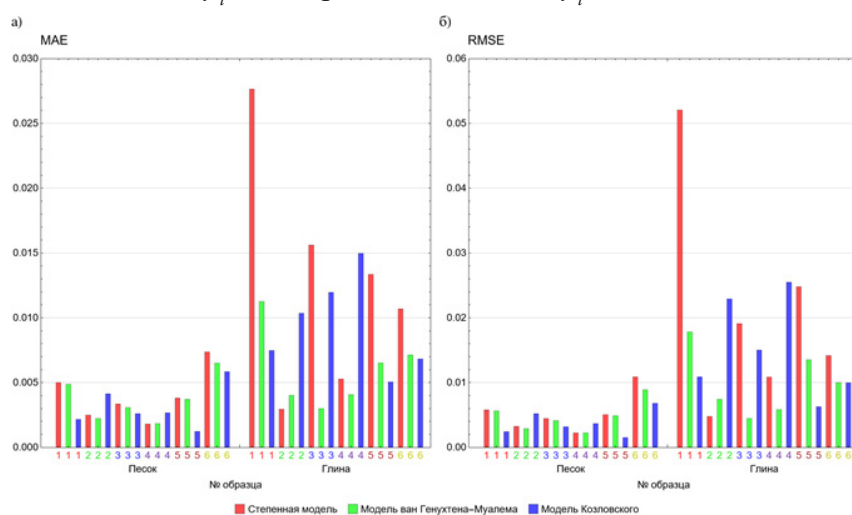


Рис. 6. Средние абсолютные (а) и среднеквадратические (б) ошибки аппроксимирующих выражений для содержания незамороженной воды в породах в рамках степенной модели, модели ван Генухтена-Муалема и модели Козловского

Индикатор RMSE для образцов песка в среднем составляет 0,00528 при применении степенной модели, 0,00477 при применении модели ван Генухтена-Муалема и 0,00381 при применении модели Козловского. Для образцов глины индикатор RMSE в среднем равен 0,021 для степенной модели, 0,00983 для модели ван Генухтена-Муалема и 0,0151 для модели Козловского.

В среднем для глины наибольшая погрешность наблюдается при использовании степенной модели, а наименьшая – при использовании модели ван Генухтена-Муалема. Основное различие между степенной моделью и моделью ван Генухтена-Муалема заключается в степени плавности снижения функции $\gamma(T)$ при переходе в область температур ниже точки замораживания. Из рисунков 3–4 видно, что модель ван Генухтена-Муалема лучше описывает плавное снижение содержания незамороженной воды, характерное для глин при переходе через область начала замораживания воды. В то время как при степенной модели наблюдается резкий скачок производной dy/dT в точке начала замораживания воды, что больше характерно для песков, содержащих относительно большое количество свободной воды. Однако при низких температурах (-5°C и ниже) значимых различий в характере уменьшения содержания незамороженной воды между моделями нет. При этом модель Козловского при надлежащем подборе ее параметров способна описать как скачкообразное изменение, так и плавное уменьшение $\gamma(T)$ при переходе в область температур ниже точки замерзания.

В целом проведенный анализ показывает, что все три исследованные модели приемлемо описывают температурную зависимость содержания незамороженной воды. При этом для глин предпочтительнее использование модели ван Генухтена-Муалема. Это закономерно, поскольку материальные параметры данной модели подобраны таким образом, чтобы соответствовать теории Муалема, которая описывает относительную проницаемость пород. Теория Муалема лучше всего подходит для пород с мелкой и средней текстурой (таких как глины, илы и суглинки), которые обладают однородной и четко выраженной пористой структурой. В случае песков, несмотря на относительно небольшие различия между моделями, также предпочтительнее использование модели ван Генухтена-Муалема. Данное утверждение обосновано тем, что из полученных результатов данная модель лучше удовлетворяет экспериментальным данным при температурах ниже -5°C . Таким образом, на основании описанных причин можно сделать вывод, что модель ван Генухтена-Муалема наиболее пригодна для описания замораживания пород различного типа. Для подтверждения данного утверждения далее проводится математическое моделирование искусственного замораживания пород различного типа с использованием модели ван Генухтена-Муалема.

Математическое моделирование искусственного замораживания пород различного типа

В качестве объекта исследования рассматривался замораживаемый породный массив вокруг скипового ствола калийного рудника в Республике Беларусь. Геометрически массив представлялся в виде кругового цилиндра. При этом массив разбивался на 17 слоев в вертикальном направлении, каждый из которых соответствовал определенному типу пород. Однако в данной работе рассмотрены только три слоя – песок (глубина залегания 2,1–18 м), мел (глубина залегания 97,3–109,3 м) и глина (глубина залегания 182,1–187,1 м). Замораживание массива осуществлялось 39 замораживающими колонками, которые также представлены в виде круговых цилиндров с одинаковым радиусом (Рис. 7). Отклонения колонок от вертикального направления учитывались в соответствии с результатами проведенных инклинометрических исследований.

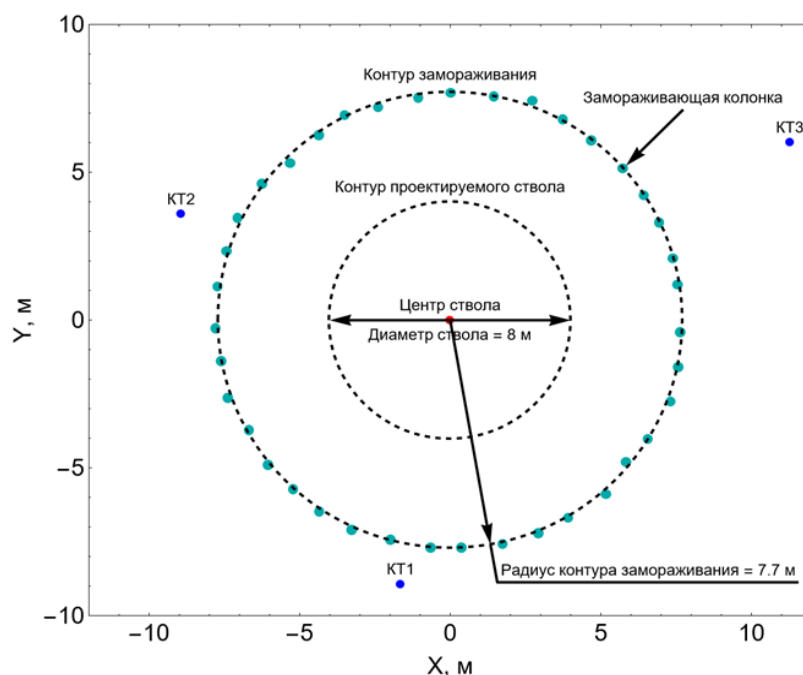


Рис. 7. Расположение замораживающих колонок и КТ скважин вокруг скипового ствола моделируемого рудника в слое мела

Принималось, что в замораживающих колонках циркулирует с постоянной скоростью и температурой хладоноситель рассольного типа. График изменения со временем суммарного по всем колонкам расхода и температуры рассола представлен на рисунке 8. Также на этом графике определен рассмотренный временной период замораживания: от 0 до 180 суток с начала замораживания. Следует отметить, что рассмотренный период включал две стадии замораживания: активную (от 0 до 100 суток), при которой температура рассола постепенно понижалась до проектных значений, и пассивную (времена более 100 суток), при которой происходило поддержание сформированного ЛПО.

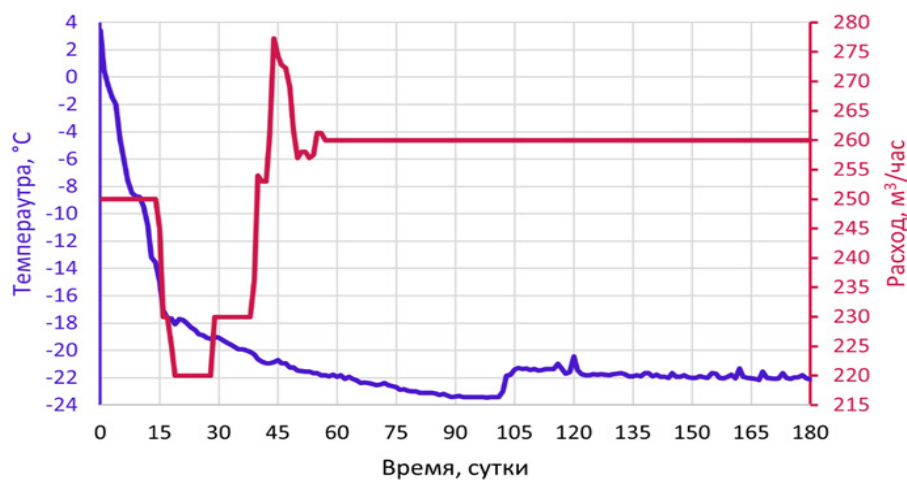


Рис. 8. Температура и расход рассола в замораживающих колонках

Мониторинг за состоянием формируемого ЛПО осуществлялся с помощью трех КТ скважин, расположение которых представлено на рисунке 7. Как и в случае с замораживающими колонками, отклонение КТ скважин от вертикального направления учитывалось в соответствии с результатами инклинометрических исследований.

При разработке математической модели искусственного замораживания пород делалось допущение о локальном термодинамическом равновесии фаз (сухого скелета, воды и льда) в каждом элементарном объеме породы. При этом перенос тепла осуществляется только за счет кондуктивного теплопереноса. Конвективный теплоперенос за счет движения поровой воды не рассматривался, т.к. исследуемые грунты являются слабопроницаемыми. Вертикальные теплоперетоки также не рассматривались в силу допущения о достаточной протяженности слоев в вертикальном направлении и однородности теплофизических свойств по вертикали для каждого отдельного слоя породы. Выделение скрытой теплоты учитывалось за счет процесса фазового перехода поровой воды в лед. Однако эффект переохлаждения поровой воды, характерный при замораживании пород [3, 21], в работе не рассматривался. Также не учитывались теплопритоки, создаваемые от проходки ствола, которая началась через 90 суток после начала замораживания. Данное допущение связано с тем, что теплопритоки от ствола оказывают слабое влияние на температуры в местах расположения КТ скважин. Породы принимались влагонасыщенными.

В силу принятых допущений, задача о замораживании пород была сведена к рассмотрению плоского горизонтального среза слоя породы, а распределение нестационарного поля температуры описывалось уравнением баланса энергии в срединном в следующем виде:

$$\left(\rho c + \rho_w L n \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right) \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (\lambda \nabla T), \quad (7)$$

где ρ, ρ_w – плотность влажной породы и воды, кг/м³; c – удельная теплоемкость влажной породы при постоянном давлении, Дж/(кг·°C); L – скрытая удельная теплота фазового перехода воды в лед, Дж/кг; n – пористость породы, м³/м³; T – температура породы, °C; t – время, с; λ – теплопроводность влажной породы, Вт/(м·°C).

Теплопроводность и удельная теплоемкость влажной породы определялись из следующих формул:

$$\lambda = \lambda_s^{1-n} \lambda_w^{n\zeta} \lambda_i^{n\zeta(1-\gamma)}, \quad (8)$$

$$\rho c = (\rho c)_s (1-n) + n [(\rho c)_i \gamma + (\rho c)_l (1-\gamma)], \quad (9)$$

где индекс «s» соответствует сухому скелету, индекс «w» – воде, а индекс «i» – льду. Величина ζ в (8) представляет из себя поправочный коэффициент, учитывающий перераспределение влаги в породе при ее замораживании. Ранее аналог формулы (8) был представлен авторами в работе [20]. Данный аналог отличался от формулы (8) тем, что поправочный коэффициент также входил в степень у теплопроводности сухого скелета λ_s . Однако в данной работе при калибровке модели замораживания пород было установлено, что наилучшее соответствие между модельными и экспериментальными температурами достигается при расчете теплопроводности в форме (8).

Полученные зависимости содержания незамороженной воды, теплопроводности и удельной теплоемкости влажных пород от температуры представлены на рисунках 9–11. Остальные параметры пород представлены в таблице 2. Следует отметить, что на рисунке 9 маркерами также отмечены экспериментальные замеры содержания незамороженной воды.

Таблица 2

Параметры пород, используемые для моделирования искусственного замораживания

Параметр	Песок	Мел	Глина
Теплофизические свойства пород			
Плотность влажной породы (ρ), кг/м ³	2100	2180	2070
Плотность сухого скелета (ρ_s), кг/м ³	2467	2710	2814
Плотность воды (ρ_w), кг/м ³	1000		
Плотность льда (ρ_i), кг/м ³	918		
Теплопроводность сухого скелета (λ_s), Вт/(м·°C)	3,4	3,9	2,55
Теплопроводность воды (λ_w), Вт/(м·°C)	0,56		
Теплопроводность льда (λ_i), Вт/(м·°C)	2,2		
Удельная теплоемкость сухого скелета (c_s), Дж/(кг·°C)	692	798	757
Удельная теплоемкость воды (c_w), Дж/(кг·°C)	4200		
Удельная теплоемкость льда (c_i), Дж/(кг·°C)	2100		
Влагосодержание (w), кг/кг	0,12	0,14	0,2
Пористость (n), м ³ /м ³	0,25	0,31	0,41
Скрытая удельная теплота фазового перехода, Дж/кг	333500		
Поправочный коэффициент теплопроводности (ζ)	0,7	1	0,6
Параметры модели ван Генухтена-Муалема			
Температура начала замораживания воды (T_l), °C	-0,08	-0,1	-0,65
Остаточное содержание незамороженной воды (γ_{res}), м ³ /м ³	0,03	0,02	0,10
Характерная температура охлаждения (ω), °C	0,088	0,19	1,13
Индекс распределения радиусов пор (m)	0,55	0,47	0,44

Уравнение (7) замыкается начальными и граничными условиями:

$$T|_{t=0} = T_0, \quad (10)$$

$$-\lambda \frac{\partial T}{\partial \mathbf{n}} \Big|_{\Omega_{fp}} = a_{fp} (T - T_{fp}), \quad (11)$$

$$-\lambda \frac{\partial T}{\partial \mathbf{n}} \Big|_{\Omega_{out}} = 0, \quad (12)$$

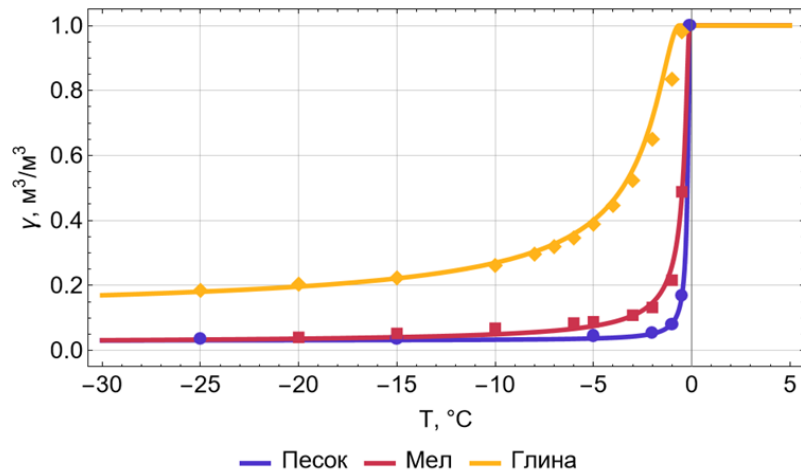


Рис. 9. Зависимость содержания незамороженной воды от температуры для моделируемых пород (маркерами отмечены экспериментальные замеры)

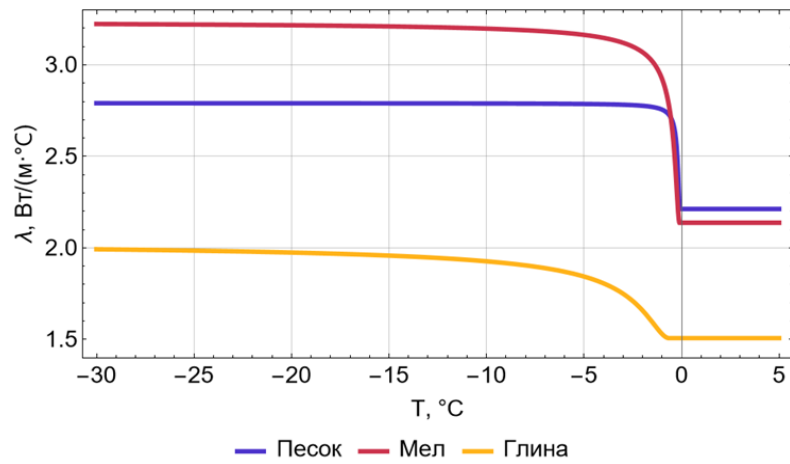


Рис. 10. Зависимость теплопроводности влажной породы от температуры для моделируемых пород

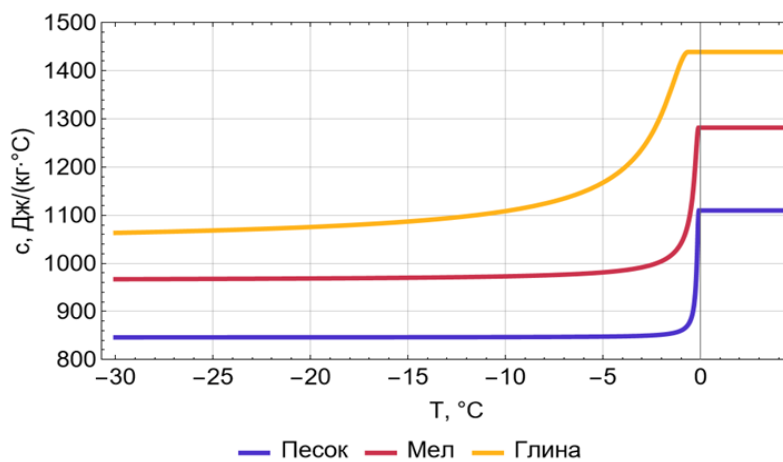


Рис. 11. Зависимость удельной теплоемкости влажной породы от температуры для моделируемых пород

где T_0 – температура породы до начала замораживания, °С; \mathbf{n} – вектор нормали к границе, м; a_{fp} – коэффициент теплоотдачи на границе с замораживающими колонками, Вт/(м²·°С); T_{fp} – температура рассола в замораживающих колонках, °С; $\Omega_{fp} = \cup \Omega_{fpi}$ – границы всех замораживающих колонок $i = 1, \dots$; Ω_{out} – внешняя граница области моделирования.

Необходимо отметить, что для подачи и отвода рассола в замораживающих колонках использовались коаксиальные трубки, состоящие из внутренней и внешней проточной областей [22]. В этом случае для расчета коэффициента теплоотдачи на границе с замораживающими колонками афр использовались следующие формулы [23]:

$$a_{fp} = (a_{fp1}^3 + a_{fp2}^3)^{1/3}, \quad (13)$$

$$a_{fp1} = \frac{\lambda_b}{d_e} (3,66 + 1,2a^{0,5}), \quad (14)$$

$$a_{fp2} = \frac{\lambda_b}{d_e} 1,615 (1 + 0,14a^{1/3}) \sqrt{\text{Re} \cdot \text{Pr} \cdot d_e / L_{fp}}, \quad (15)$$

$$d_e = d_{out} - d_{in}, \quad (16)$$

$$a_e = \frac{d_{in}}{d_{out}}, \quad (17)$$

$$\text{Re} = \frac{\rho_b v_b d_e}{\mu_b}, \quad (18)$$

$$\text{Pr} = \frac{\mu_b \tilde{n}_b}{\lambda_b}, \quad (19)$$

где λ_b – теплопроводность рассола (теплоносителя), Вт/(м·°С); d_e – эквивалентный (гидравлический) диаметр, м; Re – число Рейнольдса; Pr – число Прандтля; L_{fp} – длина замораживающей колонки, м; ρ_b – плотность рассола, кг/м³; v_b – скорость рассола, м/с; μ_b – динамическая вязкость рассола, Па·с; c_b – удельная теплоемкость рассола, Дж/(кг·°С). Следует отметить, что формулы (13)–(15) справедливы только для ламинарного режима течения, которое характерно для данного случая. В таблице 3 представлены задаваемые параметры замораживающих колонок.

Численная реализация модели основана на пространственной дискретизации методом конечных объемов и временной дискретизации неявной схемой Эйлера. Численные схемы реализованы в рамках разработанного программного комплекса TES, позволяющего решать уравнения переноса произвольного типа. Вычислительные сетки состояли из треугольных элементов со сгущением вблизи замораживающих колонок. Шаг сетки на замораживающих колонках составлял 0,02 м, между замораживающими колонками и центром ствола – 0,6 м, на удалении от замораживающих колонок – 3 м, количество элементов сетки – 30 тыс.

Результаты моделирования

На рисунках 12–13 представлены модельные (T_m) и экспериментальные (T_e) температуры в КТ скважинах. Температуры T_e на данных рисунках отмечены

Параметры замораживающей колонки

Параметр	Значение
Длина колонки (L_{fp}), м	190
Диаметр подающей (внутренней) области (d_{in}), м	0,146
Диаметр питающей (внешней) области (d_{out}), м	0,103
Плотность рассола (ρ_b), кг/м ³	1280
Теплопроводность рассола (λ_b), Вт/(м·°C)	0,49
Удельная теплоемкость рассола (c_b), Дж/(кг·°C)	2659
Динамическая вязкость теплоносителя (μ_b), Па·с	0,02128

маркерами. Также на рисунках 12–13 представлены рассогласования между T_m и T_e . На рисунках не представлены первые 49 суток замораживания, т.к. в этот период КТ скважины еще не были смонтированы.

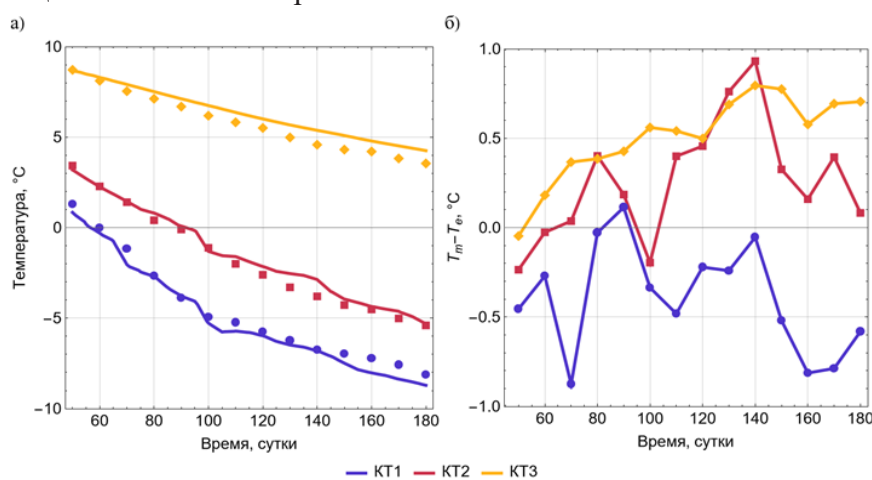


Рис. 12. Экспериментальные и модельные температуры в КТ скважинах (а) и их отклонение (б) для песка

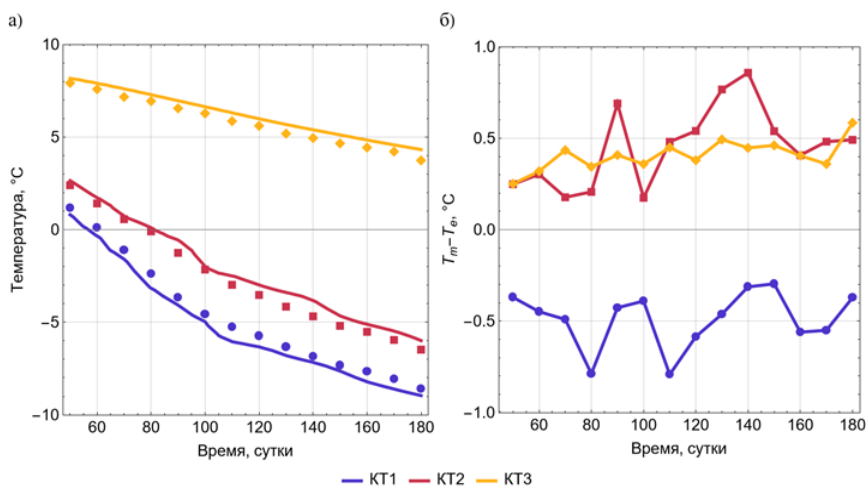


Рис. 13. Экспериментальные и модельные температуры в КТ скважинах (а) и их отклонение (б) для мела

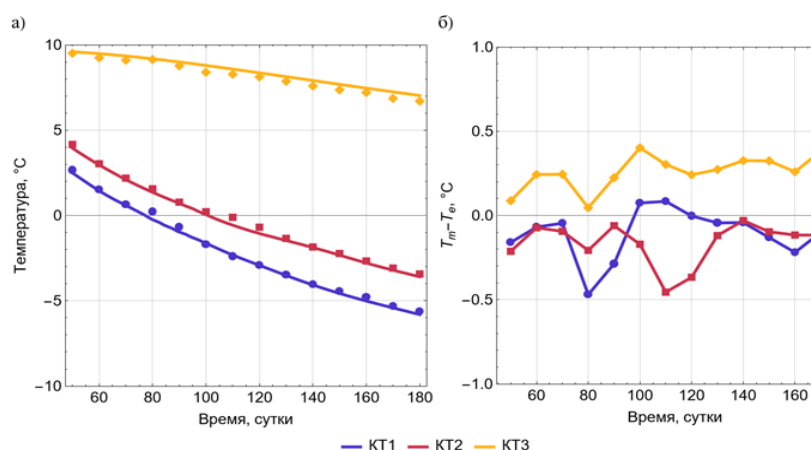


Рис. 14. Экспериментальные и модельные температуры в КТ скважинах (а) и их отклонение (б) для глины

Как упоминалось во введении, при моделировании ЛПО критическим рассогласованием модельных и экспериментальных температур принимается величина более 1 °С. Из полученных результатов можно видеть, что для всех моделируемых пород удалось достичь рассогласования менее 1 °С по всем КТ скважинам. При этом в случае глины на всех КТ скважинах наблюдается рассогласование менее 0,5 °С. Следует уточнить, что данные результаты получены без каких-либо промежуточных калибровок модели по ходу расчета (ранее при использовании программы FrozenWall требовалось до 6 промежуточных калибровок). Средние значения отклонений за весь временной период для каждой КТ скважины представлены в таблице 4. Из данной таблицы видно, что по средним значениям рассогласование модели и эксперимента для песка и мела близко, тогда как у глины рассогласование значительно меньше. Полученные результаты подтверждают, что модель ван Генухтена-Муалема лучше всего описывает глинистые породы. Также необходимо прокомментировать наличие разного знака рассогласования у различных КТ скважин. Предполагается, что это связано с локальными неоднородностями теплофизических свойств породы в местах установки скважин. Поэтому фактические свойства породы вблизи скважин могут отличаться от задаваемых однородных свойств в модели в большую или меньшую сторону. В зависимости от этого и получается различный знак на каждой КТ скважине.

Таблица 4

Среднее рассогласование модельных и экспериментальных температур

Порода	КТ-1	КТ-2	КТ-3
Песок	-0,40 °С	0,26 °С	0,51 °С
Мел	-0,39 °С	0,45 °С	0,41 °С
Глина	-0,11 °С	-0,16 °С	0,26 °С

При этом следует отметить, что для всех пород характерны значительные скачки рассогласования между моделью и экспериментом. Наибольшие скачки наблюдаются на КТ-1 и КТ-2, поскольку на данных КТ поровая вода проходит через фазовый переход, вследствие чего изначальная неоднородность свойств пород усиливается

перераспределением влаги в них. При этом картина замораживания приобретает сложный характер. Однако важным результатом является то, что после прохождения точки начала фазового перехода рассогласования не имеют тенденции к постепенному росту и колеблются около некоторого среднего значения. Однако интересна ситуация с КТ-3 у песка. Для данной КТ характерен монотонный рост рассогласования первые 100 суток, несмотря на то что данная КТ находится вдали от зоны активного фазового превращения воды в лед. Ожидалось, что у песка на КТ-3 рассогласование, как и в случае с мелом и глиной, будет колебаться около среднего значения на всем временном промежутке. Такое поведение рассогласования на КТ-3 у песка можно объяснить более интенсивным перераспределением влаги при замораживании (в сравнении с мелом и глиной), которое не удастся корректно учесть с помощью упрощенного подхода в формуле (8). Это косвенно подтверждается тем, что после 100 суток рассогласование на КТ-3 у песка приобретает колебательный характер, как и у других пород. Это можно связать с завершением процесса интенсивного перераспределения влаги вблизи КТ-3 и переходом системы замораживания на пассивный режим работы.

Обобщая полученные результаты, можно сказать, что математическую модель искусственного замораживания пород с использованием модели ван Генухтена-Муалема для описания зависимости содержания незамороженной воды от температуры рекомендуется применять для практических случаев замораживания пород вокруг строящихся шахтных стволов рудников. Представленная модель является модификацией ранее использованной модели в программе FrozenWall. В данной программе содержание незамороженной воды ранее моделировалось с помощью кусочно-линейной модели. Смена кусочно-линейной модели на модель ван Генухтена-Муалема позволило без дополнительных калибровок начальных параметров в процессе расчета достичь приемлемого рассогласования между модельными и экспериментально замеренными температурами на длительном промежутке времени (более 180 суток). Тем самым было в несколько раз увеличено «время жизни» теплофизических моделей замораживаемых слоев породного массива и сокращены временные затраты инженеров и исследователей на перенастройку моделей.

Заключение

В работе были рассмотрены три различные модели содержания незамороженной воды, используемые при описании замораживания влагонасыщенных пород: степенная модель; модель ван Генухтена-Муалема; модель Козловского. Проведен сравнительный анализ применимости моделей для описания лабораторных данных содержания незамороженной воды в образцах глины и песка. По результатам анализа установлено, что все рассмотренные модели при должном подборе их параметров могут с приемлемой точностью использоваться для описания данных лабораторных измерений. Однако в случае глины модель ван Генухтена-Муалема дает наилучшее соответствие с замерами. В случае песка при температурах ниже $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ модель ван Генухтена-Муалема также является наиболее предпочтительной.

Преимущества применения модели ван Генухтена-Муалема для описания замораживания влагонасыщенных пород также показаны в работе при рассмотрении практической задачи по расчету искусственного замораживания песка, мела и глины для условий шахтного ствола калийного рудника. Полученные модельные температуры сравнивались с данными экспериментальных измерений. Для всех рассмотренных

слоев пород удалось обеспечить рассогласования модельных и измеренных температур не более 1 °С по абсолютной величине на продолжительном временном интервале (180 суток) без дополнительных калибровок модели.

Основной практический вывод работы заключается в следующем: показана важность учета фактических особенностей кривой остаточной влажности замораживаемых пород. Модель ван Генухтена-Муалема способна адекватно воспроизводить эти особенности для широкого круга типов пород в интервалах замораживания. Учет данного фактора позволяет существенно увеличить срок актуальности теплофизических моделей замораживаемых сред и сократить временные затраты на их повторную калибровку по данным натурного мониторинга формирования ледопородного ограждения.

Библиографический список

1. *Levin L., Golovaty I., Zaitsev A., Pugin A., Semin M.* Thermal monitoring of frozen wall thawing after artificial ground freezing: Case study of Petrikov Potash Mine // *Tunnelling and Underground Space Technology* – 2021 – Vol. 107 – article № 103685. <https://doi.org/10.1016/j.tust.2020.103685>
2. *Левин Л. Ю., Семин М. А., Паршаков О. С.* Совершенствование методов прогнозирования состояния ледопородного ограждения строящихся шахтных стволов с использованием распределенных измерений температуры в контрольных скважинах // *Записки Горного института* – 2019 – Т. 237 – С. 268–274. <https://doi.org/10.31897/PMI.2019.3.274>
3. *Цытович Н. А.* Механика мерзлых грунтов: Общая и прикладная. М.: Высшая школа, 1973. – 446 с.
4. *Чеверев В. Г., Брушков А. В., Половков С. А., Покровская Е. А., Сафронов Е. В.* Анализ представлений о механизме криогенной миграции воды в промерзающих грунтах // *Криосфера Земли* – 2021 – Т. 25 – № 5 – С. 3–12. <https://doi.org/10.15372/KZ20210501>
5. *Nishimura S., Gens A., Olivella S., Jardine R. J.* THM-coupled finite element analysis of frozen soil: formulation and application // *Géotechnique* – 2009 – Vol. 59 – № 3 – P. 159–171. <https://doi.org/10.1680/geot.2009.59.3.159>
6. *Semin M., Levin L., Bublik S., Brovka A., Dedyulya I.* Influence of soil salinity on the bearing capacity of the frozen wall // *Frattura ed Integrità Strutturale* – 2024 – Vol. 18 – № 69. P. 106–114. <https://doi.org/10.3221/IGF-ESIS.69.08>
7. *Anderson D. M., Tice A. R.* Predicting unfrozen water contents in frozen soils from surface area measurements // *Journal of Terramechanics* – 1972 – Vol. 393 – № 2 – P. 12–18.
8. *Jin X., Yang W., Gao X., Zhao J., Li Z., Jiang J.* Modeling the Unfrozen Water Content of Frozen Soil Based on the Absorption Effects of Clay Surfaces // *Water Resources Research* – 2020 – Vol. 56 – № 12 – article № e2020WR027482 <https://doi.org/10.1029/2020WR027482>
9. *Van Genuchten M. Th.* A Closed-form Equation for Predicting the Hydraulic Conductivity of Unsaturated Soils // *Soil science society of America journal* – 1980 – Vol. 44, № 5 – P. 892–898. <https://doi.org/10.2136/sssaj1980.03615995004400050002x>
10. *Mualem Y.* A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media // *Water Resources Research* – 1976 – Vol. 12 – № 3 – P. 513–522. <https://doi.org/10.1029/WR012I003P00513>
11. *Zhou M. M., Meschke G.* A three-phase thermo-hydro-mechanical finite element model for freezing soils // *International Journal for Numerical and Analytical Methods in Geomechanics* – 2013 – Vol. 37 – № 18 – P. 3173–3193. <https://doi.org/10.1002/nag.2184>
12. *Vitel M., Rouabhi A., Tijani M., Guérin F.* Modeling heat and mass transfer during ground freezing subjected to high seepage velocities // *Computers and Geotechnics* – 2016 – Vol. 73 – P. 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.compgeo.2015.11.014>

13. *Michalowski R. L.* A constitutive model of saturated soils for frost heave simulations // *Cold Regions Science and Technology* – 1993 – Vol. 22 – № 1 – P. 47–63. [https://doi.org/10.1016/0165-232X\(93\)90045-A](https://doi.org/10.1016/0165-232X(93)90045-A)
14. *McKenzie J. M., Voss C. I., Siegel D. I.* Groundwater flow with energy transport and water–ice phase change: Numerical simulations, benchmarks, and application to freezing in peat bogs // *Advances in Water Resources* – 2007 – Vol. 30 – № 4 – P. 966–983. <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2006.08.008>
15. *Kozłowski T.* A semi-empirical model for phase composition of water in clay–water systems // *Cold Regions Science and Technology* – 2007 – Vol. 49 – № 3 – P. 226–236. <https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2007.03.013>
16. *Zueter A. F., Xu M., Alzoubi M. A., Sasmito A. P.* Development of conjugate reduced-order models for selective artificial ground freezing: Thermal and computational analysis // *Applied Thermal Engineering* – 2021 – Vol. 190. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2021.116782>
17. *Семин М. А., Зайцев А. В., Левин Л. Ю.* Численное решение обратной задачи Стефана при анализе искусственного замораживания породного массива // *Математическое моделирование* – 2021 – Т. 33 – № 2 – С. 93–108. <https://doi.org/10.1016/10.20948/mm-2021-02-07>
18. Отчет о НИР № 60557/85/2017 по объекту «Строительство горно-обоганительного комплекса мощностью от 1.1 до 2.0 млн. тонн хлорида калия в год на сырьевой базе Нежинского (восточная часть) участка Старобинского месторождения калийных солей. Пермь, ГИ УрО РАН, 2017. 85 с.
19. *Бровка Г. П.* Взаимосвязанные процессы тепло- и массопереноса в природных дисперсных средах. Минск: Беларус. навука, 2011 – 363 с.
20. *Bublik S., Semin M., Levin L., Brovka A., Dedyulya I.* Experimental and Theoretical Study of the Influence of Saline Soils on Frozen Wall Formation // *Applied Sciences* – 2023 – Vol. 13 – № 18 – article № 10016. <https://doi.org/10.3390/app131810016>
21. *Kozłowski T.* Some factors affecting supercooling and the equilibrium freezing point in soil–water systems // *Cold Regions Science and Technology* – 2009 – Vol. 59 – № 1 – P. 25–33. <https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2009.05.00>
22. *Семин М. А., Головатый И. И., Бородавкин Д. А.* Анализ методов расчета теплоотдачи между хладоносителем в замораживающей колонке и окружающими породами // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов* – 2022 – Т. 333 – № 3 – С. 154–163. <https://doi.org/10.18799/24131830/2022/3/3032>
23. *Семин М. А., Левин Л. Ю.* Методы расчета искусственного замораживания пород при строительстве шахтных стволов. М.: Научный мир, 2021 – 152 с.

Благодарности:

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания (рег. номер НИОКТР: 126012716039-2).

Для цитирования:

Бублик С.А., Семин М.А. О влиянии моделей кривой содержания незамороженной воды на точность прогноза температурного поля в искусственно замораживаемом породном массиве // *Вестник Пермского федерального исследовательского центра*. – 2026. – № 2. – С. 63–82. <https://doi.org/10.7242/2658-705X/2026.2.5>

Сведения об авторах:

Бублик Сергей Анатольевич, младший научный сотрудник, Горный институт УрО РАН – филиал Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН («ГИ УрО РАН»), 614007, г. Пермь, ул. Сибирская, д. 78а; e-mail: serega-bublik@mail.ru, ORCID: 0000-0002-2084-0002

Семин Михаил Александрович, доктор технических наук, заведующий лабораторией Математического моделирования геотехнических процессов, ученый секретарь, «ГИ УрО РАН»; e-mail: seminma@inbox.ru, ORCID: 0000-0001-5200-7931

**ON THE INFLUENCE OF UNFROZEN WATER CONTENT CURVE MODELS
ON THE ACCURACY OF TEMPERATURE FIELD PREDICTION
IN ARTIFICIAL GROUND FREEZING**

Bublik S.A., Semin M.A.

Mining Institute UB RAS, Perm

Three different models of the content of unfrozen water used in the description of freezing of water-saturated rock masses are considered in the work: the power-law model; the van Genuchten-Mualem model; and the Kozlovsky model. An analysis of the applicability of these models for interpreting laboratory measurement data from sand and clay samples was conducted. It was established that all models describe the experimental data with acceptable accuracy; however, the van Genuchten-Mualem model generally yields the best results, particularly for clay. The validity of applying this model under field conditions was confirmed by mathematical simulation of artificial ground freezing in the shaft of a potash mine. It was found that, over extended periods (six months or more), the discrepancies between the calculated and experimental temperatures in monitoring boreholes remain negligible. This justifies recommending the van Genuchten-Mualem model for simulating artificial freezing of various rock types in monitoring tasks and for designing frozen wall

Keywords: *artificial ground freezing, unfrozen water content, mathematical simulation, mine shaft, potash mine*

Поступила в редакцию: 26.03.2026

Принята к публикации: 17.06.2026

ЦЕОЛИТЫ – БЕЗОПАСНЫЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ СОРБЕНТЫ И НОСИТЕЛИ ТЕРАПЕВТИЧЕСКИХ АГЕНТОВ

Ильинская О.Н., *Институт фундаментальной медицины и биологии Казанского (Приволжского) федерального университета, Казань*

Яковлева Г.Ю., *Институт фундаментальной медицины и биологии Казанского (Приволжского) федерального университета, Казань*

Маргулис А.Б., *Институт фундаментальной медицины и биологии Казанского (Приволжского) федерального университета, Казань*

Колпаков А.И., *Институт фундаментальной медицины и биологии Казанского (Приволжского) федерального университета, Казань*

Глухов М.С., *Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург*

Лопатин О.Н., *Институт геологии и нефтегазовых технологий Казанского (Приволжского) федерального университета, Казань*

Цеолиты – природные алюмосиликаты с пористой структурой – обладают уникальными сорбционными, ионообменными и детоксицирующими свойствами. Наименее токсичным является клиноптилолит, который применяется для обезвреживания сточных вод, улучшения агрофизических свойств почв, стимуляции прорастания семян и роста растений, введения в корма сельскохозяйственных животных и птицы. Настоящий обзор сконцентрирован на вопросах использования цеолитов в медицине в качестве самостоятельной пищевой добавки и как носителя терапевтических агентов. Рассмотрены аспекты сорбции и поэтапного пролонгированного выхода пробиотиков из препарата, созданного совместной лиофилизацией клиноптилолитсодержащей породы и культур молочнокислых бактерий. Охарактеризованы способы обработки природного минерала, его элементный состав и пористость, позволяющая включение пробиотических бактерий и терапевтических белков в полости и каналы цеолита, представляющие собой биопустоты, сформовавшиеся при растворении и перекристаллизации известковистого скелета фоссилизованных остатков биоты. Особое внимание уделено иммобилизации на минеральном носителе бациллярной рибонуклеазы биназы, проявляющей противоопухолевую активность по отношению к клеткам аденокарцином кишечника человека. Показаны перспективность использования органоминеральных комплексов пробиотиков с клиноптилолитом для восстановления микробиоты после токсического воздействия и возможность применения комплексов, иммобилизованных на минерале рибонуклеаз в качестве новых средств противоопухолевой терапии.

Ключевые слова: *цеолитсодержащие породы, клиноптилолит, обработка минерала, пористость, элементный состав, сорбция, пробиотики, терапевтические белки, противоопухолевые рибонуклеазы*

Введение

Широкое распространение в природе, высокая адсорбционная способность по отношению к различным веществам, экологичность и экономичность – это качества, характеризующие природные цеолиты. Уникальность адсорбционных свойств цеолитов определяется их кристаллохимическими особенностями, а именно наличием в их структуре полостных и канальных областей, в которые могут включаться низкомолекулярные и высокомолекулярные соединения, а также микроорганизмы.

В области практической медицины чаще всего используют клиноптилолит, а точнее породу, содержащую минерал группы клиноптилолит-гейландита, как наиболее безопасный материал для детоксикации организма. В настоящем обзоре мы рассматриваем использование этого природного материала для сорбции полезных бактерий и терапевтических белков.

Неотъемлемая часть человеческого организма, микробиом кишечника, развивается параллельно с развитием хозяина и сохраняет базовую стабильность и разнообразие. Динамическая композиция микробиоты варьируется в зависимости от индивида, его образа жизни и состояния здоровья. Современные проблемы восстановления микробиоты кишечника после антибиотико-, химио- и радиотерапии, а также при иных токсических воздействиях, в частности, отравлениях, в основном решаются введением в организм известных пробиотиков. Пробиотики зарекомендовали себя как перспективные биотерапевтические средства, способные подавлять устойчивые к множеству лекарств патогены посредством различных механизмов, включая секрецию антимикробных метаболитов (бактериоцинов, органических кислот, короткоцепочечных жирных кислот и перекиси водорода), конкурентное вытеснение, нарушение механизма кворум-сенсинга и иммуномодуляцию [1]. Производятся как сухие формы препаратов для последующего приготовления суспензий, так и жидкие формы, характеризующиеся быстрым восстанавливающим эффектом, но с отсутствием пролонгированного действия, имеющие ограниченный срок хранения. Их клиническое применение ограничено низкой стабильностью в условиях воздействия факторов окружающей среды и желудочно-кишечного тракта. Вегетативные формы пробиотических бактерий быстро теряют жизнеспособность при попадании в кислую среду желудка, и, соответственно, не могут адсорбироваться на слизистой кишечника, где они должны занимать доступные ниши, синтезировать полезные метаболиты и проявлять антагонизм к патогенам. Современное понимание функциональной роли микробиоты кишечника в иммунологическом, метаболическом и неврологическом статусе организма инициировало создание новых пробиотических препаратов, включающих сорбент-носитель или полимерную капсулу для защиты бактерий от агрессивной среды желудка. Технологии инкапсуляции, особенно те, которые используют природные биополимеры, такие как альгинат, хитозан, пектин, каррагинан и желатин, существенно улучшили жизнеспособность пробиотиков, стабильность при хранении и высвобождение в определенном месте. Обеспечение пролонгированного выхода пробиотика в желудочно-кишечном тракте остается серьезной актуальной проблемой, которую невозможно решать без накопления фундаментальных знаний о структуре носителя и его динамичном взаимодействии с целевым агентом, а также без доказательных данных об устойчивости, эффективности и безопасности препарата.

Наиболее часто сегодня производится включение пробиотических препаратов в капсулы на основе природных биополимеров белкового или полисахаридного происхождения, которые являются перспективными инновационными биоматериалами для инкапсуляции и доставки лекарственных средств. Большинство технологически совершенных гидрогелей представляет собой природные биополимеры или аналогичные им, в которых трехмерная сеть существует благодаря механическому переплетению полимерных молекул и межмолекулярным взаимодействиям, включающим ионные мостики, водородные связи и гидрофобные взаимодействия [2–4]. Гидрогели альгината натрия, природного линейного полимера из бурых

водорослей отдела *Phaeophyta*, либо капша-каррагинана, линейного анионного полимера из красных водорослей отдела *Rhodophyta*, не токсичны и обладают биосовместимостью и биоразлагаемостью [5, 6]. Биосовместимость гидрогелей с межклеточным матриксом человека, сходство их структуры и физико-химических свойств определяют перспективы их применения в медицине. Корейская компания Cell Biotech (Южная Корея) запатентовала технологию двойного покрытия пробиотиков LAB2PRO™, обеспечивающую выход бактерий именно в кишечнике, однако состав покрытия является коммерческой тайной. В большинстве препаратов капсула, растворяющаяся в желудке практически одновременно, не приводит к поэтапному выходу из нее пробиотика. Лиофилизаты различных пробиотических бактерий из капсул, которые частично предотвращают биодеградацию пробиотиков в желудочно-кишечном тракте, высвобождаются практически сразу после попадания в желудок.

Известно, что общее время транзита пищи составляет 36-48 часов; в желудке пища находится 0.5-2 ч, в тонкой кишке 1-4 ч, в толстой кишке 30-46 ч. В течение ~4-6 часов, проведенных в желудке и тонком кишечнике, лиофилизированные бактерии не успевают трансформироваться в вегетативные формы. Даже некоторые кишечнорастворимые капсулы, оставаясь целыми в желудке и растворяясь в кишечнике, обеспечивают массовое появление вегетативных форм из лиофилизата только в толстом кишечнике, густо заселенном анаэробами, что затрудняет колонизацию эпителия пробиотиками. Повышение биологической эффективности пробиотических препаратов требует создания новых форм, обладающих стабильностью при хранении и обеспечивающих устойчивость пробиотических бактерий в желудочно-кишечном тракте.

Те же самые проблемы возникают при пероральном введении в организм белковых лекарственных препаратов, используемых в противовирусной и противоопухолевой терапии, которая на современном этапе включает вакцины, сыворотки, интерфероны, антитела и т.д. В настоящее время активно ведется поиск решения регулируемого выхода белков. Использование носителей, обеспечивающих постепенное и длительное высвобождение бактерий, также является неотложной задачей для восстановления кишечного микробиома, нарушенного во время интоксикации. В настоящем обзоре приведены данные, подтверждающие перспективность использования природных минеральных носителей группы цеолитов для доставки в организм пробиотиков и терапевтических белков.

Структурные свойства минеральных сорбентов

Значительный массив данных литературы свидетельствует о широчайшем практическом использовании природных сорбентов, таких как цеолит, глина, суглинок, супесь, для сорбции ионов Ni^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} [7] и органических загрязнителей [8], обезвреживания сточных вод [9], улучшения агрофизических свойств почв [10], стимуляции прорастания семян и роста растений [11] а также для введения в корма сельскохозяйственных животных и птицы [12,13]. Настоящий обзор сконцентрирован на использовании цеолитов в медицине в качестве самостоятельной пищевой добавки и как носителя терапевтических агентов.

Активным пропагандистом использования полезных свойств цеолитов был Карл Хехт, профессор нейрофизиологии университета Гумбольдта в Берлине, предложивший концепцию саногенеза, основанную на подходе, включающем стимуляцию,

саморегуляцию и самовосстановление с помощью природных минералов [14]. К таким минералам относятся осадочные и вулканические карбонатно-глинисто-кремнистые цеолитсодержащие породы. С минералогической точки зрения, цеолиты представляют собой целую группу, состоящую из более чем 200 минералов, отличающихся друг от друга, в первую очередь, соотношением алюминия к кремнию, размером так называемых окон – системы каналов и полостей – и морфологией: фибриллярной, ламеллярной либо сферической [15]. Наиболее распространенными минералами группы цеолитов являются клиноптилолит, морденит, гейландит, стильбит и шабазит, встречающиеся на большинстве месторождений. По химическому строению это каркасные алюмосиликаты, во внутрикристаллическом пространстве которых размещены катионы кальция и натрия, а также молекулы воды. Общая химическая формула цеолитов: $Me_x/n[Al_xSi_yO_2(x+y)] \cdot zH_2O$, где Me – металл, n – его степень окисления, x – число атомов алюминия, y – число атомов кремния, z – число молекул воды. Фибриллярные и тонкоигольчатые цеолиты небезопасны. Так, эрионит способен индуцировать развитие мезотелиомы плевры человека [16], натролит проявляет токсичность к клеткам эукариот [17]. Сферическая морфология клиноптилолитсодержащей породы делает ее наиболее безопасным и наименее токсичным материалом, обуславливая его практическое применение в качестве сорбента не только при очистке воды, почвы, но и в разнообразных процессах детоксикации [18]. Структура клиноптилолита представлена трехмерной отрицательно заряженной открытой каркасно-полостной решеткой, состоящей из кремнекислых тетраэдров $(SiO_4)^4-$, соединенных атомами кислорода, причем часть атомов кремния замещена атомами алюминия $(AlO_4)^5-$. Окна клиноптилолита размером 2–15 Å и общим объемом 24–32 % позволяют сорбировать разнообразные низкомолекулярные вещества. В то же время полости и каналы в образцах клиноптилолитсодержащей породы варьируют от 2,5 до 78 мкм, что определяет возможность сорбции в них микроорганизмов. Эти полости, так называемые биопустоты, сформировались преимущественно при растворении и перекристаллизации известковистого скелета фоссилизированных остатков биоты (окаменевшие останки древних организмов, сохранившиеся в осадочных породах в результате минерализации). Для практических целей применяют именно клиноптилолитсодержащую породу, поскольку ее запасы в месторождениях по всему миру измеряются тоннами. В частности, месторождение Дрожжановского района Республики Татарстан, содержащее цеолиты вулканогенно-осадочного происхождения группы клиноптилолит-гейландита, обеспечивает более 13% добываемых цеолитов России. Минералогический состав этой породы включает (%): цеолиты 15-23; глинистые минералы 13-15; фазы кремнезема 25-43; кальцит 18-21; кварц и полевошпат 0.5-14. Химический состав минеральных зерен цеолита Татарско-Шатрашанского месторождения характеризуется преобладанием SiO_2 (65,88%), CaO (17,16%), Al_2O_3 (6,19%), Fe_2O_3 (2,65%). Содержание оксидов магния, натрия, калия, марганца, фосфора и титана не превышает 1.5%; $(H_2O + CO_2)$ находится в пределах 20% [https://zeol.ru/products/feed_additive#!/tab/831630895-2]. Данные сканирующей электронной микроскопии по элементному составу образцов цеолита подтверждают выявленные закономерности [19]. Содержание токсических элементов и радионуклидов минимальны, что, согласно сертификату аккредитации сырья, позволяет считать цеолитсодержащие породы относящимися к I классу применения, пригодными для любого типа использования.

Необходимо отметить, что исходная порода перед применением в медицине требует трибомеханической и температурной обработки. После измельчения цеолит прокаливают при температуре $\sim 500^{\circ}\text{C}$. При высоких температурах атомы алюминия удаляются из кристаллической решетки цеолита в процессе, называемом деалюминированием. Это происходит из-за дегидроксилирования (высвобождения воды при взаимодействии двух ОН-групп), сопровождающегося выходом части атомов алюминия из тетраэдрических положений с образованием алюминио-кислородных фрагментов в полостях цеолита [20,21]. Термическая активация при этой температуре приводит к увеличению пористости цеолита за счет дегидратации и сгорания остаточного органического вещества и является процессом, широко используемым в промышленности и сельском хозяйстве [22]. Дополнительная промывка образцов 96% этанолом дает положительный эффект, выразившийся в уменьшении доли сверхмалых пор и увеличении доли пор среднего размера в образцах, за счет элиминации остаточной органики [23]. Изображения обработанных цеолитов, полученные с помощью трансмиссионного микроскопа, иллюстрируют микрогранулярность цеолита Татарско-Шатрашанского месторождения (А) и наличие в образце биопустот, доступных для сорбции высокомолекулярных веществ и бактерий (Б).

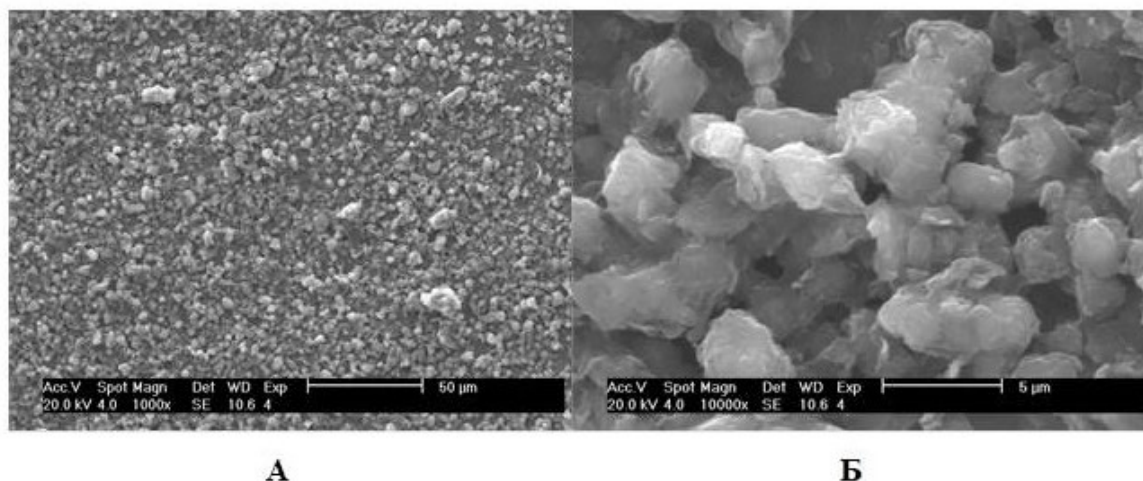


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки микрочастиц клиноптилолитсодержащей породы Татарско-Шатрашанского месторождения, визуализирующая микрогранулярность (А) и полости (Б) образцов (сканирующий электронный микроскоп Phillips XL-30, оснащенный энергодисперсионным спектрометром ESEM, Япония) (фото авторов)

Двух- и трехмерные изображения образцов были получены нами с помощью рентгеновской компьютерной микротомографии. Двумерное изображение представлено ортогональным срезом, выполненным вдоль одной из плоскостей. На снимках визуализируется пористое пространство (синий цвет). В ходе данного исследования использовалась рентгеновская система для компьютерной томографии с разрешением съемки 2 мкм с целью анализа образцов. Величина погрешности метода определяется разрешением, вследствие чего меньшие пустоты не могут быть сегментированы.

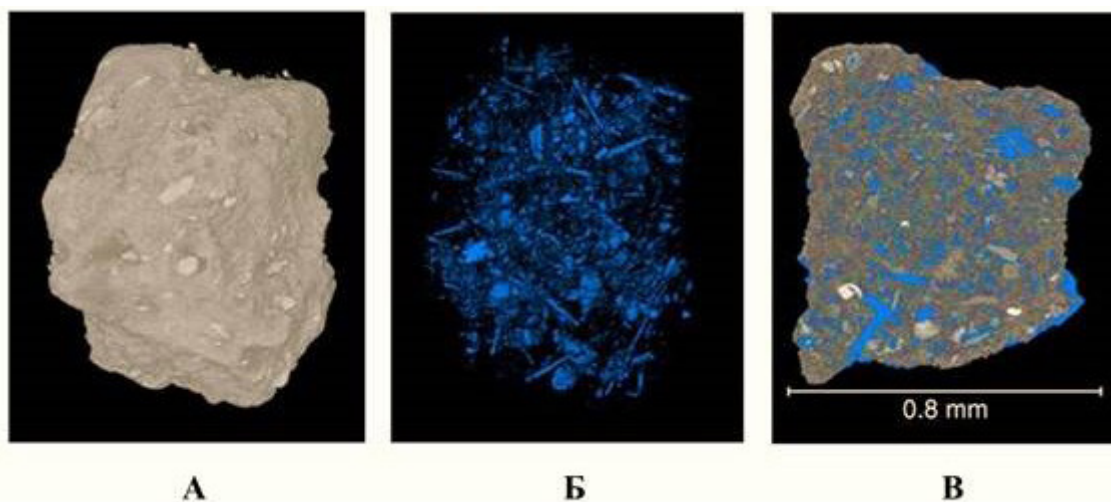


Рис. 2. Томографические изображения образца клиноптилолитсодержащей породы Татарско-Шатрашанского месторождения (Микрофокусный компьютерный рентгеновский томограф, Phoenix V|tome|XS 240, General Electric, Germany): А – объемное изображение образца, Б – объемное изображение порового пространства, В – ортогональный срез с порами, выделенными синим цветом (фото авторов)

Благодаря своим сорбционным свойствам, цеолиты рассматривают как перспективные материалы для оздоровления организма человека. Используются как собственно цеолиты в виде порошков и микрогранул, зарегистрированных как биологически активные вещества и пищевые добавки, рекламируемые в качестве безопасных и эффективных природных сорбентов, выводящих вредные вещества из организма (например, марки «Цеолит пищевой», «Цеолит природный» «Zeolite», «Bionormula», «Литовит-М» и пр.), так и цеолиты в смеси с метабиотиками, пробиотиками и пребиотиками. Комплекс «Бактистатин» представляет собой продукт, состоящий из трех компонентов: метабиотиков-метаболитов *Bacillus subtilis*, природного дезинтоксицирующего сорбента цеолита и пребиотика – гидролизата соевой муки. Показано, что «Бактистатин» оказался эффективным препаратом при синдроме раздраженного кишечника [24-26], а препараты серии «Литовит» улучшали клинико-лабораторные показатели у больных острыми вирусными гепатитами на фоне базисной терапии [27]. «Литовит С» включает природный цеолит, пшеничные и ржаные отруби, а также концентраты бифидо- и лактобактерий. Очевидно, что подобные поликомпонентные смеси не будут вызывать побочных эффектов, тем более что цеолит выводится из организма в неизменном виде. Установлено, что радиоактивно меченый цеолит-клиноптилолит не всасывается в кишечнике человека, а радиоактивная метка, которая могла бы указывать на всасывание клиноптилолита, не обнаруживается ни в щитовидной железе, ни в легких, ни в почках [28].

Из-за уникальной структуры и свойств природных цеолитов, все большее применение в качестве сорбентов находят цеолитоподобные структуры с общим названием ZIF (Zeolitic Imidazolate Frameworks) – высокопористые кристаллические материалы подкласса металлоорганических каркасов, состоящие из ионов металлов (обычно цинка или кобальта) и имидазольных линкером. Это синтетические соединения с похожей на цеолиты структурой, но с более высокой удельной поверхностью и регулируемым размером пор, пригодные для сорбции токсических веществ. В то же

время отмечено, что ZIF обладают выраженной биохимической активностью и чувствительностью к микроокружению опухолей, что обуславливает их уникальный терапевтический потенциал. Их структурная стабильность, регулируемая пористость и биосовместимость дополнительно способствуют перспективам их применения в биомедицине [29]. Однако необходимо отметить, что использование природных цеолитов в связи с широким распространением их месторождений, простотой добычи и обработки экономически более выгодно. Обобщая имеющиеся на сегодня данные литературы, можно выделить следующие полезные свойства цеолитов: наибольшая эффективность цеолита доказана в качестве лечебно-вспомогательного средства сорбционной терапии при заболеваниях, сопровождающихся интоксикацией организма (а); установлено, что цеолиты положительно влияют на метаболические процессы, связанные с поддержанием минерального баланса, выведением из организма ядовитых веществ и продуктов метаболизма, воздействием на симбиотическую микрофлору (б); минерал помогает при хирургической работе с ранами на первом и последующих этапах излечения (в); выявлены детоксикационные, антиоксидантные и иммуномодулирующие эффекты цеолита, а также полезные свойства клиноптилолита для оздоровления кишечника и печени (г) [30].

Цеолиты – носители терапевтических агентов

Любая популяция живых организмов не защищена от токсических воздействий, экологических и психологических факторов стресса. Стресс приводит к изменениям количества и состава микробиома в пищеварительном тракте, которые относят к дисбиозу (по МКБ-10, дисбактериоз кишечника – устаревший термин). Дисбиоз проявляется не только на уровне микробиоты, но и как системные нарушения метаболизма, работы нервной и иммунной систем, что требует коррекции микробиома. Поскольку стадия «оживления» применяемых пробиотических лиофильно высушенных бактерий занимает несколько часов, постепенный выход пробиотиков с минерального носителя дает время для перехода в вегетативные формы в просвете кишечника. Созданный нами путем совместной лиофилизации клиноптилолита и культур молочнокислых бактерий препарат (Рис. 3А) обеспечивает их пролонгированный выход при продвижении по желудочно-кишечному тракту, получены характеристики порового пространства и элементного состава (Рис. 3Б) [19,23].

При этом использование минерального носителя обладает не только пролонгированным действием, но и позитивным сорбирующим токсины эффектом самого цеолита. Так, показано, что у тренировавшихся на открытом воздухе спортсменов прием цеолита оказал благотворное влияние на целостность кишечной стенки, о чем свидетельствует снижение концентрации модулятора плотного соединения зонулина [31]. Проблемы нарушения свертываемости крови и контроль кровотечений в травматологии и хирургии традиционно решаются с помощью гемостатических материалов, в частности, цеолитов. Сегодня пристальное внимание уделяется созданию комплексных препаратов, несущих в своем составе цеолит и кровоостанавливающие пептиды [32]; коллоидные растворы наночастиц цеолита, замещенные серебром и цинком, с антимикробным действием по отношению к *E. coli* и метициллин-резистентному золотистому стафилококку [33]. Полимеры, армированные цеолитами, являются безопасными, недорогими и легкими материалами,

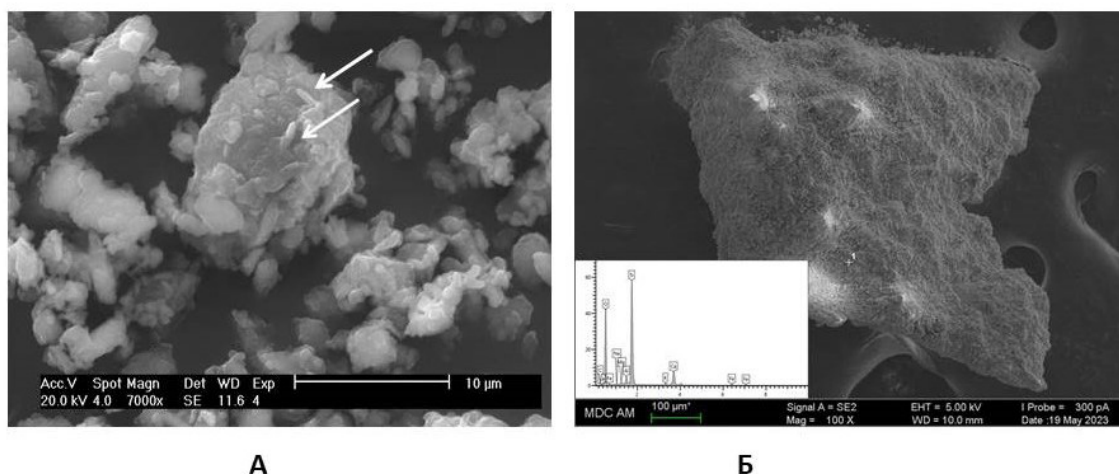


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки образцов препарата цеолита с лактобациллами, указанными стрелками (А), и с данными элементного анализа (Б) (фото А: Phillips XL-30 ESEM; фото Б: аналитический комплекс автоэмиссионной сканирующей электронной микроскопии Merlin (Carl Zeiss), оснащенный энергодисперсионным спектрометром X-Max (Oxford Instruments) (фото авторов)

подходящими для защиты от радиации в медицинской, ядерной и аэрокосмической отраслях [34]. Модифицированный цинком цеолит разрабатывается в качестве новой платформы для контролируемой доставки донепезила, ингибитора холинэстеразы, при лечении нейродегенеративных заболеваний, таких как болезнь Альцгеймера [35]. Цеолиты, модифицированные ионами металлов, такими как серебро (Ag), медь (Cu) или цинк (Zn), демонстрируют значительно усиленный антимикробный эффект при гораздо более низких концентрациях по сравнению с исходными цеолитами. Среди модифицированных металлами цеолитов, цеолит, обработанный серебром, оказался наиболее эффективным, демонстрируя удивительно низкую минимальную ингибирующую концентрацию, всего 16 мкг/мл против различных штаммов бактерий [36]. Учитывая биосовместимость, антибактериальные и противовоспалительные свойства природного цеолита, его включение в состав цементных паст с минеральным триоксидным агрегатом представляется многообещающей стратегией для разработки нового материала для пломбирования верхушки корня зуба [37].

Не прекращаются исследования, направленные на разработку цеолитоподобных синтетических носителей лекарственных средств. Нагруженные кверцетином наночастицы цеолитного имидазолатного каркаса (ZIF-8) на основе термочувствительного гидрогеля с внедренным борнеолом используют для интраназального введения при лечении ишемического инсульта, известного своей частотой и высокой степенью инвалидизации [38]. Одностадийный метод инкапсуляции для загрузки гидрофобного препарата эскулетина в наночастицы на основе ZIF-8 включает последующую модификацию поверхности гиалуроновой кислотой. Созданная композитная система способствует селективному накоплению препарата в месте локализации опухоли за счет специфического связывания с высокоэкспрессируемым рецептором CD44 на поверхности опухолевых клеток [39].

Современная стратегия лечения рака все чаще обращается к использованию моноклональных антител, которые избирательно распознают опухолевые клетки, экспрессирующие определенные онкогены, и замедляют или останавливают их рост.

Учитывая, что белковые препараты при пероральном или внутривенном введении подвергаются протеолизу, необходимо применять особые подходы для сохранения их первоначальных свойств в борьбе с различными типами заболеваний. Цеолиты не только успешно связывают целевые белки, но и продлевают их высвобождение [40]. Одним из подходов к элиминации опухолевых клеток является направленная деструкция/модификация молекул их РНК. В связи с этим ферменты рибонуклеазы (РНКазы) обладают терапевтическим потенциалом [41–43]. Разработка и оптимизация нового комплекса на основе противоопухолевой биназы – рибонуклеазы *Bacillus pumilus*, иммобилизованной на микрогранулированной клиноптилолитсодержащей породе, привела к обеспечению ее пролонгированного высвобождения в желудочно-кишечном тракте и проявлению цитотоксичности по отношению к клеткам аденокарциномы двенадцатиперстной кишки Nutu-80 и аденокарциномы толстой кишки Сасо-2. При этом экстракты цеолитов цитотоксичностью не обладали [44]. Отметим, что экспериментальный гидродинамический радиус димера биназы, определенный нами ранее методом ЯМР, составляет 2.1 нм [45], что позволяет белку находиться в полостях и каналах цеолита. Методом атомно-силовой микроскопии установлено, что частицы биназы в растворе превышают размер димера и достигают в поперечном сечении 7 нм, что не препятствует их адсорбции в мезо- и макропоры микрометрового размера [44].

Природные цеолиты в сочетании с гидрофильными полисахаридами в составе матрицы особенно перспективны, поскольку последние не раздражают кишечник и постепенно расщепляются специфическими гликозидазами, освобождая функциональный агент. Гранулярный и мелкодисперсный клиноптилолиты в составе полисахаридного матрикса, загруженного перспективным терапевтическим агентом биназой, проявляющей селективную цитотоксичность к опухолевым клеткам, лучше удерживают белок по сравнению с чистыми цеолитами и обеспечивают постепенный полный выход фермента за 18 часов. При этом фермент сохраняет каталитическую активность и вызывает апоптоз 22-24% популяции клеток аденокарциномы двенадцатиперстной кишки человека NuTu80 [46].

Что касается иммобилизованных пробиотиков, то они могут быть моно- и мультиштаммовыми, содержат в своем составе сорбенты типа активированных углей и чаще всего производятся в лиофильно высушенном виде. Установлено, что сорбированные на активированном угле *Bifidobacterium bifidum* 1 и *Lactobacillus plantarum* 8P-A3 повышали эффективность лечения инвазивной дизентериеподобной острой кишечной инфекции у госпитализированных пациентов [47]. В качестве сорбентов для жидких пробиотиков используются и цеолиты, однако жидкие пробиотики имеют ограниченный срок хранения [48]. Кроме того, термин «иммобилизация» не является корректным для обычной смеси сорбента и жидких культур пробиотиков, а их эффективность не сравнивается с чистым сорбентом.

Результаты исследования созданной новой формы препарата активных лактобацилл на природном цеолите клиноптилолитовой группы, который является одним из наиболее распространенных аутигенных силикатных минералов, встречающихся в осадочных породах, подтвердили защитный эффект минерала, зарегистрированный при инкубации образцов в желудочном соке. Оптимизированные условия совместной лиофильной сушки носителя с бактериями обеспечили сохранение их жизнеспособности в течение 8 месяцев, не отличавшейся по уровню от состояния лиофильно высушенных бактерий без носителя. Среди включенных в препараты штаммов *L. plantarum*,

L. acidophilus, *L. crispatus*, *L. delbrueckii spvcvncbpr. bulgaricus* обладали высоким уровнем кислотообразования и стабильностью в желудочно-кишечных жидкостях [49, 50]. Таким образом, использование цеолита в качестве носителя для пробиотиков имеет большие перспективы для восстановления микробиоты – ключевого игрока в вопросах здоровья и болезней.

Заключение

Уникальные физические и химические свойства цеолитов делают их чрезвычайно полезными в самых разных областях применения, включая агрономию, экологию, промышленные процессы и медицину. Благодаря ионообменным, сорбционным и детоксикационным свойствам, использование клиноптилолита *in vivo* значительно возросло. Особенно широко этот минерал применяют для восстановления кишечной микробиоты, нарушенной вследствие различных токсических воздействий. Кишечная микробиота – это сложное и динамичное сообщество, которое влияет на иммунную и метаболическую системы хозяина от рождения до взрослого возраста. Дисбаланс в ее составе связан с развитием воспаления, инсулинорезистентности, а также метаболических и иммунных расстройств. Потенциал вмешательств для модулирования кишечной микробиоты, таких как пробиотики, пребиотики, синбиотики и метабиотики, еще до конца не исчерпан, поскольку не решена проблема оптимальной доставки бактериальных препаратов в кишечник. Количество клинических исследований клиноптилолита на людях пока невелико, и ранее описанные его иммуномодулирующие, противораковые и антиоксидантные эффекты нуждаются в более подробном изучении. Однако уже ясно, что этот минерал имеет большие перспективы в качестве носителя пробиотиков и терапевтических белков.

Библиографический список

1. Kart U., Smagulova D., Khairtadinova D., Raimbekova A., Hortelano G.H. Encapsulated probiotics as antimicrobial agents: mechanisms and delivery strategies against multidrug-resistant pathogens // *Frontiers in Cellular and Infection Microbiology*. – 2026. – Vol. 16. – Article 1738291. <https://doi.org/10.3389/fcimb.2026.1738291>
2. Chirani N., Yahia L'H., Gritsch L., Motta F.L., Chirani S., Fare S. History and applications of hydrogels // *Journal of Biomedical Sciences*. – 2015. Vol. 4. – P. 1-23. <https://doi.org/10.4172/2254-609X.100013>
3. Xu J., Liu S., Chen G., Chen T., Song T., Wu J., Shi C., He M., Tian J. Engineering biocompatible hydrogels from bicomponent natural nanofibers for anticancer drug delivery // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 2018. – Vol. 66. – No. 4. – P. 935-942. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.7b04210>
4. Kouser R., Vashist A., Zafaryab M., Rizvi M.A., Ahmad S. pH-Responsive biocompatible nanocomposite hydrogels for therapeutic drug delivery // *ACS Applied Bio Materials*. – 2018. – Vol. 1. – No. 4. – P. 1810-1822. <https://doi.org/10.1021/acsabm.8b00260>
5. Derkach S.R., Voron'ko N.G., Kuchina Yu.A., Kolotova D.S., Gordeeva A.M., Faizullin D.A., Gusev Yu.A., Zuev Yu.F., Makshakova O.N. Molecular structure and properties of κ-carrageenan-gelatin gels // *Carbohydrate Polymers*. – 2018. – Vol. 197. – P. 66-74. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.05.063>
6. Cook M.T., Tzortzis G., Charalampopoulos D., Khutoryanskiy V.V. Microencapsulation of probiotics for gastrointestinal delivery // *Journal of Controlled Release*. – 2012. – Vol. 162. – No. 1. – P. 56-67. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2012.06.003>
7. Евтюхов С.А., Березюк В.Г. Изучение сорбционных свойств природных алюмосиликатов (глина, суглинок, супесь, цеолит) // *Журнал прикладной химии*. – 2003. – Т. 76. – № 9. – С. 1454-1457.

8. *Dabizha O.N.* Clinoptilolite zeolite mechanochemically modified with polyethylene glycol for the preparation of oil sorbents // *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*. – 2025. – Vol. 16. – No. 5. – P. 640-649/ <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2025-16-5-640-649>
9. *Тремасова А.М., Ларина Ю.В.* Шунгит и цеолит для обезвреживания сточных вод // *Ученые записки Казанской академии ветеринарной медицины им. Н.Э. Баумана*. – 2020. – Т. 243. – № 3. – С. 257-261. <https://doi.org/10.31588/2413-4201-883-243-3-257-261>
10. *Василина Т.К., Балгабаев А.М., Шибикеева А.М., Абилдаев Е.С., Закиева А.А.* Влияние цеолита и модифицированного цеолитного удобрения на агрофизические свойства темно-каштановой почвы в предгорной зоне юго-востока Казахстана // *Почвоведение и агрохимия*. – 2024. – № 3. – С. 62-71. https://doi.org/10.51886/1999-740X_2024_3_62
11. *Dabizha O.N., Soloboeva T.P., Batukhtin A.G.* Effects of mechanically activated clinoptilolite zeolite on growth of perennial leguminous grasses // *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*. – 2025. – Vol. 16. – No. 4. – P. 537-548. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2025-16-4-537-548>
12. *Ярмоц Л.П., Саткеева А.Б., Ярмоц Г.А., Хамидуллина А.Ш.* Цеолит в рационах молочных коров и свиней // *Кормление сельскохозяйственных животных и кормопроизводство*. – 2012. – № 4. – С. 57-64.
13. *Бердников П.П., Федоров А.О.* Гипохлорит и куликовский цеолит в рационе цыплят // *Кормление сельскохозяйственных животных и кормопроизводство*. – 2011. – № 3. – С. 53-58.
14. *Гехт К.* Клиноптилолит-цеолит как важный саногенетический фактор для здоровья человека // *Вестник Международной академии наук. Русская секция*. – 2011. – № 1. – С. 1-14. (эл. издание http://www.heraldrsias.ru/download/articles/Hecht_1.pdf)
15. *Фанерозойские осадочные палеобассейны России: проблемы эволюции и минерогения неметаллов* // *Дистанов У.Г., Аксенов Е.М., Ведерников Н.Н. и др.* – М-во природ. ресурсов Рос. Федерации. Центр. науч.-исслед. ин-т геологии неметалл. полез. ископаемых (ЦНИИГеолнеруд). – Москва, Геоинформмарк, 2000. – 399 с. ISBN 5-900357-39-2.
16. *Attanoos R.L., Churg A., Galateau-Salle F., Gibbs A.R., Roggli V.L.* Malignant mesothelioma and its non-asbestos cause // *Archives of Pathology & Laboratory Medicine*. – 2018. – Vol. 142. – No 6. – P. 753-760. <https://doi.org/10.5858/arpa.2017-0365-RA>
17. *Khojaewa V., Lopatin O., Zelenikhin P., Ilinskaya O.* Zeolites as carriers of antitumor ribonuclease Binase // *Frontiers in Pharmacology*. – 2019. – Vol. 10. – 442. <https://doi.org/10.3389/fphar.2019.00442>
18. *Klinoptilolith-Zeolith -Siliziummineralien und Gesundheit* // *Hecht K., Hecht-Savoley E.* – Spurbuch Verlag, Baunach, 2008. – 248 p. ISBN 987-3-88778-322-8.
19. *Глухов М.С., Лопатин О.Н., Ильинская О.Н., Шиловский О.П.* Микрокомпоненты, макро- и мезопористость и особенности происхождения цеолитсодержащих пород Татарско-Шатрашанского месторождения (Республика Татарстан) // *Георесурсы*. – 2026. – Т. 28. – № 1. – С. 120-135. <https://doi.org/10.18599/grs.2026.1.2>
20. *Xu W., Li L.Y., Grace J.R.* Dealumination of clinoptilolite and its effect on zinc removal from acid rock drainage // *Chemosphere*. – 2014. – Vol. 111. – P. 427-433. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.03.125>
21. *Кубасов А.А.* Цеолиты – кипящие камни // *Соросовский образовательный журнал*. – 1998. – № 7. – С. 70-76.
22. *Сейтжанова М.А., Досжанов Е.О., Кульдеев Е.И., Мансуров З.А., Тажу К., Танирбергенава С.К., Канжаркан Е., Тажкенова Г.К.* Влияние термической обработки на сорбционные характеристики цеолита применяемого в процессе очистки воды // *Горение и плазмохимия*. – 2023. – Т. 21. – С. 173-179. [https://doi.org/10.18321/cpc21\(3\)173-179](https://doi.org/10.18321/cpc21(3)173-179)
23. *Ilinskaya O., Glukhov M., Yakovleva G., Galeeva A., Kurdi W.* Ribonuclease A-mineral carrier complex as a potential antitumor preparation with prolonged action // *European Journal of Biology EJB*. – 2025. – Vol. 84. – No 1. – P. 62-71 <https://doi.org/10.26650/EurJBiol.2025.1609925>
24. *Лазебник Л.Б.* Инновации в коррекции кишечных дисбиозов различного генеза // *РМЖ Медицинское обозрение*. – 2018. – Т. 2. – № 7. – С. 2-6.

25. Шкляев А.Е., Горбунов Ю.В. Влияние пробиотической терапии на качество жизни пациентов с синдромом раздраженного кишечника // Здоровье, демография, экология финно-угорских народов. – 2015. – № 2. – С. 46-49.
26. Агафонова М.А., Яковенко Э.И., Иванов А.Н., Яковенко А.В. Эффективность препарата бактистатин в лечении постинфекционного синдрома раздраженного кишечника // Лечебное дело. – 2017. – № 3. – С. 54-61.
27. Чуйкова К.И., Вожаков С.В. Оценка клинико-лабораторной эффективности препарата «Литовит» как нового средства патогенетической терапии при острых вирусных гепатитах // Терапевтический архив. – 2005. – Т. 77. – № 11. – С. 29-31.
28. Daskaloff N. Fproximun: Verhalten von isotoopenmarkiertem aktiviertem Klinoptilolith Zeolith während des Durchgangs im Verdauungstrakt // Auszüge vorliegender Forschungsergebnisse. – 2006. P. 41-42.
29. Pan Y., Huang G., Han L., Shen J., Yu Y. From carrier to therapeutic agent: The multifunctional roles of ZIFs in synergistic cancer therapy // Nanomedicine. 2026 – Vol. 74. – Article 102930. <https://doi.org/10.1016/j.nano.2026.102930>
30. Kraljević P.S., Simović M.J., Gumbarević D., Filošević A., Pržulj N., Pavelić K. Critical Review on zeolite clinoptilolite safety and medical applications in vivo // Frontiers in Pharmacology. – 2018. – Vol. 9. – Article 1350. <https://doi.org/10.3389/fphar.2018.01350>
31. Lamprecht M., Bogner S., Steinbauer K., Schuetz B., Greilberger J.F., Leber B., Wagner B., Zinser E., Petek T., Wallner-Liebmann S., Oberwinkler T., Bachl N., Schippinger G. Effects of zeolite supplementation on parameters of intestinal barrier integrity, inflammation, redoxbiology and performance in aerobically trained subjects // Journal of the International Society of Sports Nutrition. – 2015. – Vol. 12. – Article 40. <https://doi.org/10.1186/s12970-015-0101-z>
32. Ma W., Wang Y., Liu X., Li W., Zhao W., Di J., Cong H., Yu B. Advances in coagulation peptides: exploring diverse functions from hemostasis to disease treatment // Colloids Surf B Biointerfaces. – 2026. – Vol. 260. – Article 115383. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2025.115383>
33. Wang Q., Xu X., Yang Y., Shrestha S., Wang B., Dong X., Zhang Z., Wu R., Zheng Y., Wang X., Dutta P.K. Antimicrobial properties of spray-dried silver-zinc nanozeolite particles and their application in formulating antimicrobial electrospun polymeric fibers // Biomaterials Science. – 2026. – Vol. 14. – No 7. – P. 1738-1753. <https://doi.org/10.1039/D5BM00928F>
34. Alharbi A., Alnagran H., Alashrah S. Simulation of gamma-ray attenuation in zeolite-polymer composites for low-cost sustainable radiation shielding // Polymers (Basel). – 2025. – Vol. 17. – No 23. – Article 3141. <https://doi.org/10.3390/polym17233141>
35. Guaya D., Espinoza L.C., Jaramillo-Fierro X., Gualotuña C.D., Sosa L., Calpena A.C. Zinc-Modified mordenite zeolite as a molecular carrier for donepezil: a framework for drug delivery applications // Molecules. – 2025. – Vol. 30. – No 21. – Article 4174. <https://doi.org/10.3390/molecules30214174>
36. Tabesh H., Kharrazi S., Bashiri B.M., Ebadoulah P.P., Poorkhalil A. A comprehensive study on enhancing microbicidal activity of pure and ion-exchanged zeolites through structural and chemical determinants // IET Nanobiotechnology. – 2025. – Vol. 2025. – Article 7012728. <https://doi.org/10.1049/nbt2/7012728>
37. Velickovic S., Pavlovic S., Simovic M.B., Jovanovic I., Zornic S., Kragovic M., Lisanin R., Milosavljevic M., Mladenovic R., Mistic A., Todorovic V.S., Vasovic M. Evaluation of biocompatibility, antimicrobial activity, and immunomodulatory effects of mineral trioxide aggregate modified with zeolite-clinoptilolite as a root-end filling material // BMC Oral Health. – 2025. – Vol. 25. – No. 1. – Article 1159. <https://doi.org/10.1186/s12903-025-06587-x>
38. Yu Y., Zou Y., Yang M., Li D., Zhao J., He Y., Bai X., Wu Y., Yao F., Fan H. Quercetin-loaded zeolitic imidazolate framework-8 nanoparticles through borneol-embedded hyaluronic acid hydrogel for ischemic stroke treatment // International Journal of Biological Macromolecules. – 2026. – Vol. 340. – No Pt 1. – Article 149821. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2025.149821>
39. Han L., Yin W., Zhao L., Niu Q., Li P., Fu X. Hyaluronic acid-modified zeolitic imidazolate framework as a drug carrier for aesculetin delivery in tumor-targeted therapy // ChemMedChem. – 2026. – Vol. 21. – No 1. – Article e202500732. <https://doi.org/10.1002/cmdc.202500732>

40. *Исламова Р.Р., Яковлева Г.Ю., Тюрин А.Н., Ильинская О.Н., Лопатин О.Н.* Цеолиты Татарско-Шатрашанского месторождения как носители модельного альбумина для перспективной адсорбции терапевтических белков // Записки Российского минералогического общества. – 2022. – Т. 151. – № 1. – С. 105-113.
41. *Dudkina E.V., Nadyrova A.I., Luginskaya S.A., Kosnyrev A.S., Ulyanova V.V., Ilinskaya O.N.* Modern Approaches to Anti-EGFR Therapy // Molecular Biology (Mosk). – 2025. – Vol. 59. – No 6. – P. 909-927. (in Russian). <https://doi.org/10.7868/S3034555325060034>
42. *Dudkina E., Ulyanova V., Asmandiyarova V., Vershinina V., Ilinskaya O.* Two main cancer biomarkers as molecular targets of binase antitumor activity // BioMed Research International. – 2024. – 2024. – Article 8159893. <https://doi.org/10.1155/2024/8159893>
43. *Surchenko Y.V., Dudkina E.V., Nadyrova A.I., Ulyanova V.V., Zelenikhin P.V., Ilinskaya O.N.* Cytotoxic potential of novel bacillary ribonucleases balnase and balifase // BioNanoScience. – 2020. – Vol. 10. – No 2. – P. 409-415. <https://doi.org/10.1007/s12668-020-00720-6>
44. *Ilinskaya O., Yakovleva G., Zelenikhin P., Kolpakov A., Kurdy W., Glukhov M., Sedov I., Kharintsev S.* Novel Organomineral Complex with Prolonged Antitumor Action // International Journal of Molecular Sciences. – 2025. – Vol. 26. – No 18. – Article 9205. <https://doi.org/10.3390/ijms26189205>
45. *Ilinskaya O., Ulyanova V., Lisevich I., Dudkina E., Zakharchenko N., Kusova A., Faizullin D., Zuev Y.* The native monomer of Bacillus pumilus ribonuclease does not exist extracellularly // BioMed Research International. – 2018. – Vol. 2018. – Article 4837623. <https://doi.org/10.1155/2018/4837623>
46. *Зеленихин П.В., Галеева А.Г., Исламова Р.Р., Лопатин О.Н., Яруллин Р.С., Ильинская О.Н.* Гибридные органоминеральные носители для терапевтических белков // Биоорганическая химия. – 2023. – Т. 49. – № 2. – С. 178-187. <https://doi.org/10.31857/S0132342323020239>
47. *Мескина Е.Р.* Сравнительная эффективность препаратов пробиотиков в лечении острых инвазивных (дизентериеподобных) кишечных инфекций у детей, госпитализированных в стационар // Педиатрия. Журнал им. Г.Н. Сперанского. – 2019. – Т. 98. – № 6. – С. 118-126.
48. *Белова И.В., Точилина А.Г., Соловьева И.В., Новикова Н.А., Ефимов Е.И., Иванова Т.П., Жирнов В.А.* Использование цеолитов в составе иммобилизованных мультипробиотиков // Медицинский альманах. – 2014. – № 2 (32). – С. 74-77.
49. *Ilinskaya O.N., Galeeva A.G., Kharitonova M.A., Kolpakov A.I., Glukhov M.S., Lopatin O.N.* Probiotics on a mineral zeolite-containing carrier // Microbiology. – 2023. – Vol. 92. – No S1. – P. S37-S40. <https://doi.org/10.1134/S002626172360372X>
50. *Ilinskaya O., Galeeva A., Glukhov M., Kurdy W., Zelinikhin P., Kolpakov A., Yakovleva G., Lopatin O.* New Design and Characteristics of Probiotics Immobilized on a Clinoptilolite-Containing Tuff // Scientia Pharmaceutica. – 2024. – Vol. 92. – No 3. – Article 46. <https://doi.org/10.3390/scipharm92030046>

Благодарности:

Работа выполнена в рамках гранта Российского Научного Фонда (РНФ № 24-14-00059 «Органоминеральные комплексы с пробиотической и противоопухолевой активностями для восстановления микробиоты и поддержания здоровья кишечника»).

Для цитирования:

Ильинская О.Н., Яковлева Г.Ю., Маргулис А.Б., Колпаков А.И., Глухов М.С., Лопатин О.Н. Цеолиты – безопасные минеральные сорбенты и носители терапевтических агентов // Вестник Пермского федерального исследовательского центра. – 2026. – № 2. – С. 83–96. <https://doi.org/10.7242/2658-705X/2026.2.6>

Сведения об авторах:

Ильинская Ольга Николаевна, доктор биологических наук, профессор, академик АН Республики Татарстан, заведующий кафедрой микробиологии, Институт фундаментальной медицины и биологии Казанского (Приволжского) федерального университета («ИФМИБ КФУ»), 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18; e-mail: Ilinskaya_kfu@mail.ru, ORCID: 0000-0001-6936-2032

Яковлева Галина Юрьевна, кандидат биологических наук, доцент кафедры микробиологии, «ИФМИБ КФУ»); e-mail: yakovleva_galina@mail.ru, ORCID: 0000-0002-8504-3434

Маргулис Анна Борисовна, кандидат биологических наук, доцент кафедры микробиологии, «ИФМИБ КФУ»); e-mail: anna.margulis@kpfu.ru, ORCID: 0000-0003-1828-5254

Колпаков Алексей Иванович, кандидат биологических наук, доцент, ведущий научный сотрудник, НИИ «Биоситнеза и биотехнологии ферментов», «ИФМИБ КФУ»); e-mail: ljoscha@mail.ru, ORCID: 0000-0001-9742-5512

Глухов Михаил Сергеевич, кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник лаборатории геохимии и рудообразующих процессов, Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН («ИГГ УрО РАН»), 620016, г. Екатеринбург, ул. Академика Вонсовского, д. 15; e-mail: gluhov.mikhail2015@yandex.ru, ORCID: 0000-0002-5075-7066

Лопатин Олег Николаевич, доктор геолого-минералогических наук, профессор кафедры минералогии и литологии, Институт геологии и нефтегазовых технологий Казанского (Приволжского) федерального университета («ИГиНГТ КФУ»), 420111, г. Казань, ул. Кремлевская, 4/5; e-mail: oleg.lopatin@kpfu.ru ORCID: 0000-0002-2335-6734

ZEOLITES ARE SAFE MINERAL SORBENTS AND CARRIERS OF THERAPEUTIC AGENTS

Ilinskaya O.N.¹, Yakovleva G. Yu.¹, Margulis A.B.¹,
Kolpakov A.I.¹, Glukhov M.S.², Lopatin O.N.³

¹*Institute of Fundamental Medicine and Biology, Kazan (Volga Region) Federal University, Kazan*

²*A.N. Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry UB RAS, Yekaterinburg*

³*Institute of Geology and Petroleum Technologies, Kazan (Volga Region) Federal University, Kazan*

Zeolites are natural aluminosilicates with a porous structure. They possess unique sorption, ion-exchange, and detoxifying properties. Clinoptilolite is the least toxic and is used to treat wastewater, improve the agrophysical properties of soils, stimulate seed germination and plant growth, and incorporate into livestock and poultry feed. This review focuses on the use of zeolites in medicine, both as stand-alone dietary supplements and as carriers of therapeutic agents. The sorption and staged, prolonged release of probiotics from a preparation created by the combined lyophilization of clinoptilolite-containing rock and lactic acid bacteria cultures are discussed. The methods for processing the natural mineral, its elemental composition, and porosity are characterized. This porosity allows for the incorporation of probiotic bacteria and therapeutic proteins into the cavities and channels of the zeolite, which are biovoids formed during the dissolution and recrystallization of the calcareous skeleton of fossilized biota. Particular attention is paid to the immobilization of the bacillary ribonuclease binase, which exhibits antitumor activity against human intestinal adenocarcinoma cells, on a mineral carrier. The potential for using organomineral complexes of probiotics with clinoptilolite for restoring the microbiota after toxic exposure is demonstrated, as well as the potential for using complexes of ribonucleases immobilized on the mineral as new antitumor therapeutic agents.

Keywords: *zeolite-containing rocks, clinoptilolite, mineral processing, porosity, elemental composition, sorption, probiotics, therapeutic proteins, antitumor ribonucleases*

Поступила в редакцию 08.04.2026
Принята к публикации: 10.06.2026

ДИАЛКИЛОВЫЕ ЭФИРЫ ФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ В ПОЧВАХ, БИОДЕГРАДАЦИЯ ФТАЛАТОВ И БИОРЕМЕДИАЦИЯ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ

Назаров А.В., *Институт экологии и генетики микроорганизмов УрО РАН, Пермь*

Представлен обзор данных о диалкиловых эфирах фталевой кислоты (ЭФК) в почвах. ЭФК повсеместно присутствуют в почвах. Наиболее часто обнаруживаемыми ЭФК в почвах являются дибутилфталат, диэтилгексилфталат, диметилфталат, диэтилфталат, диизобутилфталат. Известно, что они обладают токсическим, канцерогенным и тератогенным действием, способны связываться с рецепторами клеток и нарушать гормональную регуляцию процессов жизнедеятельности живых организмов. Поэтому наличие данных соединений в почвах потенциально может оказывать негативное влияние на человека и другие живые организмы. Источники поступления ЭФК в почвы – антропогенное загрязнение и биологический синтез этих веществ растениями и микроорганизмами. У почвенных микроорганизмов способность к деструкции ЭФК обнаружена у грибов (*Aspergillus flavus*, *Agrocybe praecox*, *Crucibulum leae*) и бактерий родов *Achromobacter*, *Acinetobacter*, *Agrobacterium*, *Arthrobacter*, *Bacillus*, *Burkholderia*, *Delftia*, *Dietzia*, *Enterobacter*, *Erythrobacter*, *Glutamicibacter*, *Gordonia*, *Halomonas*, *Ideonella*, *Idiomarina*, *Kluyvera*, *Marinobacter*, *Martelella*, *Methylobacillus*, *Oceanisphaera*, *Ochrobactrum*, *Paenarthrobacter*, *Phytobacter*, *Priestia*, *Providencia*, *Pseudoarthrobacter*, *Pseudomonas*, *Rhodococcus*, *Sphingobium*, *Stappia*, *Stutzerimonas*, *Variovorax*. Основными существующими технологиями очистки почв от ЭФК являются внесение бактерий-деструкторов фталатов (биоаугментация) и использование для очистки почвы растений (фиторемедиация). Сделан вывод о недостаточной изученности почвенных ЭФК и необходимости более полного исследования их распространения, роли в биогеоценозах и влияния на здоровье человека, а также изучения сообществ микроорганизмов-деструкторов данных соединений в природных почвах.

Ключевые слова: *эфиры фталевой кислоты, токсичность, почвы, биodeградация, биоремедиация*

Диалкиловые эфиры фталевой кислоты (ЭФК, фталаты) являются гидрофобными, малолетучими, высококипящими жидкостями, малорастворимыми в воде [1]. Интерес к данным соединениям обусловлен тем, что ЭФК наряду с дихлордифенилтрихлорэтаном (ДДТ) и его метаболитами, диоксинами, полихлорированными бифенилами, полибромидными дифениловыми эфирами, бисфенолом А, акриламидами и другими токсическими веществами техногенного и природного происхождения относятся к эндокринным дизрапторам [2]. Эндокринные дизрапторы – гормонально активные соединения, которые в низких концентрациях способны нарушать гормональную регуляцию процессов жизнедеятельности живых организмов. Воздействие эндокринных дизрапторов может приводить к нарушению репродуктивных функций организма, расстройствам работы нервной и иммунной систем, некоторым видам рака, проблемам с дыханием, нарушениям обмена веществ (ожирению, диабету), сердечно-сосудистым заболеваниям, нарушениям роста и другим негативным последствиям [2, 3]. Кроме

того, ЭФК широко распространены в окружающей среде, они обнаруживаются в подземных и поверхностных водах, в почвах, в осадках водоемов, в животных и растениях [4]. Почва является важнейшим компонентом биосферы, обеспечивающим существование человека, наземных растений и животных, а также функционирование биосферы в целом. Поэтому в настоящее время актуально изучение содержащихся в почвах токсичных соединений, таких как фталаты, которые могут представлять потенциальную опасность для природы и человека. Однако работы, обобщающие данные о почвенных ЭФК, их распространении в почвах и биологической роли, а также биоремедиации загрязненных фталатами почв крайне немногочисленны [5, 6, 7]. При этом обзорные статьи, принимающие во внимание исследования российских ученых по данным вопросам, практически отсутствуют.

Цель настоящей работы – обзор существующих данных о почвенных сложных эфирах фталевой кислоты, а именно обобщение сведений об их содержании в почвах, биологической роли, а также о биодеградации данных соединений почвенными микроорганизмами и биоремедиации почв, загрязненных фталатами.

Содержание ЭФК в почвах. В настоящее время данные соединения выявлены в почвах повсеместно. ЭФК были обнаружены во всех образцах почв, отобранных на территории следующих городов: Москва (Россия) [8], Пермь (Россия) [9], Нови-Сад (Сербия) [10], Париж (Франция) [11], Пекин (Китай) [12-14], Сиань (Китай) [15], Гуанчжоу (Китай) [16]. ЭФК были найдены в сельскохозяйственных почвах во всех почвенных пробах в Чехии [17], Дании [18], Франции [11], Китае [19-23]. Фталаты обнаруживаются в почвах не только антропогенных экосистем, но и природных сообществ. Так, отмечено наличие ЭФК в лесной почве во Франции [11], в наших исследованиях – во всех проанализированных образцах почв особо охраняемой природной территории (ООПТ) заказника «Предуралье» (Пермский край, Россия) [24].

Наибольшее количество данных о содержании ЭФК в почвах получено на примере городских и сельскохозяйственных почв. В городских почвах Москвы суммарное содержание ЭФК составляет 4.39–397.00 мг/кг [8], Перми – 0.008–0.100 мг/кг [9], Нови-Сада – 0.0002–2.12 мг/кг [10], Гуанчжоу – 1.67–322.00 мг/кг [16], Пекина – 2.30–24.71 мг/кг [12], 0.02–3.14 [13], 0.51–7.96 [14], Сианя – 0.19–19.15 [15]. Суммарное содержание ЭФК в сельскохозяйственных почвах Китая составляло 0.15–9.68 мг/кг [19], 3.00–45.67 мг/кг [20], 0.22–33.60 мг/кг [21], 0.05–10.40 мг/кг [22], 0.05–3.57 мг/кг [23], 0.76–1.59 мг/кг [25], 0.45–4.44 мг/кг [26], в сельскохозяйственных почвах Дании – 0.02–3.27 мг/кг [18]. Почвы, отобранные во Франции, имели следующее содержание ЭФК: 0.06 мг/кг (лесная почва), 0.154–0.407 (сельскохозяйственные почвы), 1.09 мг/кг (городские почвы в Париже) [11]. Согласно нашим исследованиям, суммарное содержание пяти фталатов (диметилфталат, диэтилфталат, диизобутилфталат, дибутилфталат, диэтилгексилфталат) в почвах заказника «Предуралье» находится в диапазоне 0.012–0.461 мг/кг [24].

Качественный состав почвенных ЭФК. Обычно в наибольшем количестве в почвах из ЭФК содержатся дибутилфталат (ДБФ) и диэтилгексилфталат (ДЭГФ), в некоторых случаях из ЭФК в почвах также могут преобладать диизобутилфталат (ДиБФ) и диизонилфталат (ДиНФ), кроме данных соединений, в почвах часто встречаются диметилфталат (ДМФ) и диэтилфталат (ДЭФ) (Рис. 1). В большинстве исследований в общем количестве ЭФК в городах преобладал ДЭГФ, доля которого в спектре фталатов достигала 59% в почвах Пекина [14], 47–93% в почвах Гуанчжоу

[16], 70–96% в почвах Нови-Сада [10], 62–73% в почвах Перми [9]. В большинстве почв Москвы и Сианя основную долю в общем количестве ЭФК составлял ДБФ – 58–75% [8] и 51–69% [15], соответственно. Исключением в Москве являлись территории, не вовлеченные в хозяйственную деятельность, где превалировал ДиБФ (41%) [8], в Сиане – территории жилой зоны, с доминированием в спектре почвенных фталатов ДЭГФ (45%) [15]. В сельскохозяйственных почвах Дании в большинстве случаев в составе ЭФК преобладал ДЭГФ [18]. Установлено, что ДБФ и ДЭГФ являются основными компонентами ЭФК, содержащихся в сельскохозяйственных почвах Китая и Нидерландов [12, 20, 27]. Во Франции в лесной и сельскохозяйственных почвах в общем содержании ЭФК преобладал ДЭГФ, в городской почве (Париж) – ДиНФ [11]. При анализе содержания ДБФ и ДЭГФ в почвах заказника «Предуралье» установлено, что ДБФ является главной составляющей в спектре фталатов (55–96%) в почвах пихтово-еловых и дубового лесов [24]. В почвах пойменных, луговых (дерново-луговая почва), синантропных фитоценозов, а также кленово-липовых лесов преобладающим соединением в общем содержании фталатов был ДЭГФ (54–87%). В дерново-карбонатных почвах лугов доля ДБФ (35–56%) и ДЭГФ (40–62%) в общем содержании фталатов была примерно одинаковой. Вклад ДМФ и ДЭФ в общее содержание эфиров фталевой кислоты в почвах составлял 0–1%, ДиБФ – 0–10%.

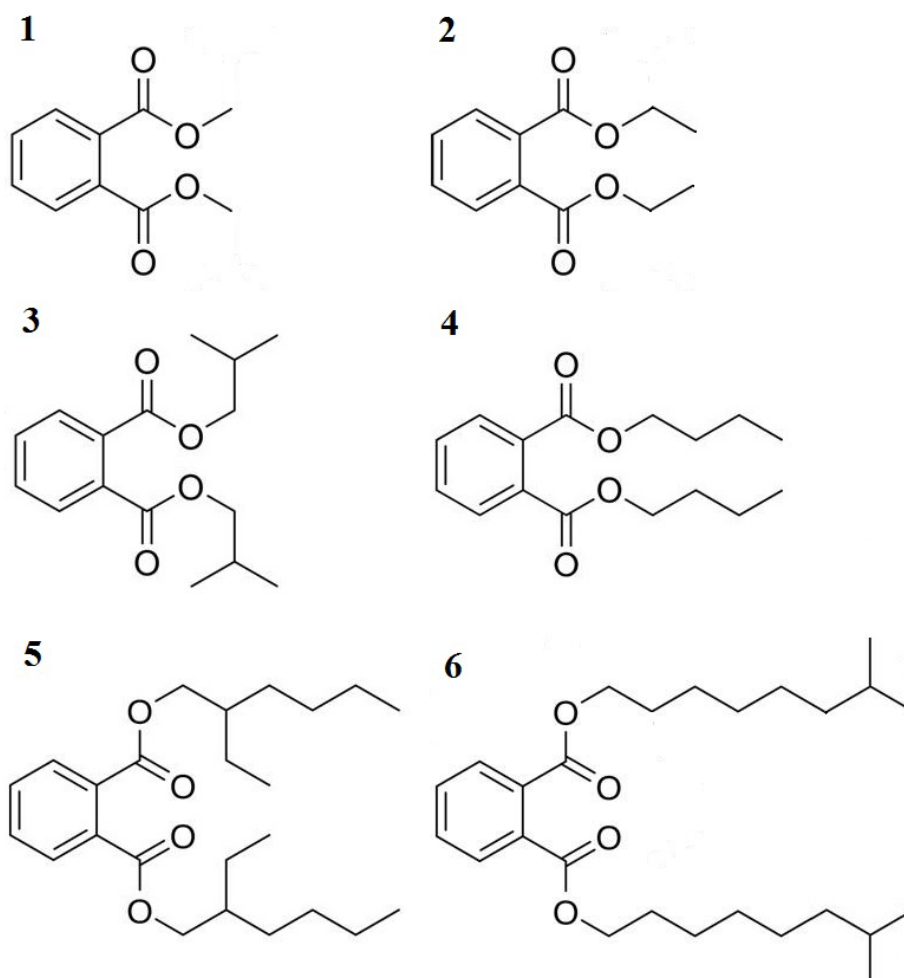


Рис. 1. Структурные формулы ЭФК. 1. Диметилфталат. 2. Диэтилфталат. 3. Диизобутилфталат. 4. Дибутилфталат. 5. Диэтилгексилфталат. 6. Диизононилфталат

Токсичность ЭФК. В опытах с животными установлено, что при однократном внутрижелудочном, внутрибрюшинном, накожном воздействии фталаты являются малотоксичными соединениями [28]. Однако, как уже было сказано, ЭФК являются эндокринными дизрапторами, поэтому особую опасность данные соединения представляют при длительном поступлении в организм человека или животных [28]. Данные соединения обладают эстрогеноподобным и андрогеноподобным действием, также они обладают способностью связываться с арил-гидрокарбоновым рецептором AhR [29], который связан с детоксикацией ксенобиотиков и канцерогенезом [30], и, кроме того, участвует в воспалительных реакциях иммунной системы [31]. Поэтому данные соединения обладают токсичностью для животных и человека, отрицательно влияя на печень, почки, дыхательную, нервную и эндокринную системы, а также репродуктивные функции [28]; для некоторых ЭФК установлено эмбриотоксическое, тератогенное и канцерогенное действие [32]. Предполагается, что фталаты оказывают негативный эффект на здоровье людей, проживающих на территориях с повышенным содержанием ЭФК в почвах [10, 13, 15].

Известно, что фталаты в почве токсически воздействуют также на растения и почвенные микроорганизмы [33, 34]. Присутствие данных веществ в почве снижает продуктивность растений, уменьшает биомассу, длину корней и побегов, подавляет прорастание семян [35, 36]. При воздействии ЭФК на растения наблюдается снижение концентрации хлорофиллов а и b, каротиноидов [37, 38], индукция окислительного стресса и повреждение мембран хлоропластов и митохондрий активными формами кислорода [36-39]. ЭФК обладают бактерицидным и фунгицидным действием [40, 41]. Повышенное содержание ЭФК в почве уменьшает разнообразие почвенных микроорганизмов, меняет их соотношение, а также снижает их дыхание и ферментативную активность [35, 40]. ЭФК с меньшей молекулярной массой более токсичны для почвенных микроорганизмов, животных и человека, чем ЭФК с большим молекулярным весом [28, 34, 40, 42], то есть с увеличением массы молекул данных соединений их отрицательное воздействие на живые организмы снижается.

В России, как и в подавляющем числе стран, содержание ЭФК в почвах не нормируется. В Дании рекомендуемыми допустимыми содержаниями ДМФ, ДЭФ, ДиБФ и ДБФ в почвах являются 0.1 мг/кг, для ДЭГФ, ДиНФ и суммарного содержания ЭФК – 1 мг/кг [43].

Пути поступления ЭФК в почвы. В настоящее время годовой объем промышленного производства ЭФК в мире оценивается в 8-10 млн. тонн в год [44, 45]. В России по некоторым оценкам выпускается 160-170 тыс. тонн ЭФК в год [46]. При этом не менее 70-80% произведенных ЭФК используется в качестве пластификаторов при изготовлении пластмасс [47]. При эксплуатации и утилизации пластиков ЭФК из них диффундируют в окружающую среду. Поэтому загрязнение биосферы синтетическими полимерами считается основной причиной повышенного содержания в ней ЭФК [8, 48]. Источниками поступления ЭФК в почву могут быть также пестициды и удобрения, содержащие фталаты в качестве примесей, орошение сточными водами, а также промышленные выбросы [5].

В то же время имеются данные о способности у микроорганизмов и растений продуцировать ЭФК, что может также являться причиной повышения содержания ЭФК в окружающей среде [49, 50]. Например, ДБФ и ДЭГФ обнаружены во всех образцах 31 вида высших растений, относящихся к различным таксономическим

группам (мхи, плауны, хвощи, папоротники, хвойные голосеменные, однодольные и двудольные цветковые), а также в культурах растительных клеток *Aconitum baicalense*, *A. barbatum*, *Nicotiana tabacum*, *Saussurea controversa*, *Scorzonera hispanica*, *Solanum tuberosum* [51]. В обзоре [49] приведены сведения о наличии ЭФК в 44 видах высших растений и водорослей из 38 семейств. При проведении скрининга на наличие ДБФ в растениях Калмыкии и Ростовской области данное соединение было обнаружено в 7 из 29 видов растений [52].

ДБФ выявлен в чистых культурах бактерий рода *Streptomyces* [53-57], в культуре *Streptomyces bangladeshensis* обнаружен ДЭГФ [58]. В клетках бактерий *Pectobacterium carotovorum*, *Rhizobium rhizogenes*, *R. radiobacter*, *R. leguminosarum*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas syringae* найдены ДБФ и ДЭГФ, в *Clavibacter michiganensis* – ДБФ и бутил-тетрадецил фталат [59, 60], в *Brevibacterium mcbrellneri* – ДЭФ и ДБФ [61], в *Helicobacter pylori* – ДЭФ [62]. Наличие ЭФК выявлено в культурах микромицетов родов *Aspergillus* [63-65], *Penicillium* [63, 66, 67], *Trichoderma* [63, 68].

Помет животных также может быть источником поступления ЭФК в почву. Сообщается о наличии ДБФ в помете сайгака (*Saiga tatarica*) [52]. Согласно исследованию [19], концентрация ЭФК в курином помете составила в среднем 6.8 мг/кг, в свином навозе – 4.6 мг/кг, в коровьем навозе – 3.7 мг/кг, в утином помете – 2.2 мг/кг. Поэтому в почвах, удобренных коровьим навозом или куриным пометом, наблюдалось повышенное содержание ЭФК в сравнении с не удобренными почвами [12, 17]. По мнению А.Е. Скопина с соавторами [52], наличие ЭФК в помете животных обусловлено поеданием животными растений, содержащих фталаты, и наличием в пище животных ЭФК техногенного происхождения. Вместе с тем, возможна также продукция данных соединений микроорганизмами, населяющими пищеварительный тракт животных.

В настоящее время не ясно, какая часть ЭФК в почвах имеет техногенное, а какая – природное происхождение. Данный вопрос могло бы прояснить сравнение значений содержания фталатов в почвах антропогенных и природных территорий. Однако на сегодняшний момент подавляющее большинство работ посвящено изучению ЭФК городских и сельскохозяйственных почв, оценка содержания ЭФК в природных почвах встречается в единичных исследованиях [11, 24]. Исследование [11] установило, что содержание ЭФК в лесной почве было в 2.6–6.8 раз меньше, чем в сельскохозяйственных почвах, и в 18.2 раза меньше, чем в городских почвах, что указывает на большее влияние на содержание ЭФК в почвах антропогенных факторов, чем природных процессов. В то же время, согласно нашим данным, почвы заказника «Предуралье» (Кишертский район, Пермский край) содержали сопоставимое количество ЭФК с почвами г. Перми, а в некоторых случаях содержание ЭФК в почвах заказника (0.012–0.461 мг/кг) [24] было выше, чем в городских почвах (0.008–0.100 мг/кг) [9], что в ряде случаев может свидетельствовать о природном происхождении основного количества почвенных ЭФК.

По оценкам А.А. Семенова с соавторами [69], содержание в окружающей среде ЭФК техногенного происхождения не значительно в сравнении с ЭФК, продуцированными живыми организмами. Так при среднем содержании ЭФК в растениях, составляющем 80 мг/кг сухой биомассы, и суммарной сухой биомассе растений Земли, равной 220 млрд. тонн, общее количество ЭФК во всех растениях земного шара составляет 178 млн. тонн, что многократно превышает (без учета микроорганизмов) годовое промышленное производство ЭФК в мире (8-10 млн. тонн [44, 45]).

Аналогичный подсчет суммарного содержания ЭФК в почвах Земли также приводит к выводу о значительной массе ЭФК, содержащейся в почвенной оболочке Земли – педосфере. Так, если среднее содержание ЭФК в почвах Москвы – 62.7 мг/кг [8], в почвах заказника «Предуралье» – 0.1 мг/кг [24], то при массе почвы, в которой оценивалось количество ЭФК, на 1 м² в первом случае – около 50 кг (глубина отбора проб – 0-5 см), во втором случае – около 100 кг (глубина отбора проб – 0-10 см), в почвах Москвы количество ЭФК на 1 м² в среднем составляет не менее 3 г, а на 1 км² – не менее 3000 кг, в заказнике «Предуралье» количество ЭФК в среднем на 1 м² и 1 км² составляет не менее 10 мг и 10 кг, соответственно. Таким образом, при площади суши с выраженным почвенным покровом, равной 134 млн. км² [70], количество ЭФК может быть сопоставимо или превышать годовой мировой объем производства ЭФК промышленностью.

Роль биогенных ЭФК в биоценозах. Так как ЭФК обладают антибактериальным, фунгицидным, гербицидным и зооцидным действием, предполагается, что образование данных соединений живыми организмами имеет значение в межвидовых взаимоотношениях между микроорганизмами, грибами, растениями и животными [49, 50]. Например, ЭФК растительного происхождения участвуют в аллелопатических взаимодействиях между растениями, защищают растения от микроорганизмов, грибов и растительноядных животных [49, 50]. ЭФК, продуцируемые бактериями и грибами, служат для подавления роста других микроорганизмов [49, 64], а также для токсического воздействия патогенных бактерий или микромицетов на организм зараженного хозяина [49].

Биодеградация ЭФК в почвах, микроорганизмы-деструкторы ЭФК. На первых этапах биодеградации под действием эстераз бактерий и грибов происходит гидролиз сложноэфирной связи между алкильными цепями и ароматическим кольцом ЭФК с образованием сложных моноэфиров, а затем фталевой кислоты и спиртов [71, 72] (Рис. 2). В дальнейшем микроорганизмы, осуществляющие гидролиз ЭФК, используют в качестве субстрата, как фталевую кислоту, так и спирт [71, 72, 73], либо только спирт без деструкции фталевой кислоты [74]. Биодеградация фталевой кислоты аэробными микроорганизмами обычно происходит с образованием протокатеховой кислоты, которая далее метаболизируется через расщепление ароматического кольца по *орто*- или *мета*-пути [71, 72].

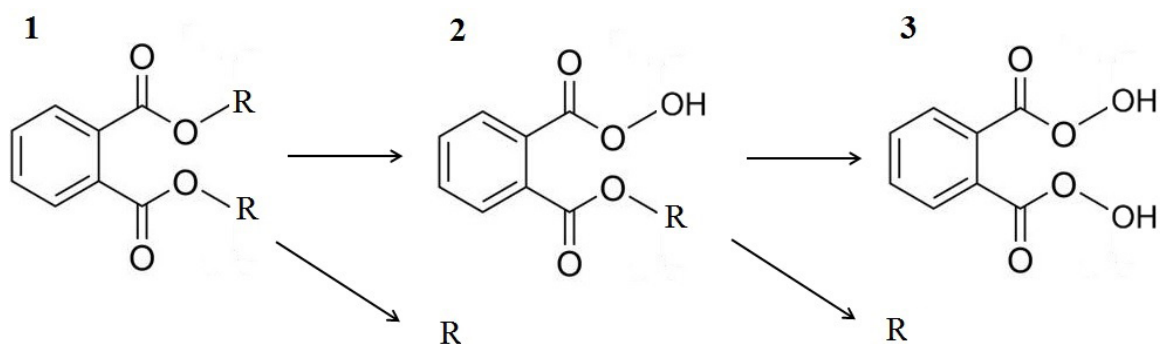


Рис. 2. Гидролиз ЭФК при микробной биодеградации. 1. Диалкиловый эфир фталевой кислоты. 2. Моноалкиловый эфир фталевой кислоты. 3. Фталевая кислота. R – алкильная цепь. R-OH – спирт

В настоящее время существуют единичные данные о деструкции ЭФК почвенными грибами. Так, обнаружена биодegradация ДБФ микромицетом *Aspergillus flavus*, выделенным из почвы [75]. Кроме того, известна способность к биодegradации ЭФК у дереворазрушающих грибов-лигнинолитиков [76, 77, 78], некоторые виды которых обитают в почве. Например, выявлена деструкция ДЭФ, ДБФ, ДЭГФ лигнинолитическими грибами: гумусовым сапротрофом *Agrocybe praecox* и подстилочным сапротрофом *Crucibulum laeve* [76].

Почвенные бактерии-деструкторы ЭФК изучены лучше, чем почвенные грибы, разрушающие фталаты. Согласно немногочисленным исследованиям, разные типы почв отличаются таксономической структурой бактерий-деструкторов ЭФК. Например, из почвы, отобранной с сельскохозяйственного поля (Китай), загрязненного пластиковой мульчей, были выделены 26 штаммов бактерий-деструкторов ДБФ, относящихся к родам *Achromobacter*, *Agrobacterium*, *Bacillus*, *Delftia*, *Enterobacter*, *Ideonella*, *Kluyvera*, *Phytobacter*, *Pseudomonas* и *Variovorax* [79]. В то же время в почвах и почвоподобных образованиях (в техногенных грунтах и осадочных породах водоемов), отобранных с территории промышленной добычи и переработки калийно-магниевых солей (г. Березники и г. Солекамск), были обнаружены бактерии-деструкторы ДБФ, принадлежащие к родам *Rhodococcus*, *Dietzia*, *Bacillus*, *Halomonas*, *Pseudomonas*, *Idiomarina*, *Stappia*, *Martelella*, *Erythrobacter*, *Marinobacter*, *Oceanisphaera* [80], *Arthrobacter*, *Glutamicibacter*, *Pseudoarthrobacter* [81], *Stutzerimonas* [82].

Нужно отметить, что основное количество имеющихся работ по изучению почвенных бактерий-деструкторов ЭФК основано, главным образом, на выделении отдельных штаммов данных микроорганизмов из загрязненных почв и почвоподобных образований, а также оценке способности выделенных бактерий разрушать ЭФК в чистой культуре. В данных исследованиях, кроме представителей вышеперечисленных родов из почв и почвоподобных образований, были выделены бактерии-деструкторы ЭФК, принадлежащие также к родам *Acinetobacter* [83], *Burkholderia* [84], *Gordonia* [85, 86], *Methylobacillus* [87], *Ochrotrichum* [88], *Paenarthrobacter* [71, 89], *Priestia* [90], *Providencia* [91], *Sphingobium* [92, 93]. Между тем, повсеместное наличие ЭФК в почвах, в том числе и природных, не подвергающихся техногенному воздействию, указывает на присутствие в них микробных сообществ, которые осуществляют биодegradацию поступающих в почву фталатов. Однако распространение данных бактерий в природных почвах на сегодняшний день является неизученным. Наличие микроорганизмов-деструкторов ЭФК в не загрязненных почвах подтверждает исследование [94], в котором было показано микробное разложение ДБФ при его внесении в дозе 20 мг/кг в две сельскохозяйственные почвы, не загрязненные ранее ЭФК или пластиком. При этом период полураспада внесенного ДБФ в почвах составлял от 0.3 (тип почвы *Aquic Cambisols*) до 1.2 (тип почвы *Udic Ferrosols*) дней.

Таким образом, согласно немногочисленным литературным данным, разные типы почв отличаются как таксономическим составом микроорганизмов-деструкторов, так и скоростью биоразложения ЭФК, но в настоящее время данные вопросы, особенно в случае природных почв, изучены недостаточно.

Биоремедиация почв, загрязненных ЭФК. Основными предлагаемыми на сегодня технологиями очистки почвы от ЭФК являются биоремедиационные методы: внесение в почву бактерий-деструкторов фталатов (биоаугментация) и использование для очистки почвы растений (фиторемедиация). Данные об имеющихся исследованиях

о влиянии интродукции бактерий-деструкторов на очистку почв, загрязненных ЭФК, представлены в таблице 1.

Таблица 1

Биоремедиация почв, загрязненных ЭФК, с использованием биоаугментации

Бактерии-деструкторы	Эффект на очистку почвы, загрязненной ЭФК	Ссылки
<i>Rhodococcus sp.</i>	Снижение содержания ДЭГФ (1000 мг/кг) при внесении бактерий на 58%, без внесения бактерий – на 4% через 21 день.	[95]
<i>Rhodococcus ruber</i> YC-YT1	Снижение содержания ДЭГФ (100 мг/кг) при внесении бактерий на 80–93%, без внесения бактерий – на 6–23% через 7 дней.	[96]
<i>Gordonia phthalatica sp. nov.</i> QH-11	Снижение содержания ДБФ (400 мг/кг) при внесении бактерий на 100% через 10 дней, без внесения бактерий – на 100% через 15 дней.	[97]
<i>Gordonia terrae</i> RL-JC02	Снижение содержания ДЭГФ (50 мг/кг) при внесении бактерий на 92%, без внесения бактерий – на 0% через 30 дней.	[86]
<i>Rhodococcus sp.</i> , <i>Niabella sp.</i> , <i>Sphingopyxis sp.</i> , <i>Achromobacter sp.</i> , <i>Tahibacter sp.</i> , <i>Xenophilus sp.</i>	Снижение содержания ДЭГФ (100 мг/кг) при внесении бактерий на 88%, без внесения бактерий – на 49% через 42 дня.	[98]
<i>Rhodococcus wratislaviensis</i> KT112-7	Снижение содержания ДЭГФ и ДБФ (суммарное содержание – 7.5 мг/кг) при внесении бактерий на 17–45% через 14 дней в сравнении с контролем, без внесения бактерий.	[99]
<i>Achromobacter sp.</i> DEPA3, <i>Pseudomonas sp.</i> DEPB3, <i>Enterobacter sp.</i> DEPC3	Снижение содержания ДЭФ (300 мг/кг) при внесении консорциума бактерий на 92%, при внесении отдельных культур – на 81–82% через 30 дней.	[100]
<i>Glutamicibacter sp.</i> 0426	Снижение содержания ДБФ (1000 мг/кг) при внесении бактерий на 100%, без внесения бактерий – на 46% через 6 дней.	[101]
<i>Paenarthrobacter sp.</i> PH1	При внесении бактерий через 12 дней содержание ДМФ (100 мг/кг) в почве снизилось на 65–69%, ДЭФ (100 мг/кг) – на 66–70%, ДиБФ (100 мг/кг) – на 63–67%, без внесения бактерий содержание ДМФ снизилось на 20%, ДЭФ – на 13%, ДиБФ – на 12%.	[89]

Для биоремедиации загрязненных ЭФК почв применялись бактерии-деструкторы родов *Achromobacter*, *Enterobacter*, *Glutamicibacter*, *Gordonia*, *Niabella*, *Paenarthrobacter*, *Pseudomonas*, *Rhodococcus*, *Sphingopyxis*, *Tahibacter*, *Xenophilus*, в почву вносились как чистые культуры бактерий, так и бактериальные консорциумы. В одном исследовании не наблюдалось снижения содержания ЭФК (ДЭГФ) без интродукции бактерий в почву [95]. В остальных работах внесение бактерий ускоряло очистку почвы от 1.5 до 15.5 раз и уменьшало содержание ЭФК в почве на 58–100% в течение 7–42 дней.

В большинстве случаев уменьшение содержания ЭФК происходило и без внесения дополнительных бактерий-деструкторов, что указывает на активное разрушение данных соединений аборигенными почвенными микроорганизмами. Таким образом, повсеместное наличие ЭФК в почвах, отмеченное в литературе и в наших исследованиях,

свидетельствует о постоянном поступлении данных веществ в почву, которое восполняет убыль ЭФК при их деструкции почвенными микроорганизмами.

Высадка растений, так же как и внесение бактерий, уменьшает содержание ЭФК в почве (Табл. 2). Снижение содержания ЭФК в почве при использовании фиторемедиации в большинстве случаев составило 26–93% в течение 30–39 дней. В единичном исследовании, проведенном в полевых условиях, зарегистрировано уменьшение содержания фталатов в почве на 87–93% через два года после начала эксперимента [103].

Существующими на сегодняшний день гипотезами, объясняющими снижение содержания ЭФК в почве, являются: ризоремедиация – разрушение данных веществ бактериями-деструкторами, обитающими в прикорневой зоне растений (в ризосфере) [104, 105], ризофильтрация – удаление ЭФК из почвы через усвоение их корнями [102, 103].

Однако известно, что гидрофобность веществ препятствует их поступлению в растения через корни. Для характеристики гидрофобности соединений и прогнозирования их усвоения растениями из почвы используется октанольный коэффициент ($\lg K_{ow}$) – десятичный логарифм отношения концентрации вещества в октанолу к концентрации его в воде при распределении в смеси октанол–вода. Соединения с K_{ow} больше 3.5 не усваиваются растениями через корневую систему [107], при этом $\lg K_{ow}$ ДМФ составляет 1.6, ДЭФ – 2.5, ДиБФ – 4.1, ДБФ – 4.7, ДЭГФ – 7.4, ДиНФ – 9.6 [39]. Следовательно, если ДМФ и ДЭФ могут поступать в растения из почвы через корни и загрязненные данными ЭФК почвы способны очищаться путем ризофильтрации, то основным механизмом фиторемедиации почв, загрязненных ДиБФ, ДБФ, ДЭГФ и ДиНФ, является ризоремедиация.

Таблица 2

Биоремедиация почв, загрязненных ЭФК, с использованием фиторемедиации

Вид растения	Эффект на очистку почвы, загрязненной ЭФК	Ссылки
<i>Ipomoea aquatica</i>	Снижение содержания ДБФ (4.5 мг/кг) через 39 дней на 59–74%, на 31–52 % (при начальной концентрации ДБФ 10.3 мг/кг), на 26–53% (при начальной концентрации ДБФ 22.5 мг/кг).	[102]
<i>Medicago sativa</i> , <i>Sedum plumbizincicola</i> , <i>Elsholtzia splendens</i>	Снижение общего содержания ЭФК (1.66–2.39 мг/кг) через 2 года на 87% (монокультура <i>M. sativa</i>), на 91% (смешанная культура <i>M. sativa</i> , <i>E. splendens</i>), на 87% (смешанная культура <i>M. sativa</i> , <i>S. plumbizincicola</i>) и на 89% (смешанная культура <i>M. sativa</i> , <i>E. splendens</i> , <i>S. plumbizincicola</i>) в сравнении с контролем, без высадки растений.	[103]
<i>Gynura cusimbua</i> , <i>Helianthus annuus</i> , <i>Brassica juncea</i>	Снижение содержания ДЭГФ (4.5, 20.0, 50.0 мг/кг) через 3 месяца в вариантах опыта с высадкой растений на 53–59%, 65–76% и 68–78%, соответственно, в вариантах опыта без высадки растений – на 42, 61 и 52%, соответственно.	[104]
<i>Oryza sativa</i>	Снижение содержания ДЭГФ (300 мг/кг) через 30 дней на 23% (контроль, почва без растений), на 67% (почва с растениями), на 86% (почва с растениями, обработанными PGPR – бактериями-деструкторами: <i>Bacillus</i> sp. DCZL-1, <i>Agrobacterium</i> sp. DCZL-2, <i>Bacillus</i> sp. ZC3-2-1, <i>Bacillus</i> sp. DRL1).	[105]
<i>Glycine max</i>	Снижение содержания ДМФ (30 мг/кг) через 30 дней на 23% (почва без растений), на 76% (почва с растениями), на 87% (почва с растениями, обработанными С4-гомосериновым лактоном), на 93% (почва с растениями, обработанными С4-гомосериновым лактоном и PGPR – бактериями-деструкторами (<i>Bacillus</i> sp. YT2)).	[106]

Эффективность ризоремедиации повышает обработка растений бактериями-деструкторами, стимулирующими рост растений (PGPR (plant growth promoting rhizobacteria)), а также С4-гомосериновым лактоном – веществом, активирующим метаболизм ризосферных бактерий и улучшающим колонизацию бактериями корней растений (Табл. 2).

Заключение

Литературные и полученные нами данные свидетельствуют о повсеместном присутствии диалкиловых эфиров фталевой кислоты в почвах, с преобладанием в большинстве случаев в общем количестве почвенных фталатов дибутилфталата и диэтилгексилфталата. В настоящее время выявлены два источника поступления данных соединений в почвы: 1) техногенный, обусловленный, главным образом, использованием эфиров фталевой кислоты в качестве пластификаторов при производстве пластмасс и их выделением из искусственных полимеров в окружающую среду; 2) биологический – синтез данных веществ растениями и микроорганизмами. Диалкиловые эфиры фталевой кислоты обладают токсическими, тератогенными, канцерогенными свойствами, поэтому фталаты в почве потенциально могут быть опасными для человека и оказывать негативное воздействие на растения, животных и почвенные микроорганизмы. Известными видами почвенных грибов, осуществляющих биodeградацию фталатов в почве, являются *Aspergillus flavus*, *Agrocybe praecox*, *Crucibulum leve*. Эфиры фталевой кислоты способны разрушать также почвенные бактерии родов *Achromobacter*, *Acinetobacter*, *Agrobacterium*, *Arthrobacter*, *Bacillus*, *Burkholderia*, *Delftia*, *Dietzia*, *Enterobacter*, *Erythrobacter*, *Glutamicibacter*, *Gordonia*, *Halomonas*, *Ideonella*, *Idiomarina*, *Kluuyvera*, *Marinobacter*, *Martellella*, *Methylobacillus*, *Oceanisphaera*, *Ochrobactrum*, *Paenarthrobacter*, *Phytobacter*, *Priestia*, *Providencia*, *Pseudoarthrobacter*, *Pseudomonas*, *Rhodococcus*, *Sphingobium*, *Stappia*, *Stutzerimonas*, *Variovorax*. Основными существующими технологиями очистки почв от эфиров фталевой кислоты являются внесение бактерий-деструкторов фталатов (биоаугментация) и использование для очистки почвы растений (фиторемедиация).

Следует отметить, что данные о содержании фталатов в почвах России крайне немногочисленны, это территории городов Москвы и Перми [3, 4], а также заказника «Предуралье» (Пермский край) [19]. Не исследована роль почвенных фталатов в экосистемах, их возможное влияние на человека и другие живые организмы, а также сообщества микроорганизмов-деструкторов данных соединений в природных почвах. Таким образом, на сегодняшний момент почвенные эфиры фталевой кислоты изучены недостаточно и требуют дальнейшего проведения исследований.

Библиографический список

1. Heudorf U., Mersch-Sundermann V., Angerer J. Phthalates: toxicology and exposure // Int. J. Hygien. Environ Health. – 2007. – Vol. 210. – № 5. – P. 623-634. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2007.07.011>
2. Евтеева А.А., Шеремета М.С., Пугарова Е.А. Эндокринные дисрапторы в патогенезе таких социально значимых заболеваний, как сахарный диабет, злокачественные новообразования, сердечно-сосудистые заболевания, патология репродуктивной системы // Ожирение и метаболизм. – 2021. – Т. 18. – №3. – С. 327-335. <https://doi.org/10.14341/omet12757>
3. Repouskou A., Papadopoulou A., Panagiotidou E., Trichas P., Lindh C., Bergman Å., Gennings C., Bornehag C., Rüegg J., Kitraki E., Stamatakis A. Long term transcriptional and behavioral effects in mice developmentally exposed to a mixture of endocrine disruptors associated with delayed human

- neurodevelopment // *Scientific Reports*. – 2020. – Т. 10. – Art. 9367. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-66379-x>
4. *Miranda C.V., Gama M.R., Pizzolato T.M.* Analytical methodologies for the determination of phthalates in environmental matrices // *Trends in Environmental Analytical Chemistry*. – 2025. – Vol. 45. – Art. e00248. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2024.e00248>
 5. *He L., Gielen G., Bolan N.S., Zhang X., Qin H., Huang H., Wang H.* Contamination and remediation of phthalic acid esters in agricultural soils in China // *Agron. Sust. Dev.* – 2015. – Vol. 35. – P. 519-534. <https://doi.org/10.1007/s13593-014-0270-1>
 6. *Lü H., Mo C., Zhao H., Xiang L., Katsoyiannis A., Li Y., Cai Q., Wong M.* Soil contamination and sources of phthalates and its health risk in China: a review // *Environmental Research*. – 2018. – Vol. 164. – P. 417-429. <https://doi.org/doi:10.1016/j.envres.2018.03.013>
 7. *Tao Y., Cui Y., Zhu G., Zhong G., Zhang Y.* Fate, ecotoxicity, and remediation of phthalic acid ester in soils // *Current Opinion in Environmental Science and Health*. – 2023. – Vol. 32. – Art. 100440. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2022.100440>
 8. *Бродский Е.С., Шелепчиков А.А., Агапкина Г.И., Тихонова М.О., Парамонова Т.А., Лунатов Д.Н.* Сложные эфиры фталевой кислоты в почвах Москвы // *Вестн. Моск. университета. Серия 17: Почвоведение*. – 2019. – № 2. – С. 44-48.
 9. *Масленникова И.Л., Шишкин М.А., Шерстобитова Н.П., Кузнецова М.В.* Эколого-гигиеническая оценка почв селитебной зоны г. Перми // *Гиг. сан.* – 2021. – Т. 100. – № 2. – С. 116-122. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2021-100-2-116-122>
 10. *Skrbic B.D., Ji Y., Durisi-Mladenovic N., Zhao J.* Occurrence of the phthalate esters in soil and street dust samples from the Novi Sad city area, Serbia, and the influence on the children's and adults' exposure // *J. Hazard. Mater.* – 2016. – Vol. 312. – P. 272-279. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.03.045>
 11. *Tran B.C., Teil M.J., Blanchard M., Alliot F., Chevreuril M.* Fate of phthalates and BPA in agricultural and non-agricultural soils of the Paris area (France) // *Environ. Sci. Pollut. Res.* – 2015. – Vol. 22. – P. 11118-11126. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4178-3>
 12. *Zhang Z., He G., Peng X., Lu L.* Distribution and sources of phthalate esters in the topsoils of Beijing, China // *Environ. Geochem. Health*. 2014. – Vol.36. – № 3. – P. 505-515. <https://doi.org/10.1007/s10653-013-9577-0>
 13. *Xia X., Yang L., Bu Q., Liu R.J.* Levels, distribution, and health risk of phthalate esters in urban soils of Beijing, China // *Environ. Qual.* – 2011. – Vol. 40. – № 5. – P. 1643-1651. <https://doi.org/10.2134/jeq2011.0032>
 14. *Li X.H., Ma L.L., Liu X.F., Fu S., Cheng H.X., Xu X.B.* Phthalate Ester Pollution in Urban Soil of Beijing, People's Republic of China // *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* – 2006. – Vol. 7. – P. 252-259. <https://doi.org/10.1007/s00128-006-1057-0>
 15. *Wang L., Liu M., Tao W., Zhang W., Wang L.* Pollution characteristics and health risk assessment of phthalate esters in urban soil in the typical semi-arid city of Xi'an, Northwest China // *Chemosphere*. – 2018. – Vol. 191. – P. 467-476. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.10.066>
 16. *Zeng F., Cui K., Xie Z., Wu L.N., Luo D.L., Chen L.X., Lin Y., Liu M., Sun G.* Distribution of phthalate esters in urban soils of subtropical city, Guangzhou, China // *J. Hazard. Mater.* – 2009. – Vol. 164. – № 2-3. – P. 1171-1178. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.029>
 17. *Zornikova G., Jarosova A., Hrivna L.* Distribution of phthalic acid esters in agricultural plants and soil // *Acta Univ. Agric. Et. Silv. Mendel. Brun.* – 2011. – Vol. 59. – P. 233-238. <https://doi.org/10.11118/actaun201159030233>
 18. *Vikelsøe J., Thomsen M., Carlsen L.* Phthalates and nonylphenols in profiles of differently dressed soils // *Sci. Total Envir.* – 2002. – Vol. 296. – P. 105-116. [https://doi.org/10.1016/s0048-9697\(02\)00063-3](https://doi.org/10.1016/s0048-9697(02)00063-3)
 19. *Wang J., Luo Y., Teng Y., Ma W., Christie P., Li Z.* Soil contamination by phthalate esters in Chinese intensive vegetable production systems with different modes of use of plastic film // *Environ. Pollut.* – 2013. – Vol. 180. – P. 265-273. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.05.036>

20. *Cai Q.Y., Mo C.H., Li Y.H., Zeng Q.Y., Wang B.G., Xiao K.E., Li H.Q., Xu G.S.* Preliminary study of PAEs in soils from typical vegetable fields in areas of Guangzhou and Shenzhen, South China // *Act. Ecol. Sin.* – 2005. – Vol. 25. – P. 283-288.
21. *Zeng F., Cui K., Xie Z., Wu L., Liu M., Sun G., Zeng Z.* Phthalate esters (PAEs): Emerging organic contaminants in agricultural soils in peri-urban areas around Guangzhou, China // *Environ. Pollut.* – 2008. – Vol. 156. – P. 425-434. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.01.045>
22. *Kong S., Ji Y., Liu L., Chen L., Zhao X., Wang J., Sun Z.* Diversities of phthalate esters in suburban agricultural soils and wasteland soil appeared with urbanization in China // *Environ. Pollut.* – 2012. – Vol. 170. – P. 161-168. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.06.017>
23. *Zhou B., Zhao L., Sun Y., Li X., Weng L., Li Y.* Contamination and human health risks of phthalate esters in vegetable and crop soils from the Huang-Huai-Hai region of China // *Sci. Total Environ.* – 2021. – Vol. 778. – Art. 146281. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146281>
24. *Назаров А.В.* Диалкиловые эфиры фталевой кислоты в почвах заказника «Предуралье» // Ученые записки Казанского университета. – 2026. (в печати).
25. *Zhou B., Zhao L., Wang Y., Sun Y., Li X., Xu H., Li Y.* Spatial distribution of phthalate esters and the associated response of enzyme activities and microbial community composition in typical plastic-shed vegetable soils in China // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* – 2020. – Vol. 195. – Art. 110495. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110495>
26. *Xing H., Yu X., Huang J., Du X., Wang M., Sun J., Tao X.* Characteristics and health risks of phthalate ester contamination in soil and plants in coastal areas of South China // *Int. J. Environ. Res. Public Health.* – 2022. – Vol. 19. – Art. 9516. <https://doi.org/10.3390/ijerph19159516>
27. *Peijnenburg W.J.G.M., Struijs J.* Occurrence of phthalate esters in the environment of the Netherlands // *Ecotox. Environ. Saf.* – 2006. – Vol. 63. – P. 204-215. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2005.07.023>
28. *Шкаева И.Е., Солнцева С.А., Никулина О.С., Николаев А.И., Дулов С.А.* Токсичность и опасность фталатов (анализ литературных сведений) // *Токсикол. вестник.* – 2019. – Т. 159. – № 6. – С. 3-9. <https://doi.org/10.36946/0869-7922-2019-6-3-9>
29. *Wójtowicz A.K., Sitarz-Głownia A.M., Szczesna M., Szychowski K.A.* The action of di-(2-Ethylhexyl) phthalate (DEHP) in mouse cerebral cells involves an impairment in aryl hydrocarbon receptor (AhR) signaling // *Neurotox. Res.* – 2019. – Vol. 35. № 1. – P. 183-195. <https://doi.org/10.1007/s12640-018-9946-7>
30. *Воронцова Ю.Е., Акишина А.А., Черезов Р.О., Симонова О.Б.* Функциональная активность арил-гидрокарбонowego рецептора в первичных культурах клеток остеогенной саркомы человека // *Вестник Московского университета. Серия 16. Биология.* – 2020. – Т. 75. – № 4. – С. 291-295.
31. *Bock K.W.* Aryl hydrocarbon receptor (AHR)-mediated inflammation and resolution: Non-genomic and genomic signaling // *Biochemical Pharmacology.* – 2020. – Vol. 182. – Art. 114220. <https://doi.org/10.1016/j.bcp.2020.114220>
32. *Lin S., Ku H.Y., Su P.H., Chen J.W., Huang P.C., Angerer J., Wang S.-L.* Phthalate exposure in pregnant women and their children in central Taiwan // *Chemosphere.* – 2011. – Vol. 82. – P. 947-955. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.10.073>
33. *Kapanen A., Stephen J.R., Brueggemann J., Kiviranta A., White D.C., Itävaara M.* Diethyl phthalate in compost: ecotoxicological effects and response of the microbial community // *Chemosphere.* – 2007. – Vol. 67. – P. 2201-2209. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.12.023>
34. *Ma T., Zhou W., Chen L., Wu L., Christie P., Liu W.* Toxicity of phthalate esters to lettuce (*Lactuca sativa*) and the soil microbial community under different soil conditions // *PLoS ONE.* – 2018. – Vol. 13. – № 12. – Art. e0208111. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0208111>
35. *Ma T.T., Christie P., Luo Y.M., Teng Y.* Physiological and antioxidant responses of germinating mung bean seedlings to phthalate esters in soil // *Pedosphere.* – 2014. – Vol. 24. – № 1. – P. 107-115. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(13\)60085-5](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(13)60085-5)
36. *Sharma R., Kaur R.* Physiological and metabolic alterations induced by phthalates in plants: possible mechanisms of their uptake and degradation // *Environ. Sust.* – 2020. – Vol. 3. – P. 391-404. <https://doi.org/10.1007/s42398-020-00141-x>

37. Ma T., Teng Y., Christie P., Luo Y. Phytotoxicity in seven higher plant species exposed to di-n-butyl phthalate or bis (2-ethylhexyl) phthalate // Front. Environ. Sci. Eng. – 2015. – Vol. 9. – P. 259-268. <https://doi.org/10.1007/s11783-014-0652-2>
38. Kumari A., Kaur R. A review on morphophysiological traits of plants under phthalates stress and insights into their uptake and translocation // Plant Growth Regulation. – 2020. – Vol. 91. – P. 327-347. <https://doi.org/10.1007/s10725-020-00625-0>
39. Zhang Y., Du N., Wang L., Zhang H., Zhao J., Sun G., Wang P. Physical and chemical indices of cucumber seedling leaves under dibutyl phthalate stress // Environ. Sci. Pollut. Res. Int. – 2015. – Vol. 22. – №. 5. – P. 3477-3488. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3524-1>
40. Shanab S.M., Shalaby E.A., Lightfoot D.A., El-Shemy H.A. Allelopathic effects of water hyacinth [*Eichhornia crassipes*] // PLoS ONE. – 2010. – Vol. 5. – Art. e13200. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0013200>
41. Chen H., Zhuang R., Yao J., Wang F., Qian Y. A comparative study on the impact of phthalate esters on soil microbial activity // Bull. Environ. Cont. Toxicol. – 2013. – Vol. 91. – P. 217-223. <https://doi.org/10.1007/s00128-013-1033-4>
42. Liu Y., Guan Y., Yang Z., Cai Z., Mizuno T., Tsuno H., Zhu W., Zhang X. Toxicity of seven phthalate esters to embryonic development of the abalone *Haliotis diversicolor supertexta* // Ecotoxicology. – 2009. – Vol. 18. – P. 293-303. <https://doi.org/10.1007/s10646-008-0283-0>
43. Jensen J., Kristensen H.L., Scott-Fordsmand J.J. Soil Quality Criteria for Selected Compounds. Working Report No.83. – Copenhagen: Danish Environmental Protection Agency, 1997. – 134 p.
44. Sun S., Syrén P.-O. Enzymatic degradation of phthalate esters in the environment: Advances, challenges and opportunities // Chemical Engineering Journal. – 2025. – Vol. 508. – Art. 160640. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.160640>
45. Яглова Н.В., Яглов В.В. Эндокринные дисрапторы – новый этиологический фактор заболеваний костной ткани (обзор) // Современные технологии в медицине. – 2021 – Т. 13. – №2. – С. 84-95. <https://doi.org/10.17691/stm2021.13.2.10>
46. Лакеев С.Н., Майданова И.О., Ишалина О.В. Основы производства пластификаторов. – Уфа: Уфимский государственный нефтяной технический университет, 2015. – 163 с.
47. Li X., Zhang W., Lv J., Liu W., Sun S., Guo C., Xu J. Distribution, source apportionment, and health risk assessment of phthalate esters in indoor dust samples across China Environ // Sci. Eur. 2021. – Vol. 33. – Art. 19. <https://doi.org/10.1186/s12302-021-00457-3>
48. Ghosh S., Sahu M. Phthalate pollution and remediation strategies // J. Hazard. Mater. – 2022. – Vol. 6. – Art. 100065. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2022.100065>
49. Huang L., Zhu X., Zhou S., Cheng Z., Shi K., Zhang C., Shao H. Phthalic Acid Esters: Natural Sources and Biological Activities // Toxins. – 2021. – Vol. 13. – Art. 495. <https://doi.org/10.3390/toxins13070495>
50. Максимова Л.А., Шафикова Т.Н. Эндогенные фталаты как вероятный регулятор межвидовых взаимоотношений в биоценозе // Изв. вуз. Прикл. хим. биотехн. – 2022. – Т. 12. – № 3. – С. 424-437. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2022-12-3-424-437>
51. Еникеев А.Г., Семенов А.А., Пермяков А.В., Соколова Н.А., Гамбург К.З., Дударева Л.В. Биосинтез диалкиловых эфиров орто-фталевой кислоты в растениях и в культурах клеток // Прикл. биохим. микробиол. – 2019. – Т. 55 – №3. – С. 282-285. <https://doi.org/10.1134/S0555109919020065>
52. Скопин А.Е., Анискина А.А., Пермякова Г.В., Лоскутов С.Р., Абатуров Б.Д., Джапова Р.Р., Аюшева Е.Ч. Токсичные фталаты в кормовых растениях сухих степей европейской части России // Успехи соврем. биол. – 2021. – Т 141. – № 5. – С. 508-520. <https://doi.org/10.31857/S0042132421040062>
53. Roy R.N., Laskar S., Sena S.K. Dibutyl phthalate, the bioactive compound produced by *Streptomyces albidoflavus* 321.2 // Microbiol. Res. – 2006. – Vol. 161. – P. 121-126. <https://doi.org/10.1016/j.micres.2005.06.007>
54. El-Naggar M.Y. Dibutyl phthalate and the antitumor agent F5A1, two metabolites produced by *Streptomyces nasri* submutant H35 // Biom. Lett. – 1997. – Vol. 55. – P. 125-131.

55. Atallah B.M., Haroun S.A., El-Mohsnawy E. Antibacterial activity of two actinomycetes species isolated from black sand in North Egypt // S. Afr. J. Sci. – 2023. – Vol. 119. – Art. 14509. <https://doi.org/10.17159/sajs.2023/14509>
56. Ahsan T., Chen J., Zhao X., Irfan M., Wu Y. Extraction and identification of bioactive compounds (eicosane and dibutyl phthalate) produced by *Streptomyces* strain KX852460 for the biological control of *Rhizoctonia solani* AG-3 strain KX852461 to control target spot disease in tobacco leaf // AMB Express. – 2017. – Vol. 7. – P. 1-9. <https://doi.org/10.1186/s13568-017-0351-z>
57. Lee D.S. Dibutyl phthalate, an alpha-glucosidase inhibitor from *Streptomyces melanosporofaciens* // J. Biosci. Bioeng. – 2000. – Vol. 89. – P. 271-273. [https://doi.org/10.1016/s1389-1723\(00\)88832-5](https://doi.org/10.1016/s1389-1723(00)88832-5)
58. Al-Bari M.A.A., Bhuiyan M.S.A., Flores M.E., Petrosyan P., Garcia-Varela M., Ul-Islam M.A. *Streptomyces bangladeshensis* sp. nov., isolated from soil, which produces bis-(2-ethylhexyl)phthalate // Int. J. Syst. Evol. Microbiol. – 2005. – Vol. 55. – P. 1973-1977. <https://doi.org/10.1099/ijs.0.63516-0>
59. Шафикина Т.Н., Омеличкина Ю.В., Бояркина С.В., Еникеев А.Г., Максимова Л.А., Семенов А.А. Обнаружение эндогенных фталатов у бактериальных патогенов растений и животных // Докл. Академии наук. – 2019. – Т. 484. – № 3. – С. 121-124. <https://doi.org/10.31857/S0869-56524841121-124>
60. Макарова Л.Е., Мориц А.С., Соколова Н.А., Петрова И.Г., Семенов А.А., Дударева Л.В., Третьякова М.С., Сидоров А.В. Изучение деградации п-фенил-2-нафтиламина бактериями *Rhizobium leguminosarum* bv. *viciae*, *Pseudomonas syringae* pv. *pisi*, *Clavibacter michiganensis* ssp. *sepedonicus* // Прикл. биохим. микробиол. – 2020. – Т. 56. – № 2. – С. 165-173. <https://doi.org/10.31857/S0555109920010122>
61. Rajamanikyam M., Vadlapudi V., Parvathaneni S.P., Koude D., Sripadi P., Misra S., Amanchy R., Upadhyayula S.M. Isolation and characterization of phthalates from *Brevibacterium mcbrellneri* that cause cytotoxicity and cell cycle arrest // EXCLI J. – 2017. – Vol. 16. – P. 375-387. <https://doi.org/10.17179/excli2017-145>
62. Keire D.A., Anton P., Faull K.F., Ruth E., Walsh J.H., Chew P., Quisimoro D., Territo M., Reeve J.R. Diethyl phthalate, a chemotactic factor secreted by *Helicobacter pylori* // J. Biol. Chem. – 2001. – Vol. 276. – P. 48847-48853. <https://doi.org/10.1074/jbc.M109811200>
63. Tian C., Ni J., Chang F., Liu S., Xu N., Sun W. Bio-Source of di-n-butyl phthalate production by filamentous fungi // Sci. Rep. – 2016. – Vol. 6. – № 1. – Art. 19791. <https://doi.org/10.1038/srep19791>
64. Lotfy M.M., Hassan H.M., Hetta M.H., El-Gendy A.O., Mohammed R. Phthalate, a major bioactive metabolite with antimicrobial and cytotoxic activity isolated from River Nile derived fungus *Aspergillus awamori* // Beni-Suef Univ. J. Basic Appl. Sci. – 2018. – Vol. 7. – № 3. – P. 263-269. <https://doi.org/10.1016/j.bjbas.2018.02.002>
65. Ye K., Ai H.L., Liu J.K. Identification and bioactivities of secondary metabolites derived from endophytic fungi isolated from ethnomedicinal plants of Tujia in Hubei province: a review // Natural Prod. Biopros. – 2021. – Vol. 11. – P. 185-205. <https://doi.org/10.1007/s13659-020-00295-5>
66. Savard M.E., Miller J.D., Blais L.A., Seifert R.F., Samson R.A. Secondary metabolites of *Penicillium bilaii* strain PB-50 // Mycopathologia. – 1994. – Vol. 127. – P. 19-27. <https://doi.org/10.1007/BF01104007>
67. Senthilkumar G., Madhanraj P., Panneerselvam A. Studies on the compounds and its antifungal potentiality of fungi isolated from paddy field soils of Jenbagapuram village, Thanjavur District, and South India // Asian J. Pharm. Res. – 2011. – Vol. 1. – № 1. – P. 19-21.
68. Amade P., Mallea M., Bouaicha N. Isolation, structural identification and biological activity of two metabolites produced by *Penicillium olsonii* Bainier and Sartory // J. Antibiot. – 1994. – Vol. 47. – P. 201-207. <https://doi.org/10.7164/antibiotics.47.201>
69. Semenov A.A., Enikeev A.G., Babenko T.A., Shafikova T.N., Gorshkov A.G. Phthalates – a strange delusion of ecologists // Теоретическая и прикладная экология. – 2021. – № 1. – С. 16-21. <https://doi.org/10.25750/1995-4301-2021-1-016-021>
70. Воеводина Т.С., Русанов А.М., Васильченко А.В., Верхошенцева Ю.П., Булгакова М.А., Сулейманов Р.Р. Экологическое нормирование почв и управление земельными ресурсами. – Оренбург: Оренбургский государственный университет, 2017. – 185 с.

71. Shariati S., Ebenau-Jehle C., Pourbabaee A.A., Alikhani H.A., Rodriguez-Franco M., Agne M., Jacoby M., Geiger R., Shariati F., Boll M. Degradation of dibutyl phthalate by *Paenarthrobacter* sp. Shss isolated from Saravan landfill, Hyrcanian Forests, Iran // *Biodegradation*. – 2022. – Vol. 33. – P. 59-70. <https://doi.org/10.1007/s10532-021-09966-7>
72. Boll M., Geiger R., Junghare M., Schink B. Microbial degradation of phthalates: biochemistry and environmental implications // *Environmental Microbiology Reports*. – 2020. – Vol. 12. – № 1. – P. 3-15. <https://doi.org/10.1111/1758-2229.12787>
73. Ahuactzin-Perez M., Tlecuil-Beristain S., Garcia-Davila J., Santacruz-Juarez E., Gonzalez-Perez M., Concepcion Gutierrez-Ruiz M., Sanchez C. Kinetics and pathway of biodegradation of dibutyl phthalate by *Pleurotus ostreatus* // *Fungal Biol.* – 2018. – Vol. 122. – № 10 – P. 991-997. <https://doi.org/10.1016/j.funbio.2018.07.001>
74. Пьянкова А.А., Краева А.В., Нечаева Ю.И., Плотникова Е.Г. Выделение и характеристика штамма-деструктора дибутилфталата *Rhodococcus* sp. 5А-К4 // *Вестник Пермского университета. Серия Биология*. – 2024. – Вып. 3. – С. 309-317. <https://doi.org/10.17072/1994-9952-2024-3-309-317>
75. Puranik S., Shukla L., Kundu A., Kamil D., Paul S., Venkadasamy G., Salim R., Singh S.K., Kumar D., Kumar A. Exploring potent fungal isolates from sanitary landfill soil for in vitro degradation of dibutyl phthalate // *J. Fungi*. – 2023. – Vol. 9. – Art. 125. <https://doi.org/10.3390/jof9010125>
76. Савинова О.С., Шабаев А.В., Глазунова О.А., Еремин С.А., Фёдорова Т.В. Биодеструкция эфиров фталевой кислоты грибами белой гнили // *Прикл. биохим. микробиол.* – 2022. – Т. 58. – № 5. – С. 484-499. <https://doi.org/10.31857/S0555109922050142>
77. Савинова О.С., Шабаев А.В., Федорова Т.В. Биодеструкция эфиров фталевой кислоты грибом белой гнили *Peniophora lycii* // *Микробиология*. – 2023. – Т. 92. – № 3. – С. 310-317. <https://doi.org/10.31857/S0026365622600857>
78. Naveen K.V., Saravanakumar K., Zhang X. Anbazhagan K., Wang M. Impact of environmental phthalate on human health and their bioremediation strategies using fungal cell factory – a review // *Environ. Res.* – 2022. – Vol. 214. – Art. 113781. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.113781>
79. Li Y., Gong S., Liu H., Li Y. Screening and diversity analysis of dibutyl phthalate degrading bacteria in agricultural soil in Chengdu, China // *PLoS ONE*. – 2024. – Vol. 19. – № 12. – Art. e0310979. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0310979>
80. Ястребова О.В., Пьянкова А.А., Плотникова Е.Г. Бактерии-деструкторы фталатов, выделенные из района промышленной добычи и переработки калийно-магниевых солей // *Прикл. биохим. микробиол.* – 2019. – Т. 55. – № 4. – С. 378-385. <https://doi.org/10.1134/S0555109919040159>
81. Ястребова О.В., Корсакова Е.С., Плотникова Е.Г. Характеристика бактерий семейства *Microsaccaceae*, выделенных из разных биотопов района солеразработок (Пермский край) // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*. – 2018. – Т. 20. – № 5(2). – С. 300-306.
82. Нечаева Ю.И., Пьянкова А.А., Плотникова Е.Г. Штамм-деструктор фталатов *Stutzerimonas* sp. SJ1gcor из почвы береговой зоны техногенного галошелочного водоема // *Вестник Пермского университета. Серия Биология*. – 2025. – Вып. 4. – С. 415-423. <https://doi.org/10.17072/1994-9952-2025-4-415-423>
83. Fang Y., Zhang L.S., Wang J., Zhou Y., Ye B.C. Biodegradation of phthalate esters by a newly isolated *Acinetobacter* sp. strain LMB-5 and characteristics of its esterase // *Pedosphere*. – 2017. – Vol. 27. – № 3. – P. 606-615. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(17\)60355-2](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(17)60355-2)
84. Li J., Zhang J., Yadav M.P., Li X. Biodegradability and biodegradation pathway of di-(2-ethylhexyl) phthalate by *Burkholderia pyrrocinia* B1213 // *Chemosphere*. – 2019. – Vol. 225. – P. 443-450. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.02.194>
85. Zhang H., Lin Z., Liu B., Wang G., Weng L., Zhou J., Hu H., He H., Huang Y., Chen J., Ruth N., Li C., Ren L. Bioremediation of di-(2-ethylhexyl) phthalate contaminated red soil by *Gordonia terrae* RL-JC02: characterization, metabolic pathway and kinetics // *Sci. Total Environ.* – 2020. – Vol. 733. – Art. 139138. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139138>

86. Wu X., Wang Y., Dai Q., Liang R., Jin D. Isolation and characterization of four di-n-butyl phthalate (DBP)-degrading *Gordonia* sp. strains and cloning the 3,4-phthalate dioxygenase gene // World J. Microbiol Biotechnol. – 2011. – Vol. 27. – P. 2611-2617. <https://doi.org/10.1007/s11274-011-0734-2>
87. Kumar V., Maitra S.S. Biodegradation of endocrine disruptor dibutyl phthalate (DBP) by a newly isolated *Methylobacillus* sp. V29b and the DBP degradation pathway // 3 Biotech. – 2016. – Vol. 6 – Art. 200. <https://doi.org/10.1007/s13205-016-0524-5>
88. Wu X., Wang Y., Liang R., Dai Q., Chao W. Degradation of di-n-butyl phthalate by newly isolated *Ochrobactrum* sp. // Bull Environ Contam Toxicol. – 2010. – Vol. 85 – Art. 235-237. <https://doi.org/10.1007/s00128-010-0080-3>
89. Mondal M., Gayen S., Chatterjee S. Biodegradation of phthalates DIBP, DMP, and DEP by *Paenarthrobacter* sp. strain PH1 - analysis of degradation, pathway, and its bioremediation potentiality in soil microcosm // World J. Microbiol. Biotechnol. – 2025. – Vol. 41. – Art. 229. <https://doi.org/10.1007/s11274-025-04459-8>
90. Yi Y., Wang Y., Liu W., Zhu J., Gu M., Jia Q., Li X., Mutalifu M., Jiang L., Zhang W., Zhang Z. Screening, identification, metabolic pathway of di-n-butyl phthalate degrading *Priestia megaterium* P-7 isolated from long-term film mulched cotton field soil in Xinjiang // Front. Microbiol. – 2025. – Vol. 16. – Art. 1538746. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2025.1538746>
91. Zhao H., Du H., Feng N., Xiang L., Li Y., Li H., Cai Q., Mo C. Biodegradation of di-n-butylphthalate and phthalic acid by a novel *Providencia* sp. 2D and its stimulation in a compost-amended soil // Biol Fertil Soils. – 2016. – Vol. 52. – P. 65-76. <https://doi.org/10.1007/s00374-015-1054-8>
92. Sungkeeree P., Whangsuk W., Dubbs J., Mongkolsuka S., Loprasert S. Biodegradation of endocrine disrupting dibutyl phthalate by a bacterial consortium expressing *Sphingobium* sp. SM42 esterase // Process Biochemistry. – 2016. – Vol. 51. – P. 1040-1045. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2016.04.014>
93. Mahajan R., Verma S., Kushwaha M., Singh D., Akhter Y., Chatterjee S. Biodegradation of dinbutyl phthalate by psychrotolerant *Sphingobium yanoikuyae* strain P4 and protein structural analysis of carboxylesterase involved in the pathway // International Journal of Biological Macromolecules. – 2019. – Vol. 122. – P. 806-816. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.10.225>
94. Cheng J., Liua Y., Wana Q., Yuan L., Yu X. Degradation of dibutyl phthalate in two contrasting agricultural soils and its long-term effects on soil microbial community // Science of the Total Environment. – 2018. – Vol. 640–641. – P. 821-829. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.336>
95. Wang J., Zhang M.Y., Chen T., Zhu Y., Teng, Y., Luo, Y.M., Christie P. Isolation and identification of a di-(2-ethylhexyl) phthalate-degrading bacterium and its role in the bioremediation of a contaminated soil // Pedosphere. – 2015. – Vol. 25. – № 2. – P. 202-211. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(15\)60005-4](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(15)60005-4)
96. Yang T., Ren L., Jia Y., Fan S., Wang J., Wang J., Nahurira R., Wang H., Yan Y. Biodegradation of di-(2-ethylhexyl) phthalate by *Rhodococcus ruber* YC-YT1 in contaminated water and soil // Int. J. Environ. Res. Public Health. – 2018. – Vol. 15. – Art. 964. <https://doi.org/10.3390/ijerph15050964>
97. Kong X, Jin D, Tai X, Yu H, Duan G, Yan X, Pan J, Song J, Deng Y. Bioremediation of dibutyl phthalate in a simulated agricultural ecosystem by *Gordonia* sp. strain QH-11 and the microbial ecological effects in soil // Sci. Total. Environ. – 2019. – Vol. 667. – P. 691-700. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.385>
98. Bai N., Li S., Zhang J., Zhang H., Zhang H., Zheng X., Lv W. Efficient biodegradation of DEHP by CM9 consortium and shifts in the bacterial community structure during bioremediation of contaminated soil // Environ. Pollut. – 2020. – Vol. 266. – Art. 115112. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115112>
99. Назаров А.В. Биоремедиация грунта, загрязненного синтетическими соединениями // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. – 2020. – № 4. – С. 7-17. <https://doi.org/10.15593/2224-9400/2020.4.01>
100. Kumar D., Shukla L., Nain L., Singh S.B. Bacterial consortium for efficient degradation of di-ethyl phthalate in soil microcosm // Environ. Sust. – 2021. – Vol. 4. – P. 797-804. <https://doi.org/10.1007/s42398-021-00199-1>

101. Ren C., Wang Y., Wu Y., Li L. Complete degradation of di-*n*-butyl phthalate by *Glutamicibacter* sp. strain 0426 with a novel pathway // *Biodegradation*. – 2024. – Vol. 35. – P. 87-99. <https://doi.org/10.1007/s10532-023-10032-7>
102. Cai Q.Y., Mo C.H., Zeng Q.Y., Wu Q.T. Férard, J.F., Antizar-Ladislao, B. Potential of *Ipomoea aquatica* cultivars in phytoremediation of soils contaminated with di-*n*-butyl phthalate // *Environ. Exp. Bot.* – 2008. – Vol. 62. – P. 205-211. <https://doi.org/10.1016/j.envexpbot.2007.08.005>
103. Ma T.T., Luo Y.M., Christie P., Teng Y., Liu W. Removal of phthalic esters from contaminated soil using different cropping systems: a field study // *Eur. J. Soil Biol.* – 2012. – Vol. 50. – P. 76-82. <https://doi.org/10.1016/j.ejsobi.2011.12.001>
104. Wu K.J., Dumat C., Li H.Q., Xia H.P., Li Z., Wu J.T. Responses of soil microbial community and enzymes during plant-assisted biodegradation of di-(2-ethylhexyl) phthalate and pyrene // *Int. J. Phytorem.* – 2019. – Vol. 21. – № 7. – P. 683-692. <https://doi.org/10.1080/15226514.2018.1556586>
105. Liu A., Wang W., Chen X., Zheng X., Fu W., Wang G., Ji J., Guan C. Phytoremediation of dehp and heavy metals co-contaminated soil by rice assisted with a PGPR consortium: insights into the regulation of ion homeostasis, improvement of photosynthesis and enrichment of beneficial bacteria in soil // *Environ. Pollut.* – 2022. – Vol. 314. – Art. 120303. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.120303>
106. Cai X., Chen K., Zheng L., Guan H., Hao T., Zhou W., Yang J., Qi L., Guan C. Enhanced dimethyl phthalate phytoremediation efficiency by C4-HSL-assisted *Bacillus* sp. YT2: Roles of rhizosphere microbiome-plant interaction // *J. Environ. Chem. Eng.* – 2025. – Vol. 13. – Art. 120018. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2025.120018>
107. Wild S.R., Jones K.C. Organic chemicals entering agricultural soils in sewage sludges: screening for their potential to transfer to crop plants and livestock // *Sci. Total Environ.* – 1992. – Vol. 119. – P. 85-119. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(92\)90258-T](https://doi.org/10.1016/0048-9697(92)90258-T)

Благодарности:

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (124020500028–4).

Для цитирования:

Назаров А.В. Диалкиловые эфиры фталевой кислоты в почвах, биодegradация фталатов и биоремедиация загрязненных почв // *Вестник Пермского федерального исследовательского центра*. – 2026. – № 2. – С. 97–114. <https://doi.org/10.7242/2658-705X/2026.2.7>

Сведения об авторе:

Назаров Алексей Владимирович, кандидат биологических наук, доцент, старший научный сотрудник лаборатории микробиологии техногенных экосистем, Институт экологии и генетики микроорганизмов УрО РАН – филиал Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН («ИЭГМ УрО РАН»), 614081, г. Пермь, ул. Голева, д. 13; e-mail: nazarov@iegm.ru, ORCID: 0000-0003-4753-4061

DIALKYL ESTERS OF PHTHALIC ACID IN SOILS, BIODEGRADATION OF PHTHALATES AND BIOREMEDIATION OF POLLUTED SOILS

Nazarov A.V.

Institute of Ecology and Genetics of Microorganisms UB RAS, Perm

An overview of dialkyl esters of phthalic acid (PAEs) in soils is provided. PAEs are ubiquitous in soils. The most commonly detected PAEs in soils are dibutyl phthalate, diethylhexyl phthalate, dimethyl phthalate, diethyl phthalate, and diisobutyl phthalate. They are known to have toxic, carcinogenic, and teratogenic effects, and are capable of binding to cell receptors and disrupting hormonal regulation in living organisms. Therefore,

the presence of these compounds in soils can potentially have a negative impact on humans and other living organisms. Sources of PAEs in soils include anthropogenic pollution and the biological synthesis of these substances by plants and microorganisms. Among soil microorganisms, the ability to degrade PAEs was found in fungi (*Aspergillus flavus*, *Agrocybe praecox*, *Crucibulum leave*) and bacteria of the following genera: *Achromobacter*, *Acinetobacter*, *Agrobacterium*, *Arthrobacter*, *Bacillus*, *Burkholderia*, *Delftia*, *Dietzia*, *Enterobacter*, *Erythrobacter*, *Glutamicibacter*, *Gordonia*, *Halomonas*, *Ideonella*, *Idiomarina*, *Kluyvera*, *Marinobacter*, *Martelella*, *Methylobacillus*, *Oceanisphaera*, *Ochrobactrum*, *Paenarthrobacter*, *Phytobacter*, *Priestia*, *Providencia*, *Pseudoarthrobacter*, *Pseudomonas*, *Rhodococcus*, *Sphingobium*, *Stappia*, *Stutzerimonas*, *Variovorax*. The main existing technologies for soil remediation are the introduction of phthalate-degrading bacteria (bioaugmentation) and the use of plants for soil remediation (phytoremediation). It is concluded that soil phthalate-degrading bacteria remain understudied, requiring a more comprehensive study of their distribution, their role in ecosystems, and impact on human health.

Keywords: *phthalic acid esters, toxicity, soils, biodegradation, bioremediation*

Поступила в редакцию: 24.11.2025

Принята к публикации: 05.06.2026

МИТОХОНДРИИ – «АХИЛЛЕСОВА ПЯТА» В РЕГЕНЕРАЦИИ CD4+ Т-ЛИМФОЦИТОВ ПРИ ВИЧ-ИНФЕКЦИИ

Шмагель К.В., *Институт экологии и генетики микроорганизмов УрО РАН, Пермь*

Настоящий литературный обзор посвящен проблеме нарушения регенерации CD4+ Т-лимфоцитов у ВИЧ-инфицированных пациентов, получающих антиретровирусную терапию (АРТ). Обычно приверженность лечению сопровождается не только выраженным подавлением репликации вируса, но и приводит к увеличению численности CD4+ Т-клеток в организме инфицированных лиц. Однако у части больных (от 20 до 40%), несмотря на низкий уровень вирусной нагрузки, достигнутый в результате приема препаратов, дефицит CD4+ Т-лимфоцитов сохраняется. Эти пациенты чаще страдают от СПИД-ассоциированных и СПИД-неассоциированных заболеваний, раньше стареют и имеют более короткую продолжительность жизни. В научной литературе для них был введен термин «иммунные неответчики» (ИН). Феномен ИН был открыт более 25 лет назад, но только к настоящему времени становится все более очевидной ключевая роль митохондрий в его реализации и становится понятной связь между дисфункцией этих органелл и нарушением процессов регенерации иммунокомпетентных клеток.

Ключевые слова: ВИЧ-инфекция, антиретровирусная терапия, регенерация CD4+ Т-лимфоцитов, иммунные неответчики, митохондрии, пролиферация клеток

Во всем мире ВИЧ-инфекция продолжает оставаться серьезной угрозой здоровью населения. По данным ВОЗ – это заболевание стало причиной смерти уже 44 миллионов человек. Передача вируса продолжается во всех странах мира. По статистике к 2025 г. численность на планете людей, живущих с ВИЧ-инфекцией, составляла 40,8 миллионов человек. В 2024 г. от причин, связанных с ВИЧ-инфекцией, умерло 630 000 человек и зафиксировано 1,3 млн новых случаев заражения ВИЧ. Заболевание остается неизлечимым, но поддается лечению. Современная антиретровирусная терапия (АРТ) способна существенно продлить и улучшить жизнь пациентов. В 2024 г. среди ВИЧ-позитивных лиц 77% получали АРТ, а у 73% репликация вируса была подавлена [1].

Введение в проблему нарушения регенерации CD4+ Т-лимфоцитов при ВИЧ-инфекции

Основной мишенью вируса иммунодефицита человека (ВИЧ) служат клетки иммунной системы (преимущественно CD4+ Т-лимфоциты). Их гибель сопровождается нарушением иммунитета и смертью больных от сопутствующих инфекций. Важно отметить, что у большинства инфицированных лиц АРТ не только подавляет размножение вируса, но также приводит к существенному восстановлению сниженного иммунитета и проявляется увеличением в организме численности CD4+ Т-лимфоцитов [2, 3]. Вместе с тем, опыт применения АРТ показал, что у части людей, получающих лечение, несмотря на почти полное отсутствие ВИЧ в крови, наблюдается неспособность (или слабая способность) к восстановлению количества CD4+ Т-клеток [4, 5]. В литературе для таких пациентов был введен термин «immune non-responders» (англ.) – «иммунные неответчики» (ИН) или больные с дискордантным ответом

на АРТ [6-8]. Для них свойственно раннее развитие СПИД-ассоциированных заболеваний [9]. Вероятность их возникновения в несколько раз превышает таковую у больных с оптимальной реакцией иммунитета на терапию. Необходимо отметить, что у ИН также повышен риск появления неассоциированных со СПИД болезней. Клинические данные свидетельствуют о более частом обнаружении у них дислипидемии [10] и заболеваний сердечно-сосудистой системы [11, 12]. Все перечисленное, как правило, приводит к сокращению продолжительности жизни пациентов. Принципиально важно, что доля ИН среди лиц, получающих АРТ, во всем мире постоянно растет, достигая к настоящему времени, по данным разных авторов, 20-40% [13, 14]. Основные причины развития дискордантного ответа иммунной системы на АРТ к настоящему времени хорошо известны [15]. Это позднее начало лечения, когда число CD4+ Т-клеток в крови уже значительно снижено, преклонный возраст пациентов, ко-инфицирование вирусом гепатита С, высокий уровень активации иммунитета, что связано с транслокацией микробных продуктов из кишечника в кровь (результат массового поражения ВИЧ CD4+ Т-лимфоцитов в слизистой пищеварительного тракта и их последующей гибели на ранней стадии инфекции). Однако механизмы и пути, приводящие к сбою регенераторных процессов в популяции CD4+ Т-клеток ИН, не были раскрыты.

При оценке процесса регенерации ключевыми являются 2 вопроса: 1) какие клетки гибнут? и 2) каким путем они замещаются? Ответ на первый вопрос у больных с ВИЧ-инфекцией известен и не оспаривается специалистами: это CD4+ Т-клетки эффекторной памяти, большая часть, которых расположена в слизистой оболочке кишечника [16]. Что касается ответа на второй вопрос, то здесь широко распространено заблуждение, основанное на данных, полученных на мышах о восстановлении Т-лимфоцитов из костномозговых клеток: стволовая клетка → тимус → наивный Т-лимфоцит → Т-клетки памяти. Эта схема больше характерна для нормальной дифференцировки Т-лимфоцитов, а при лимфопении реализуется в условиях тотального поражения всего ростка (например, при лучевой болезни). Мы в своих оценках опирались на гипотезу о том, что источником регенерации CD4+ Т-клеток эффекторной памяти являются CD4+ Т-клетки центральной памяти, расположенные в лимфатических узлах [17]. Нашей группой было установлено, что у ВИЧ-инфицированных больных эти клетки активно делятся (как в лимфатических узлах, так и в крови), а их предшественники – наивные CD4+ Т-лимфоциты – находятся в состоянии покоя [18]. При этом наиболее важным результатом, полученным в ходе исследования, было то, что у ИН уровень пролиферации CD4+ Т-клеток памяти был существенно выше по сравнению с соответствующим показателем пациентов, стандартно реагирующих на АРТ [18, 19]. Необходимо было ответить на главный вопрос: почему активное деление клеток у ИН не сопровождается ростом численности CD4+ Т-лимфоцитов?

Эксперименты, проведенные нами совместно с американскими коллегами, дали весьма ценную информацию. В культуре выделенных из организма ИН делящихся CD4+ Т-клеток памяти установлено, что изолированные элементы были не способны пройти более одного митотического цикла [20]. Такие же лимфоциты, полученные от ВИЧ-инфицированных пациентов со стандартным ответом на терапию, давали несколько дочерних генераций. Кроме того, пролиферирующие CD4+ Т-клетки памяти ИН несли на своей поверхности маркеры истощения и активно экспрессировали

проапоптотические гены [20]. Наиболее важным открытием коллектива стало обнаружение в делящихся CD4⁺ Т-клетках памяти ИИ признаков дисфункции митохондрий и снижения активности генов, контролирующих углеводный и жировой обмен. Таким образом, было доказано, что нарушение регенерации CD4⁺ Т-лимфоцитов у ИИ связано с неспособностью CD4⁺ Т-клеток памяти продуктивно делиться. Была также выдвинута гипотеза о том, что в основе утраты их пролиферативного потенциала лежит дисфункция митохондрий и нарушение метаболизма. Проверка этой гипотезы показала, что в пуле делящихся элементов CD4⁺ Т-клеток памяти ИИ наблюдается выраженное подавление экспрессии генов, ответственных за эффективную работу митохондрий: NADH-дегидрогеназного комплекса, цикла Кребса, окислительного фосфорилирования, митохондриального транскрипционного фактора А (mtTFA) [20]. В состоянии покоя в этих клетках был обнаружен дефицит аминокислот, жирных кислот и фосфолипидов (структурные компоненты мембран). Принудительная стимуляция лимфоцитов митогеном *in vitro* вызывала деление с выраженной асимметрией, которая увеличивалась с каждым новым циклом пролиферации [21], что подтвердило выявленную недостаточность критических для жизнедеятельности клетки продуктов.

Роль митохондрий в реализации функций CD4⁺ Т-лимфоцитов

Выше уже отмечалось, что CD4⁺ Т-лимфоциты являются основным объектом поражения при ВИЧ-инфекции. Эти клетки относятся к адаптивной подсистеме иммунитета и даже в норме для реализации эффективного иммунного ответа им требуется включение процесса пролиферации. В условиях лимфопении, обусловленной массовой гибелью CD4⁺ Т-клеток под действием вируса, запускается процесс регенерации утраченных элементов и CD4⁺ Т-лимфоциты для полноценного восстановления потерь должны обладать способностью к продуктивному делению. Естественно, исходя из того, что нами у ИИ было обнаружено нарушение функций митохондрий, возникает вопрос о том, какова роль этих органелл в обеспечении деления соматических клеток.

Митохондрии не только обеспечивают клетку энергией [22], что важно, так как анаболические процессы, необходимые для реализации митоза, требуют энергетических затрат [23, 24]. При запуске иммунного ответа взаимодействие хелперных Т-лимфоцитов (Th) с антиген-презентирующими клетками приводит к образованию иммунологического синапса и индукции кальциевого сигнала. Установлено, что внутри Th к месту контакта перемещаются митохондрии и сближаются с синаптической зоной до расстояния <200 нм. Перемещение митохондрий максимально близко к участку сигнализации является необходимым для поддержания притока Ca⁺⁺ через плазматическую мембрану и Ca-зависимой активации Т-клетки. [25, 26]. Уже на стадии стимуляции Т-лимфоцитов в дыхательной цепи митохондрий происходит образование свободных кислородных радикалов, которые активируют нуклеарный фактор NFAT (nuclear factor of activated T cells), индуцирующий продукцию IL-2 [27] – цитокина, запускающего пролиферацию Т-клеток. Таким образом, митохондрии нужны как для инициации иммунного ответа, так и для его обеспечения необходимой численностью специфических Т-лимфоцитов.

Следует отметить, что запуск процесса пролиферации требует многопланового метаболического обеспечения. Для реализации митоза помимо создания двойного

набора хромосом необходимо существенно увеличить численность органелл, расширить сеть и протяженность мембран, повысить запас белков и ключевых метаболитов [28]. В делящихся клетках для биосинтеза активно используются промежуточные продукты цикла трикарбоновых кислот (ЦТК), протекающего в митохондриях. Уже в первые часы активации Т-лимфоцитов уровень метаболитов в ЦТК увеличивается [29]. Этот биохимический «узел» является местом пересечения различных катаболических путей (гликолиза, бета-окисления жирных кислот, глютаминолиза), обеспечивающих митохондрии субстратами для синтеза [30]. В условиях пролиферации основным источником углерода для ЦТК становится глутамин. Его потребление Т-клетками возрастает в 5–10 раз [31].

Главными компонентами нуклеиновых кислот (ДНК и РНК) являются пурины и пиримидины. Их синтез *de novo* зависит от наличия АТФ и продукции митохондриями промежуточных соединений [32]. Для биосинтеза пуринов требуется АТФ, аминокислоты (источник азота) и одноуглеродные остатки (источник углерода), которые в основном поставляются митохондриями [33]. Метаболизм одноуглеродных остатков объединяет фолатный цикл и цикл метионина и представляет собой своеобразный «распределительный центр» углерода. Источником углерода в данном случае является аминокислота серин, а акцепторами выступают метаболические продукты, соединяющие фолатный цикл и цикл метионина с путями биосинтеза нуклеотидов, белков и липидов [34]. Например, перенос метильной группы серина на дезоксиуридинмонофосфат осуществляется 5,10-метилентетрагидрофолатом – производным фолиевой кислоты, что приводит к образованию пиримидина дезокситимидинмонофосфата [35]. 10-формилтетрагидрофолат, в свою очередь, задействован в биосинтезе пуриновых нуклеотидов [36]. Одноуглеродные остатки также участвуют в формировании фосфатидилхолина – основного компонента всех клеточных мембран [37]. Наконец, функционирование фолатного цикла и цикла метионина сопряжено с образованием ряда аминокислот, в том числе глицина, гомоцистеина и цистеина [38]. В связи с этим при делении Т-клеток интенсивность метаболизма одноуглеродных остатков существенно возрастает [39]. Следует также отметить, что почти 20 аминокислот, являющихся «строительными блоками» белков, образуются или расщепляются в митохондриях [40]. При этом компоненты ЦТК служат предшественниками для синтеза заменимых аминокислот, на долю которых приходится более 50% углерода белков [41]. Например, для синтеза глутаминовой кислоты и аспартата необходимы метаболиты ЦТК – α -кетоглутарат и оксалоацетат соответственно.

Структурная функция жиров в основном реализуется при создании клеточных мембран. Мембраны не только создают внешний барьер, но и также отделяют ядро клетки от цитоплазмы, присутствуют на границе всех органелл эукариотических клеток, формируют базовые структуры эндоплазматического ретикулума и комплекса Гольджи. В митохондриях протекают начальные этапы синтеза многих жиров [42]. Цитрат, образованный в ЦТК, с помощью специфического переносчика транспортируется в цитоплазму, где происходит его ферментативное расщепление на ацетил-КоА и щавелевоуксусную кислоту [43]. В цитоплазме ацетил-КоА превращается в малонил-КоА, осуществляющий удлинение углеродной цепи жирных кислот [44]. Кроме того, ацетил-КоА включается в формирование 3-гидрокси-3-метилглутарил-КоА – предшественника мевалоновой кислоты и, соответственно,

холестерина [45]. Митохондрии также участвуют в синтезе кардиолипина, фосфатидилглицерола и части вариантов фосфатидилэтаноламинов – ключевых фосфолипидов биологических мембран [46].

Еще одна важная функция митохондрий – их способность активно влиять на генетический аппарат клетки [47]. При этом ведущую роль в этом процессе играют продукты ЦТК, задействованные в модификации ДНК и гистонов [48]. Так, для проведения ацетилирования необходим ацетил-КоА, источником которого являются ацетил-карнитин и лимонная кислота, транспортируемые из митохондрий в ядро [49]. Помимо ацетилирования, митохондрии также могут регулировать уровень метилирования ДНК и гистонов. Показано, что нарушение функции митохондрий приводит к существенному изменению расположения метильных групп и активности транскрипции целого ряда генов [50]. Связь между митохондриями и метилированием генетического материала обусловлена также тем, что ферменты, активность которых направлена на удаление метильных групп с гистонов (деметилазы, содержащие домен JmjC) и с ДНК (ТЕТ-диоксигеназы), требуют для реализации своей активности присутствия α -кетоглутаровой кислоты [51, 52]. Таким образом, митохондрии не только обеспечивают процессы ацетилирования и метилирования в ядре субстратами, но и влияют на экспрессию генов через регуляцию работы деметилирующих ферментов.

Подводя итог вышесказанному о роли митохондрий в пролиферации Т-лимфоцитов, можно заключить, что эти органеллы принимают самое непосредственное и широкое участие (Рис. 1.) в обеспечении клеток, вступающих в митоз, необходимым «строительным материалом». Способность клетки активно производить макромолекулы прямо влияет на возможность завершения деления: известно, что клетки с дефицитом нуклеотидов [53], липидов [54], и аминокислот [55] обычно подвергаются аресту клеточного цикла. Также было продемонстрировано, что Т-лимфоциты, в которых подавлена активность глутаминолиза [56], ЦТК [57], окислительного фосфорилирования [58] либо метаболизма одноуглеродных остатков [39, 59], пролиферируют слабо. Следовательно, длительное нарушение функций митохондрий на фоне лимфопении неизбежно должно приводить к угнетению их митотической активности и, как следствие, снижению эффективности процессов регенерации.

Влияние ВИЧ-инфекции на митохондрии

Для эффективной репликации ВИЧ требуется свободный доступ к нуклеотидам, липидам, аминокислотам, для чего необходима метаболическая перестройка объектов заражения. Было продемонстрировано, что в инфицированных CD4⁺ Т-лимфоцитах по сравнению со здоровыми клетками наблюдается повышенное потребление глюкозы (сопряжено с усилением экспрессии переносчиков GLUT1, 2, 3 и 6) и активация гликолитического пути [60]. По-видимому, основным регулятором метаболической адаптации в зараженных клетках хозяина является mTOR. Этот белок и зависимые от него эффекторы активируют экспрессию ферментов гликолиза и пентозофосфатного шунта, а также регулируют поглощение аминокислот, обмен липидов и процесс аутофагии [61]. Не все CD4⁺ Т-клетки одинаково поддерживают развитие инфекции. Так, наивные CD4⁺ Т-лимфоциты обладают низкой по сравнению с CD4⁺ Т-клетками памяти перmissивностью к размножению ВИЧ [62, 63]. Причина этого была установлена при исследовании связи метаболических процессов в разных

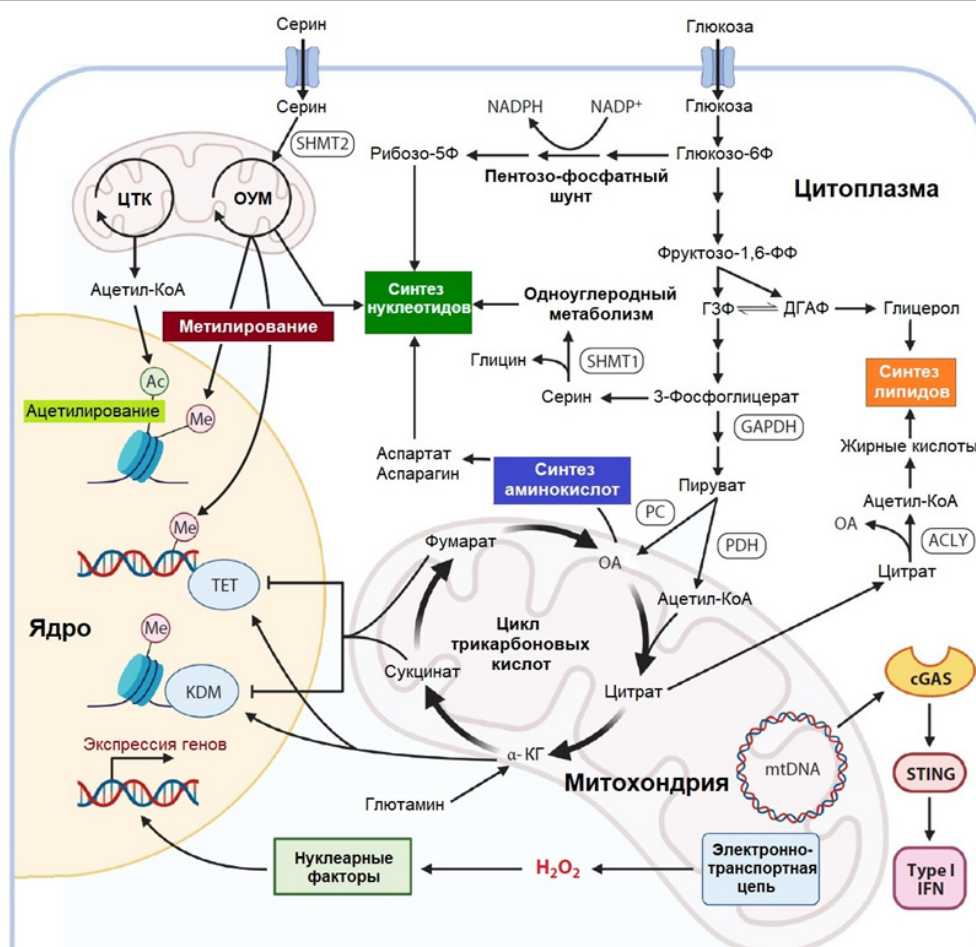


Рис. 1. Биосинтетические и сигнальные функции митохондрий Т-лимфоцитов. Метаболиты гликолиза, ЦТК, аминокислоты и одноуглеродные остатки обеспечивают синтез макромолекул (нуклеиновых кислот, белков, липидов) необходимых для деления клетки. Сокращения: ГЗФ – глицеральдегид 3-фосфат; ДГАФ – дигидроксиацетонфосфат; α -КГ – α -кетоглутарат; ОА – оксалоацетат; ОУМ – одноуглеродных остатков метаболизм; ЦТК – цикл трикарбоновых кислот; Ас – ацетильная группа; ACLY – АТФ-цитрат лиаза; cGAS – циклическая ГМФ-АМФ синтаза; GAPDH – глицеральдегид 3-фосфат дегидрогеназа; KDM – лизин деметилаза; Me – метильная группа; mtDNA – митохондриальная ДНК; PC – пируват карбоксилаза; PDH – пируват дегидрогеназа; SHMT1 – серин гидроксиметил трансфераза 1; STING – стимулятор интерфероновых генов; TET – TET-диоксигеназы

субпопуляциях CD4⁺ Т-лимфоцитов с их способностью влиять на репликацию вируса [64]. Авторы показали, что naive элементы, в отличие от клеток памяти, не только слабее экспрессировали GLUT1 рецепторы и меньше поглощали глюкозу, но и обладали большей резистентностью к инфицированию ВИЧ. Кроме того, naive лимфоциты демонстрировали относительно невысокие показатели митохондриальной функции, в то время как клетки памяти активно использовали процессы окислительного фосфорилирования. И, наконец, исследователи установили, что степень заражения CD4⁺ Т-лимфоцитов прямо коррелировала с их метаболическими параметрами.

Вместе с тем, следует отметить, что, используя резервы зараженной клетки, ВИЧ в процессе размножения оказывает негативное влияние на источник своего

существования. Продукты вируса (в первую очередь белки Vpr и Tat) способны вызывать выраженные изменения функций митохондрий. Так, эксперименты, проведенные на лимфоцитах крови здоровых людей после трансфекции в клетки вектора, индуцирующего образование в них протеина Tat (transactivator of transcription), показали, что данный белок вызывал более чем двукратное снижение синтеза АТФ и 1,5-кратное повышение продукции лактата. Углубленные исследования, проведенные авторами на CD4⁺ Т-клетках линии Jurkat с внедренным вирусным протеином, выявили дополнительные негативные изменения: внутриклеточный Tat вызывал увеличение массы митохондрий, снижал синтез TFAM (Mitochondrial transcription factor A), угнетал экспрессию генов митохондриальной ДНК, подавлял процессы окислительного фосфорилирования (OXPHOS), усиливал образование реактивных кислородных радикалов [65].

Tat может существенно усиливать приток в митохондрии ионов Ca²⁺, чем индуцирует генерацию активных форм кислорода [66]. Повышенные концентрации ионов кальция также вызывают открытие во внутренней мембране митохондрий неспецифических каналов – пор переходной проницаемости (permeability transition pore (PTP)) [67]. При продолжительном воздействии это способно привести к набуханию матрикса и даже разрыву внешней мембраны с переходом цитохрома С в цитозоль и развитием апоптоза [68, 69].

У ВИЧ-позитивных пациентов белок Tat высвобождается из зараженных клеток в окружающее пространство [70, 71] и может проникать в неинфицированные клетки. Известно, что эта способность вирусного протеина сохраняется даже на фоне эффективного подавления репликации ВИЧ после назначения АРТ [72]. В зараженных клетках Tat, накапливаясь в ядре, оказывает существенное влияние на репликацию вируса. Белок обеспечивает размножение патогена через включение биосинтетических путей: гликолитического, пентозофосфатного, образования нуклеотидов и аминокислот [73, 74].

О присутствии свободного Vpr (viral protein R) в крови ВИЧ-инфицированных пациентов хорошо известно [75, 76]. Возможность проникновения свободного Vpr в окружающие незараженные клетки также установлена [77]. Используя рекомбинантный Vpr и С-концевые пептиды белка, несущие консервативную последовательность HFRIGCRHSRIG, авторы показали, что и цельный протеин, и указанные пептиды могут быстро проникать в CD4⁺ Т-лимфоциты. Внедрение Vpr вызывало резкое снижение митохондриального мембранного потенциала ($\Delta\Psi_m$), а затем и гибель клеток путем апоптоза. Исходя из полученных данных, было сделано заключение о возможности того, что во время ВИЧ-инфекции внеклеточный Vpr может способствовать смерти и истощению не содержащих вируса клеток в инфицированной лимфоидной ткани. После заражения CD4⁺ Т-лимфоцитов, в условиях, когда происходит активная репликация ВИЧ, было обнаружено [78], что образующийся внутри клетки Vpr не транспортируется непосредственно к митохондриям. После синтеза белок поступает в эндоплазматический ретикулум (ER) и концентрируется в митохондрия-ассоциированных мембранах (МАМ) – участках ER, образующих контакты с митохондриями, в результате которых Vpr фиксируется на их наружной мембране (МОМ). В дальнейшем это приводит к фрагментации митохондрий, нарушению целостности МОМ и снижению $\Delta\Psi_m$.

Свободные Tat и Vpr могут увеличивать продукцию активных форм кислорода (ROS) за счет снижения баланса восстановленного и окисленного глутатиона

(GSH/GSSG) [79, 80]. В настоящий момент хорошо известно, что избыточное их образование является основной причиной повреждения ДНК [81]. При этом, митохондриальная ДНК (mtDNA), расположенная в непосредственной близости от электронной транспортной цепи, значительно менее устойчива к деструкции по сравнению с ядерной ДНК [82]. Развитие окислительного стресса может легко приводить к нарушению целостности mtDNA и поступлению ее в цитоплазму и даже во внеклеточное пространство, вызывая воспалительную реакцию [83, 84]. Попав в цитозоль, mtDNA запускает cGAS-STING сигнальный путь (Рис. 1). Сначала активируется циклическая GMP-AMP синтаза, которая образует 2'3'-cGAMP. Этот продукт взаимодействует с белком STING (Stimulator of interferon genes), который через дополнительные сигнальные молекулы запускает продукцию интерферонов I типа, а через них работу интерферон-зависимых генов [85, 86].

Индукция продуктивного размножения ВИЧ, как правило, связывается с участием Tat [87, 88]. Однако недавно было обнаружено, что и Vpr может проявлять выраженную стимулирующую активность в отношении репликации вируса в Т-лимфоцитах, но это происходит уже после интегрирования ДНК ВИЧ-1 в геном клетки [89]. Ранее другие исследователи установили, что Vpr способен индуцировать протеосомальную деградацию гистондеацетилаз (HDAC) – ферментов, расположенных преимущественно в ядре и участвующих в эпигенетической регуляции генов путем деацетилирования гистонов. Разрушение HDAC1 и HDAC3 сопровождается активацией ВИЧ-1. Этот механизм также приводит к реактивации вируса, находящегося в латентном состоянии [90]. Кроме того, показано, что стимулирующий эффект Vpr на экспрессию генов ВИЧ-1 в инфицированных клетках может быть реализован через связывание и последующую утилизацию ядерного протеина CCDC137 – важного регулятора клеточного цикла [91]. Для Vpr также обнаружена способность влиять на активность нуклеарных факторов [92].

Подводя итог вышесказанному, можно заключить следующее: основным объектом заражения ВИЧ среди CD4+ Т-лимфоцитов являются клетки памяти. Вирус не только использует особенности их метаболизма, но еще и адаптирует его для нужд собственной репликации. С этой целью он использует свои собственные белки, среди которых ведущую роль играют Tat и Vpr. Первый обеспечивает накопление субстратов, необходимых для размножения вирусных частиц, второй контролирует процессы активации и вирусного генома на уровне ядра и сигнальных путей захваченной клетки. Оба протеина способны проникать в здоровые клетки и оказывать негативное влияние на функции митохондрий, что может сопровождаться их деструкцией, усилением воспалительных процессов и гибелью не содержащих ВИЧ лимфоцитов.

Влияние антиретровирусной терапии на функции митохондрий

Внедрение 30 лет назад антиретровирусной терапии (АРТ) существенно изменило ситуацию с ВИЧ-инфекцией, превратив фатальное быстро прогрессирующее заболевание в длительно текущее хроническое состояние, подконтрольное влиянию врачей. Вместе с тем, было обнаружено, что многие препараты, направленные на подавление репликации ВИЧ, при длительном применении обладали токсичными свойствами не только в отношении вируса, но и в отношении клеток инфицированных пациентов. Основной мишенью их негативного влияния, как выяснилось в дальнейшем, оказались митохондрии.

Одним из наиболее часто встречающихся механизмов развития митохондриальной токсичности при лечении ВИЧ-инфекции является ингибирование митохондриальной ДНК полимеразы γ (Pol- γ). Такое влияние характерно для нуклеозидных/нуклеотидных ингибиторов обратной транскриптазы (НИОТ). В результате уровень mtDNA существенно снижается, что сопровождается дефицитом компонентов дыхательной цепи и сокращением продукции АТФ [93, 94]. Сильным негативным эффектом на Pol- γ обладают преимущественно препараты, полученные на заре АРТ (зидовудин, диданозин). Более современные НИОТ (ламивудин, тенофовир) имеют меньшее сродство к Pol- γ и значительно слабее снижают уровень mtDNA [95]. Разработанные позднее ненуклеозидные ингибиторы обратной транскриптазы (ННИОТ) не взаимодействуют с Pol- γ [96]. Так, прием препарата Efavirenz достаточно легко переносится больными. Однако он способен вызывать снижение мембранного потенциала митохондрий артериального эндотелия, усиление продукции в них супероксид аниона и развитие в сосудистых клетках воспалительного процесса [97]. Для этого препарата также установлены гепатотоксические [98] и нейротоксические эффекты [99]. При этом основной мишенью его негативного влияния обычно выступают митохондрии. Исследователи чаще всего отмечают нарушение проницаемости наружной митохондриальной мембраны, снижение $\Delta\Psi_m$, высвобождение цитохрома С и развитие апоптоза [100]. Следует отметить, что токсические эффекты ННИОТ не обходят стороной и CD4+ Т-лимфоциты: они показаны не только для Efavirenz, но и для Nevirapine [101].

Ингибиторы протеаз – это важная группа препаратов, широко используемых при назначении АРТ. Их основной эффект направлен на связывание каталитического сайта протеазы ВИЧ, что приводит к блокированию образования функциональных протеинов, необходимых вирусу для репликации. Вместе с тем, эти лекарственные средства могут ингибировать митохондриальную протеазу [102], что приводит к формированию в митохондриях аномальных белков. Кроме того, Ritonavir (бустирующий компонент) может оказывать негативное влияние на эндоплазматический ретикулум уже в первые часы взаимодействия с клетками и вызывать последующее повреждение митохондрий [103]. Проникновение препарата на территорию митохондрий вызывает снижение $\Delta\Psi_m$ и выход цитохрома С в цитоплазму. В дальнейшем это приводит к активации апоптоза. Аналогичным механизмом действия в отношении митохондрий обладает другой протеазный ингибитор Nelfinavir. Он вызывает стресс в липидном бислое клеточных органелл, что сопровождается нарушением митохондриального дыхания и трансмембранного транспорта. Этот эффект антивирусного средства настолько выражен, что оно было использовано в лечении множественной миеломы [104], а применение ингибиторов протеаз для подавления опухолевого роста в настоящее время рассматриваются как одно из перспективных направлений в онкологии [105, 106].

Включение ингибиторов интегразы в схемы лечения ВИЧ-инфекции на начальном этапе их применения было многообещающим. Эти препараты давали минимум побочных эффектов и, как казалось, обладали слабым токсическим и метаболическим влиянием [107]. Однако позднее было установлено [108], что два препарата этой группы (долутеграви́р (англ.: Dolutegravir) и элвитеграви́р (Elvitegravir)) способны оказывать выраженное подавляющее влияние на респираторную активность CD4+ Т-лимфоцитов. Кроме того, они вызывали повышение продукции кислородных

радикалов и поступление mtDNA в цитоплазму. Анализ причин митохондриальной токсичности ингибиторов интегразы, проведенный авторами исследования, вывел их на сведения из ранней публикации, названной «Novel HIV-1 integrase inhibitors derived from quinolone antibiotics» («Новые ингибиторы интегразы ВИЧ-1, полученные из хинолоновых антибиотиков») [109]. Известно, что хинолоновые антибиотики могут вызывать нарушение функций митохондрий [110, 111]. Следует также отметить, что ингибиторы интегразы в настоящее время весьма активно используются при назначении АРТ, а число публикаций, связанных с их негативным влиянием на митохондрии пока относительно невелико [112, 113]. Вместе с тем, представленные в литературе токсические эффекты субстанций этой группы заслуживают того, чтобы быть в центре внимания практикующих специалистов.

Завершая данный раздел, посвященный влиянию на митохондрии как самой ВИЧ-инфекции, так и лекарственных средств, используемых при лечении зараженных пациентов, можно заключить, что и сам вирус, и его белки, и используемые противовирусные препараты существенно нарушают функцию митохондрий различных клеток макроорганизма. При этом больше всего страдают перmissive для ВИЧ клетки – CD4+ Т-лимфоциты. Прямое поражение их вирусом, негативное влияние его белков и микробных продуктов, поступающих в кровь из-за нарушения кишечного барьера, токсические эффекты антиретровирусных препаратов, – все это ускоряет гибель иммунных клеток и, в конце концов, приводит к выраженной CD4+ Т-лимфопении. Развитие лимфопении вызывает активацию процессов регенерации. Но в постпубертатном периоде основную роль в процессе восстановления играют не клетки тимуса и поступающие из него на периферию наивные Т-лимфоциты, а клетки памяти, которые с момента проникновения вируса в организм являются главным объектом поражения. Кроме того, пролиферация клеток требует активного метаболического участия митохондрий, которые в течение длительного времени испытывают разностороннее негативное влияние. Отсюда становится понятным, что формирование иммунологического неответа на фоне вирусологически эффективной АРТ – это проблема митохондрий и тесно связанных с ними процессов регенерации. Таким образом, возникновение устойчивой выраженной лимфопении у ВИЧ-инфицированных ИН определяется в основном двумя факторами: устойчивым нарушением функции митохондрий в регенерирующих CD4+ Т-клетках и продолжительностью инфекционного процесса.

Библиографический список

1. Официальный сайт Всемирной организации здравоохранения. ВИЧ и СПИД: основные факты. 15.07.2025 [Электронный ресурс] – URL: <https://www.who.int/ru/news-room/fact-sheets/detail/hiv-aids> (дата обращения: 15.04.2026).
2. Collier A.C., Coombs R.W., Schoenfeld D.A., Bassett R.L., Timpone J., Baruch A., Jones M., Faucey K., Whitacre C., McAuliffe V.J., Friedman H.M., Merigan T.C., Reichman R.C., Hooper C., Corey L., Treatment of human immunodeficiency virus infection with saquinavir, zidovudine, and zalcitabine. AIDS Clinical Trials Group // N Engl J Med. – 1996. – Vol.334. №. 16. – P. 1011-1017. 10.1056/NEJM199604183341602.
3. Segal-Maurer S., DeJesus E., Stellbrink H.J., Castagna A., Richmond G.J., Sinclair G.I., Siripassorn K., Ruane P.J., Berhe M., Wang H., Margot N.A., Dvory-Sobol H., Hyland R.H., Brainard D.M., Rhee M.S., Baeten J.M., Molina J.M., Investigators C.S., Capsid Inhibition with Lenacapavir in Multidrug-Resistant HIV-1 Infection // N Engl J Med. – 2022. – Vol.386. №. 19. – P. 1793-1803. 10.1056/NEJMoa2115542.

4. Yan L., Xu K., Xiao Q., Tuo L., Luo T., Wang S., Yang R., Zhang F., Yang X., Cellular and molecular insights into incomplete immune recovery in HIV/AIDS patients // *Front Immunol.* – 2023. – Vol.14. – P. 1152951. 10.3389/fimmu.2023.1152951.
5. Saidakova E., Shmagel K., Sieg S., Hunt P., Editorial: Immunological non-responders in HIV infection // *Front Immunol.* – 2024. – Vol.15. – P. 1487565. 10.3389/fimmu.2024.1487565.
6. Marchetti G., Meroni L., Varchetta S., Terzieva V., Bandera A., Manganaro D., Molteni C., Trabattoni D., Fossati S., Clerici M., Galli M., Moroni M., Franzetti F., Gori A., Low-dose prolonged intermittent interleukin-2 adjuvant therapy: results of a randomized trial among human immunodeficiency virus-positive patients with advanced immune impairment // *J Infect Dis.* – 2002. – Vol.186. №. 5. – P. 606-616. 10.1086/342479.
7. Solmone M., Girardi E., Lalle E., Abbate I., D'Arminio Monforte A., Cozzi-Lepri A., Alessandrini A., Piscopo R., Ebo F., Cosco L., Antonucci G., Ippolito G., Capobianchi M.R., Hepal.Co N.A.S.G., Group I.C.N.A.S., Evolution of HVR-1 quasispecies after 1-year treatment in HIV/HCV-coinfected patients according to the pattern of response to highly active antiretroviral therapy // *Antivir Ther.* – 2006. – Vol.11. №. 1. – P. 87-94.
8. Sabbatini F., Bandera A., Ferrario G., Trabattoni D., Marchetti G., Franzetti F., Clerici M., Gori A., Qualitative immune modulation by interleukin-2 (IL-2) adjuvant therapy in immunological non responder HIV-infected patients // *PLoS One.* – 2010. – Vol.5. №. 11. – P. e14119. 10.1371/journal.pone.0014119.
9. Tan R., Westfall A.O., Willig J.H., Mugavero M.J., Saag M.S., Kaslow R.A., Kempf M.C., Clinical outcome of HIV-infected antiretroviral-naive patients with discordant immunologic and virologic responses to highly active antiretroviral therapy // *J Acquir Immune Defic Syndr.* – 2008. – Vol.47. №. 5. – P. 553-558. 10.1097/QAI.0b013e31816856c5.
10. Jin Y., Chen Q., Xia T., Gai Y., The predictive value of dyslipidemia for immune reconstitution outcome among HIV/AIDS patients after 24 months of viral suppression: a retrospective cohort study // *BMC Infect Dis.* – 2026. – Vol.26. №. 1. – P. 359. 10.1186/s12879-026-12657-4.
11. Kaplan R.C., Kingsley L.A., Gange S.J., Benning L., Jacobson L.P., Lazar J., Anastos K., Tien P.C., Sharrett A.R., Hodis H.N., Low CD4+ T-cell count as a major atherosclerosis risk factor in HIV-infected women and men // *AIDS.* – 2008. – Vol.22. №. 13. – P. 1615-1624. 10.1097/QAD.0b013e328300581d.
12. Phillips A.N., Neaton J., Lundgren J.D., The role of HIV in serious diseases other than AIDS // *AIDS.* – 2008. – Vol.22. №. 18. – P. 2409-2418. 10.1097/QAD.0b013e3283174636.
13. Massanella M., Negredo E., Clotet B., Blanco J., Immunodiscordant responses to HAART--mechanisms and consequences // *Expert Rev Clin Immunol.* – 2013. – Vol.9. №. 11. – P. 1135-1149. 10.1586/1744666X.2013.842897.
14. Yang X., Su B., Zhang X., Liu Y., Wu H., Zhang T., Incomplete immune reconstitution in HIV/AIDS patients on antiretroviral therapy: Challenges of immunological non-responders // *J Leukoc Biol.* – 2020. – Vol.107. №. 4. – P. 597-612. 10.1002/JLB.4MR1019-189R.
15. Shmagel K.V., Discordant Response of Cd4+ T Lymphocytes to Antiretroviral Therapy // *HIV Infection and Immunosuppressive Disorders.* – 2019. – Vol.11. №. 1. – P. 16-30. 10.22328/2077-9828-2019-11-1-16-30.
16. Le Hingrat Q., Sereti I., Landay A.L., Pandrea I., Apetrei C., The Hitchhiker Guide to CD4(+) T-Cell Depletion in Lentiviral Infection. A Critical Review of the Dynamics of the CD4(+) T Cells in SIV and HIV Infection // *Front Immunol.* – 2021. – Vol.12. – P. 695674. 10.3389/fimmu.2021.695674.
17. Saidakova E.V., Lymphopenia and Mechanisms of T-Cell Regeneration // *Cell tissue biol.* – 2022. – Vol.16. №. 4. – P. 302-311. 10.1134/S1990519X2204006X.
18. Saidakova E.V., Shmagel K.V., Korolevskaya L.B., Shmage N.G., Chereshnev V.A., Lymphopenia-induced proliferation of CD4 T-cells is associated with CD4 T-lymphocyte exhaustion in treated HIV-infected patients // *Indian J Med Res.* – 2018. – Vol.147. №. 4. – P. 376-383. 10.4103/ijmr.IJMR_1801_15.

19. *Lederman M.M., Calabrese L., Funderburg N.T., Clagett B., Medvik K., Bonilla H., Gripshover B., Salata R.A., Taege A., Lisgaris M., McComsey G.A., Kirchner E., Baum J., Shive C., Asaad R., Kalayjian R.C., Sieg S.F., Rodriguez B.*, Immunologic failure despite suppressive antiretroviral therapy is related to activation and turnover of memory CD4 cells // *J Infect Dis.* – 2011. – Vol.204. №. 8. – P. 1217-1226. 10.1093/infdis/jir507.
20. *Younes S.A., Talla A., Pereira Ribeiro S., Saidakova E.V., Korolevskaya L.B., Shmagel K.V.*, Shive C.L., Freeman M.L., Panigrahi S., Zweig S., Balderas R., Margolis L., Douek D.C., Anthony D.D., Pandiyan P., Cameron M., Sieg S.F., Calabrese L.H., Rodriguez B., Lederman M.M., Cycling CD4+ T cells in HIV-infected immune nonresponders have mitochondrial dysfunction // *J Clin Invest.* – 2018. – Vol.128. №. 11. – P. 5083-5094. 10.1172/JCI120245.
21. *Saidakova E.V., Shmagel K.V., Korolevskaya L.B., Shmagel N.G., Gulyaeva N.I., Freund G.G., Yuzhaninova S.V., Chereshnev V.A.*, CD4+ T-Cell Cycling in HIV-Infected Patients with the Discordant Immunologic Response to the Antiretroviral Therapy // *Cell and Tissue Biology.* – 2019. – Vol.13. №. 1. – P. 55-63. 10.1134/s1990519x19010097.
22. *Steinert E.M., Vasan K., Chandel N.S.*, Mitochondrial Metabolism Regulation of T Cell-Mediated Immunity // *Annu Rev Immunol.* – 2021. – Vol.39. №. – P. 395-416. 10.1146/annurev-immunol-101819-082015.
23. *Makinde E., Ma L., Mellick G.D., Feng Y.*, Mitochondrial Modulators: The Defender // *Biomolecules.* – 2023. – Vol.13. №. 2. – 10.3390/biom13020226.
24. *Liu H., Wang S., Wang J., Guo X., Song Y., Fu K., Gao Z., Liu D., He W., Yang L.L.*, Energy metabolism in health and diseases // *Signal Transduct Target Ther.* – 2025. – Vol.10. №. 1. – P. 69. 10.1038/s41392-025-02141-x.
25. *Quintana A., Schwindling C., Wenning A.S., Becherer U., Rettig J., Schwarz E.C., Hoth M.*, T cell activation requires mitochondrial translocation to the immunological synapse // *Proc Natl Acad Sci U S A.* – 2007. – Vol.104. №. 36. – P. 14418-14423. 10.1073/pnas.0703126104.
26. *Quintana A., Hoth M.*, Mitochondrial dynamics and their impact on T cell function // *Cell Calcium.* – 2012. – Vol.52. №. 1. – P. 57-63. 10.1016/j.ceca.2012.02.005.
27. *Sena L.A., Li S., Jairaman A., Prakriya M., Ezponda T., Hildeman D.A., Wang C.R., Schumacker P.T., Licht J.D., Perlman H., Bryce P.J., Chandel N.S.*, Mitochondria are required for antigen-specific T cell activation through reactive oxygen species signaling // *Immunity.* – 2013. – Vol.38. №. 2. – P. 225-236. 10.1016/j.immuni.2012.10.020.
28. *Carlton J.G., Jones H., Eggert U.S.*, Membrane and organelle dynamics during cell division // *Nat Rev Mol Cell Biol.* – 2020. – Vol.21. №. 3. – P. 151-166. 10.1038/s41580-019-0208-1.
29. *Jones N., Vincent E.E., Cronin J.G., Panetti S., Chambers M., Holm S.R., Owens S.E., Francis N.J., Finlay D.K., Thornton C.A.*, Akt and STAT5 mediate naive human CD4+ T-cell early metabolic response to TCR stimulation // *Nat Commun.* – 2019. – Vol.10. №. 1. – P. 2042. 10.1038/s41467-019-10023-4.
30. *Vlasova V.V., Shmagel K.V.*, T Lymphocyte Metabolic Features and Techniques to Modulate Them // *Biochemistry (Mosc).* – 2023. – Vol.88. №. 11. – P. 1857-1873. 10.1134/S0006297923110159.
31. *Carr E.L., Kelman A., Wu G.S., Gopaul R., Senkevitch E., Aghvanyan A., Turay A.M., Frauwirth K.A.*, Glutamine uptake and metabolism are coordinately regulated by ERK/MAPK during T lymphocyte activation // *J Immunol.* – 2010. – Vol.185. №. 2. – P. 1037-1044. 10.4049/jimmunol.0903586.
32. *Lane A.N., Fan T.W.*, Regulation of mammalian nucleotide metabolism and biosynthesis // *Nucleic Acids Res.* – 2015. – Vol.43. №. 4. – P. 2466-2485. 10.1093/nar/gkv047.
33. *Ali E.S., Ben-Sahra I.*, Regulation of nucleotide metabolism in cancers and immune disorders // *Trends Cell Biol.* – 2023. – Vol.33. №. 11. – P. 950-966. 10.1016/j.tcb.2023.03.003.
34. *Pan S., Fan M., Liu Z., Li X., Wang H.*, Serine, glycine and one-carbon metabolism in cancer (Review) // *Int J Oncol.* – 2021. – Vol.58. №. 2. – P. 158-170. 10.3892/ijo.2020.5158.
35. *Tong X., Zhao F., Thompson C.B.*, The molecular determinants of de novo nucleotide biosynthesis in cancer cells // *Curr Opin Genet Dev.* – 2009. – Vol.19. №. 1. – P. 32-37. 10.1016/j.gde.2009.01.002.

36. *Baggott J.E., Tamura T., Folate-Dependent Purine Nucleotide Biosynthesis in Humans // Adv Nutr. – 2015. – Vol.6. №. 5. – P. 564-571. 10.3945/an.115.008300.*
37. *van der Veen J.N., Kennelly J.P., Wan S., Vance J.E., Vance D.E., Jacobs R.L., The critical role of phosphatidylcholine and phosphatidylethanolamine metabolism in health and disease // Biochim BiophysActaBiomembr. – 2017. – Vol.1859. №. 9 PtB. – P. 1558-1572. 10.1016/j.bbamem.2017.04.006.*
38. *Finkelstein J.D., Methionine metabolism in mammals // J Nutr Biochem. – 1990. – Vol.1. №. 5. – P. 228-237. 10.1016/0955-2863(90)90070-2.*
39. *Ron-Harel N., Santos D., Ghergurovich J.M., Sage P.T., Reddy A., Lovitch S.B., Dephoure N., Satterstrom F.K., Sheffer M., Spinelli J.B., Gygi S., Rabinowitz J.D., Sharpe A.H., Haigis M.C., Mitochondrial Biogenesis and Proteome Remodeling Promote One-Carbon Metabolism for T Cell Activation // Cell Metab. – 2016. – Vol.24. №. 1. – P. 104-117. 10.1016/j.cmet.2016.06.007.*
40. *Li Q., Hoppe T., Role of amino acid metabolism in mitochondrial homeostasis // Front Cell Dev Biol. – 2023. – Vol.11. – P. 1127618. 10.3389/fcell.2023.1127618.*
41. *Roberts R.B., Cowie D.B., Britten R., Bolton E., Abelson P.H., The Role of the Tricarboxylic Acid Cycle in Amino Acid Synthesis in Escherichia Coli // Proc Natl Acad Sci U S A. – 1953. – Vol.39. №. 10. – P. 1013-1019. 10.1073/pnas.39.10.1013.*
42. *Czibik G., Steeples V., Yavari A., Ashraffian H., Citric acid cycle intermediates in cardioprotection // Circ Cardiovasc Genet. – 2014. – Vol.7. №. 5. – P. 711-719. 10.1161/CIRCGENETICS.114.000220.*
43. *Sun J., Aluvila S., Kotaria R., Mayor J.A., Walters D.E., Kaplan R.S., Mitochondrial and Plasma Membrane Citrate Transporters: Discovery of Selective Inhibitors and Application to Structure/Function Analysis // Mol Cell Pharmacol. – 2010. – Vol.2. №. 3. – P. 101-110.*
44. *Ameer F., Scandiuzzi L., Hasnain S., Kalbacher H., Zaidi N., De novo lipogenesis in health and disease // Metabolism. – 2014. – Vol.63. №. 7. – P. 895-902. 10.1016/j.metabol.2014.04.003.*
45. *Huang B., Song B.L., Xu C., Cholesterol metabolism in cancer: mechanisms and therapeutic opportunities // Nat Metab. – 2020. – Vol.2. №. 2. – P. 132-141. 10.1038/s42255-020-0174-0.*
46. *Cockcroft S., Mammalian lipids: structure, synthesis and function // Essays Biochem. – 2021. – Vol.65. №. 5. – P. 813-845. 10.1042/EBC20200067.*
47. *Haws S.A., Leech C.M., Denu J.M., Metabolism and the Epigenome: A Dynamic Relationship // Trends Biochem Sci. – 2020. – Vol.45. №. 9. – P. 731-747. 10.1016/j.tibs.2020.04.002.*
48. *Martinez-Reyes I., Diebold L.P., Kong H., Schieber M., Huang H., Hensley C.T., Mehta M.M., Wang T., Santos J.H., Woychik R., Dufour E., Spelbrink J.N., Weinberg S.E., Zhao Y., DeBerardinis R.J., Chandel N.S., TCA Cycle and Mitochondrial Membrane Potential Are Necessary for Diverse Biological Functions // Mol Cell. – 2016. – Vol.61. №. 2. – P. 199-209. 10.1016/j.molcel.2015.12.002.*
49. *Madiraju P., Pande S.V., Prentki M., Madiraju S.R., Mitochondrial acetylcarnitine provides acetyl groups for nuclear histone acetylation // Epigenetics. – 2009. – Vol.4. №. 6. – P. 399-403. 10.4161/epi.4.6.9767.*
50. *Delsite R., Kachhap S., Anbazhagan R., Gabrielson E., Singh K.K., Nuclear genes involved in mitochondria-to-nucleus communication in breast cancer cells // Mol Cancer. – 2002. – Vol.1. – P. 6. 10.1186/1476-4598-1-6.*
51. *Carey B.W., Finley L.W., Cross J.R., Allis C.D., Thompson C.B., Intracellular alpha-ketoglutarate maintains the pluripotency of embryonic stem cells // Nature. – 2015. – Vol.518. №. 7539. – P. 413-416. 10.1038/nature13981.*
52. *Liu P.S., Wang H., Li X., Chao T., Teav T., Christen S., Di Conza G., Cheng W.C., Chou C.H., Vavakova M., Muret C., Debackere K., Mazzone M., Huang H.D., Fendt S.M., Ivanisevic J., Ho P.C., alpha-ketoglutarate orchestrates macrophage activation through metabolic and epigenetic reprogramming // Nat Immunol. – 2017. – Vol.18. №. 9. – P. 985-994. 10.1038/ni.3796.*
53. *Pelletier J., Riano-Canalias F., Almacellas E., Mauvezin C., Samino S., Feu S., Menoyo S., Domostegui A., Garcia-Cajide M., Salazar R., Cortes C., Marcos R., Tauler A., Yanes O., Agell N., Kozma S.C., Gentilella A., Thomas G., Nucleotide depletion reveals the impaired ribosome biogenesis checkpoint as a barrier against DNA damage // EMBO J. – 2020. – Vol.39. №. 13. – P. e103838. 10.15252/embj.2019103838.*

54. Patel D., Salloum D., Saqcená M., Chatterjee A., Mroz V., Ohh M., Foster D.A., A Late G1 Lipid Checkpoint That Is Dysregulated in Clear Cell Renal Carcinoma Cells // *J Biol Chem.* – 2017. – Vol.292. №. 3. – P. 936-944. 10.1074/jbc.M116.757864.
55. Pardee A.B., A restriction point for control of normal animal cell proliferation // *Proc Natl Acad Sci U S A.* – 1974. – Vol.71. №. 4. – P. 1286-1290. 10.1073/pnas.71.4.1286.
56. Nian Y., Iske J., Maenosono R., Minami K., Heinbokel T., Quante M., Liu Y., Azuma H., Yang J., Abdi R., Zhou H., Elkhali A., Tullius S.G., Targeting age-specific changes in CD4(+) T cell metabolism ameliorates alloimmune responses and prolongs graft survival // *Aging Cell.* – 2021. – Vol.20. №. 2. – P. e13299. 10.1111/acel.13299.
57. Chen X., Sunkel B., Wang M., Kang S., Wang T., Gnanaprakasam J.N.R., Liu L., Cassel T.A., Scott D.A., Munoz-Cabello A.M., Lopez-Barneo J., Yang J., Lane A.N., Xin G., Stanton B.Z., Fan T.W., Wang R., Succinate dehydrogenase/complex II is critical for metabolic and epigenetic regulation of T cell proliferation and inflammation // *Sci Immunol.* – 2022. – Vol.7. №. 70. – P. eabm8161. 10.1126/sciimmunol.abm8161.
58. Tan S.Y., Kelkar Y., Hadjipanayis A., Shipstone A., Wynn T.A., Hall J.P., Metformin and 2-Deoxyglucose Collaboratively Suppress Human CD4(+) T Cell Effector Functions and Activation-Induced Metabolic Reprogramming // *J Immunol.* – 2020. – Vol.205. №. 4. – P. 957-967. 10.4049/jimmunol.2000137.
59. Ma E.H., Bantug G., Griss T., Condotta S., Johnson R.M., Samborska B., Mainolfi N., Suri V., Guak H., Balmer M.L., Verway M.J., Raissi T.C., Tsui H., Boukhaled G., Henriques da Costa S., Frezza C., Krawczyk C.M., Friedman A., Manfredi M., Richer M.J., Hess C., Jones R.G., Serine Is an Essential Metabolite for Effector T Cell Expansion // *Cell Metab.* – 2017. – Vol.25. №. 2. – P. 345-357. 10.1016/j.cmet.2016.12.011.
60. Simithy J., Sidoli S., Garcia B.A., Integrating Proteomics and Targeted Metabolomics to Understand Global Changes in Histone Modifications // *Proteomics.* – 2018. – Vol.18. №. 18. – P. e1700309. 10.1002/pmic.201700309.
61. Crater J.M., Nixon D.F., Furler O'Brien R.L., HIV-1 replication and latency are balanced by mTOR-driven cell metabolism // *Front Cell Infect Microbiol.* – 2022. – Vol.12. – P. 1068436. 10.3389/fcimb.2022.1068436.
62. Terahara K., Iwabuchi R., Hosokawa M., Nishikawa Y., Takeyama H., Takahashi Y., Tsunetsugu-Yokota Y., A CCR5(+) memory subset within HIV-1-infected primary resting CD4(+) T cells is permissive for replication-competent, latently infected viruses in vitro // *BMC Res Notes.* – 2019. – Vol.12. №. 1. – P. 242. 10.1186/s13104-019-4281-5.
63. Zerbato J.M., Serrao E., Lenzi G., Kim B., Ambrose Z., Watkins S.C., Engelman A.N., Sluis-Cremer N., Establishment and Reversal of HIV-1 Latency in Naive and Central Memory CD4+ T Cells In Vitro // *J Virol.* – 2016. – Vol.90. №. 18. – P. 8059-8073. 10.1128/JVI.00553-16.
64. Valle-Casuso J.C., Angin M., Volant S., Passaes C., Monceaux V., Mikhailova A., Bourdic K., Avettand-Fenoel V., Boufassa F., Sitbon M., Lambotte O., Thoulouze M.I., Muller-Trutwin M., Chomont N., Saez-Cirion A., Cellular Metabolism Is a Major Determinant of HIV-1 Reservoir Seeding in CD4(+) T Cells and Offers an Opportunity to Tackle Infection // *Cell Metab.* – 2019. – Vol.29. №. 3. – P. 611-626 e615. 10.1016/j.cmet.2018.11.015.
65. Rodriguez-Mora S., Mateos E., Moran M., Martin M.A., Lopez J.A., Calvo E., Terron M.C., Luque D., Muriaux D., Alcami J., Coiras M., Lopez-Huertas M.R., Intracellular expression of Tat alters mitochondrial functions in T cells: a potential mechanism to understand mitochondrial damage during HIV-1 replication // *Retrovirology.* – 2015. – Vol.12. – P. 78. 10.1186/s12977-015-0203-3.
66. Mahdi F., Shariat-Madar Z., Paris J.J., HIV-1 Tat Impairment of Mitochondrial Respiration via Complexes I and II Can Be Ameliorated by Allopregnanolone in Opioid-Exposed or Opioid-Naive Cells and Mice // *Antioxidants (Basel).* – 2025. – Vol.14. №. 4. – P. 103390. 10.3390/antiox14040420.
67. Bernardi P., Forte M., The mitochondrial permeability transition pore // *Novartis Found Symp.* – 2007. – Vol.287. – P. 157-164; discussion 164-159.
68. Bernardi P., Rasola A., Forte M., Lippe G., The Mitochondrial Permeability Transition Pore: Channel Formation by F-ATP Synthase, Integration in Signal Transduction, and Role in Pathophysiology // *Physiol Rev.* – 2015. – Vol.95. №. 4. – P. 1111-1155. 10.1152/physrev.00001.2015.

69. *Rozzi S.J., Avdoshina V., Fields J.A., Trejo M., Ton H.T., Ahern G.P., Mocchetti I.*, Human Immunodeficiency Virus Promotes Mitochondrial Toxicity // *Neurotox Res.* – 2017. – Vol.32. №. 4. – P. 723-733. 10.1007/s12640-017-9776-z.
70. *Poggi A., Carosio R., Fenoglio D., Brenci S., Murdaca G., Setti M., Indiveri F., Scabini S., Ferrero E., Zocchi M.R.*, Migration of V delta 1 and V delta 2 T cells in response to CXCR3 and CXCR4 ligands in healthy donors and HIV-1-infected patients: competition by HIV-1 Tat // *Blood.* – 2004. – Vol.103. №. 6. – P. 2205-2213. 10.1182/blood-2003-08-2928.
71. *Westendorp M.O., Frank R., Ochsenbauer C., Stricker K., Dhein J., Walczak H., Debatin K.M., Krammer P.H.*, Sensitization of T cells to CD95-mediated apoptosis by HIV-1 Tat and gp120 // *Nature.* – 1995. – Vol.375. №. 6531. – P. 497-500. 10.1038/375497a0.
72. *Mediouni S., Darque A., Baillat G., Ravaux I., Dhiver C., Tissot-Dupont H., Mokhtari M., Moreau H., Tamalet C., Brunet C., Paul P., Dignat-George F., Stein A., Brouqui P., Spector S.A., Campbell G.R., Loret E.P.*, Antiretroviral therapy does not block the secretion of the human immunodeficiency virus tat protein // *Infect Disord Drug Targets.* – 2012. – Vol.12. №. 1. – P. 81-86. 10.2174/187152612798994939.
73. *Jarboui M.A., Bidoia C., Woods E., Roe B., Wynne K., Elia G., Hall W.W., Gautier V.W.*, Nucleolar protein trafficking in response to HIV-1 Tat: rewiring the nucleolus // *PLoS One.* – 2012. – Vol.7. №. 11. – P. e48702. 10.1371/journal.pone.0048702.
74. *Liao W., Tan G., Zhu Z., Chen Q., Lou Z., Dong X., Zhang W., Pan W., Chai Y.*, Combined metabonomic and quantitative real-time PCR analyses reveal systems metabolic changes in Jurkat T-cells treated with HIV-1 Tat protein // *J Proteome Res.* – 2012. – Vol.11. №. 11. – P. 5109-5123. 10.1021/pr300173c.
75. *Levy D.N., Refaeli Y., MacGregor R.R., Weiner D.B.*, Serum Vpr regulates productive infection and latency of human immunodeficiency virus type 1 // *Proc Natl Acad Sci U S A.* – 1994. – Vol.91. №. 23. – P. 10873-10877. 10.1073/pnas.91.23.10873.
76. *Hoshino S., Sun B., Konishi M., Shimura M., Segawa T., Hagiwara Y., Koyanagi Y., Iwamoto A., Mimaya J., Terunuma H., Kano S., Ishizaka Y.*, Vpr in plasma of HIV type 1-positive patients is correlated with the HIV type 1 RNA titers // *AIDS Res Hum Retroviruses.* – 2007. – Vol.23. №. 3. – P. 391-397. 10.1089/aid.2006.0124.
77. *Arunagiri C., Macreadie I., Hewish D., Azad A.*, A C-terminal domain of HIV-1 accessory protein Vpr is involved in penetration, mitochondrial dysfunction and apoptosis of human CD4+ lymphocytes // *Apoptosis.* – 1997. – Vol.2. №. 1. – P. 69-76. 10.1023/a:1026487609215.
78. *Huang C.Y., Chiang S.F., Lin T.Y., Chiou S.H., Chow K.C.*, HIV-1 Vpr triggers mitochondrial destruction by impairing Mfn2-mediated ER-mitochondria interaction // *PLoS One.* – 2012. – Vol.7. №. 3. – P. e33657. 10.1371/journal.pone.0033657.
79. *Buccigrossi V., Laudiero G., Nicastro E., Miele E., Esposito F., Guarino A.*, The HIV-1 transactivator factor (Tat) induces enterocyte apoptosis through a redox-mediated mechanism // *PLoS One.* – 2011. – Vol.6. №. 12. – P. e29436. 10.1371/journal.pone.0029436.
80. *Ferrucci A., Nonnemacher M.R., Cohen E.A., Wigdahl B.*, Extracellular human immunodeficiency virus type 1 viral protein R causes reductions in astrocytic ATP and glutathione levels compromising the antioxidant reservoir // *Virus Res.* – 2012. – Vol.167. №. 2. – P. 358-369. 10.1016/j.virusres.2012.06.002.
81. *Kim J., Kim H.S., Chung J.H.*, Molecular mechanisms of mitochondrial DNA release and activation of the cGAS-STING pathway // *Exp Mol Med.* – 2023. – Vol.55. №. 3. – P. 510-519. 10.1038/s12276-023-00965-7.
82. *Quiros P.M., Goyal A., Jha P., Auwerx J.*, Analysis of mtDNA/nDNA Ratio in Mice // *Curr Protoc Mouse Biol.* – 2017. – Vol.7. №. 1. – P. 47-54. 10.1002/cpmo.21.
83. *Qiu Y., Huang Y., Chen M., Yang Y., Li X., Zhang W.*, Mitochondrial DNA in NLRP3 inflammasome activation // *Int Immunopharmacol.* – 2022. – Vol.108. – P. 108719. 10.1016/j.intimp.2022.108719.
84. *Shimada K., Crother T.R., Karlin J., Dagvadorj J., Chiba N., Chen S., Ramanujan V.K., Wolf A.J., Vergnes L., Ojcius D.M., Rentsendorj A., Vargas M., Guerrero C., Wang Y., Fitzgerald K.A., Underhill D.M., Town T., Arditi M.*, Oxidized mitochondrial DNA activates the NLRP3 inflammasome during apoptosis // *Immunity.* – 2012. – Vol.36. №. 3. – P. 401-414. 10.1016/j.immuni.2012.01.009.

85. *Hu M.M., Shu H.B.*, Mitochondrial DNA-triggered innate immune response: mechanisms and diseases // *Cell Mol Immunol.* – 2023. – Vol.20. №. 12. – P. 1403-1412. 10.1038/s41423-023-01086-x.
86. *Ma L., Wang X., Xu H.*, Mitochondrial DNA damage in HIV infection: a mechanistic driver of immunometabolic dysfunction and chronic inflammation // *Front Immunol.* – 2025. – Vol.16. – P. 1722463. 10.3389/fimmu.2025.1722463.
87. *Cafaro A., Schietroma I., Sernicola L., Belli R., Campagna M., Mancini F., Farcomeni S., Pavone-Cossut M.R., Borsetti A., Monini P., Ensoli B.*, Role of HIV-1 Tat Protein Interactions with Host Receptors in HIV Infection and Pathogenesis // *Int J Mol Sci.* – 2024. – Vol.25. №. 3. – 10.3390/ijms25031704.
88. *Dutilleul A., Rodari A., Van Lint C.*, Depicting HIV-1 Transcriptional Mechanisms: A Summary of What We Know // *Viruses.* – 2020. – Vol.12. №. 12. – 10.3390/v12121385.
89. *Enya B., Skowronski J.*, De Novo Expressed Vpr Stimulates HIV-1 Replication in T Cells // *Viruses.* – 2025. – Vol.17. №. 7. – 10.3390/v17070958.
90. *Romani B., Kamali Jamil R., Hamidi-Fard M., Rahimi P., Momen S.B., Aghasadeghi M.R., Allahbakhshi E.*, HIV-1 Vpr reactivates latent HIV-1 provirus by inducing depletion of class I HDACs on chromatin // *Sci Rep.* – 2016. – Vol.6. – P. 31924. 10.1038/srep31924.
91. *Zhang F., Bieniasz P.D.*, HIV-1 Vpr induces cell cycle arrest and enhances viral gene expression by depleting CCDC137 // *Elife.* – 2020. – Vol.9. – 10.7554/eLife.55806.
92. *Khan H., Sumner R.P., Rasaiyaah J., Tan C.P., Rodriguez-Plata M.T., Van Tulleken C., Fink D., Zuliani-Alvarez L., Thorne L., Stirling D., Milne R.S., Towers G.J.*, HIV-1 Vpr antagonizes innate immune activation by targeting karyopherin-mediated NF-kappaB/IRF3 nuclear transport // *Elife.* – 2020. – Vol.9. – 10.7554/eLife.60821.
93. *Dalakas M.C., Semino-Mora C., Leon-Monzon M.*, Mitochondrial alterations with mitochondrial DNA depletion in the nerves of AIDS patients with peripheral neuropathy induced by 2'3'-dideoxycytidine (ddC) // *Lab Invest.* – 2001. – Vol.81. №. 11. – P. 1537-1544. 10.1038/labinvest.3780367.
94. *Smith R.L., Tan J.M.E., Jonker M.J., Jongejan A., Buissink T., Veldhuijzen S., van Kampen A.H.C., Brul S., van der Spek H.*, Beyond the polymerase-gamma theory: Production of ROS as a mode of NRTI-induced mitochondrial toxicity // *PLoS One.* – 2017. – Vol.12. №. 11. – P. e0187424. 10.1371/journal.pone.0187424.
95. *Markakis K., Tsachouridou O., Georgianou E., Pilalas D., Nanoudis S., Metallidis S.*, Weight Gain in HIV Adults Receiving Antiretroviral Treatment: Current Knowledge and Future Perspectives // *Life (Basel).* – 2024. – Vol.14. №. 11. – 10.3390/life14111367.
96. *Selvaraj S., Ghebremichael M., Li M., Foli Y., Langs-Barlow A., Ogbuagu A., Barakat L., Tubridy E., Edifor R., Lam W., Cheng Y.C., Paintsil E.*, Antiretroviral therapy-induced mitochondrial toxicity: potential mechanisms beyond polymerase-gamma inhibition // *Clin Pharmacol Ther.* – 2014. – Vol.96. №. 1. – P. 110-120. 10.1038/clpt.2014.64.
97. *Jamaluddin M.S., Lin P.H., Yao Q., Chen C.*, Non-nucleoside reverse transcriptase inhibitor efavirenz increases monolayer permeability of human coronary artery endothelial cells // *Atherosclerosis.* – 2010. – Vol.208. №. 1. – P. 104-111. 10.1016/j.atherosclerosis.2009.07.029.
98. *Ezhilarasan D., Karthick M., Sharmila M., Sanjay S., Mani U.*, Deciphering the Molecular Mechanisms of HAART-Induced Hepatotoxicity // *J Biochem Mol Toxicol.* – 2025. – Vol.39. №. 2. – P. e70174. 10.1002/jbt.70174.
99. *Dalwadi D.A., Ozuna L., Harvey B.H., Viljoen M., Schetz J.A.*, Adverse Neuropsychiatric Events and Recreational Use of Efavirenz and Other HIV-1 Antiretroviral Drugs // *Pharmacol Rev.* – 2018. – Vol.70. №. 3. – P. 684-711. 10.1124/pr.117.013706.
100. *Ganta K.K., Mandal A., Chaubey B.*, Depolarization of mitochondrial membrane potential is the initial event in non-nucleoside reverse transcriptase inhibitor efavirenz induced cytotoxicity // *Cell Biol Toxicol.* – 2017. – Vol.33. №. 1. – P. 69-82. 10.1007/s10565-016-9362-9.
101. *Karamchand L., Dawood H., Chuturgoon A.A.*, Lymphocyte mitochondrial depolarization and apoptosis in HIV-1-infected HAART patients // *J Acquir Immune Defic Syndr.* – 2008. – Vol.48. №. 4. – P. 381-388. 10.1097/QAI.0b013e3181799662.

102. *Mukhopadhyay A., Wei B., Zullo S.J., Wood L.V., Weiner H., In vitro evidence of inhibition of mitochondrial protease processing by HIV-1 protease inhibitors in yeast: a possible contribution to lipodystrophy syndrome // Mitochondrion. – 2002. – Vol.1. №. 6. – P. 511-518. 10.1016/s1567-7249(02)00042-9.*
103. *Ganta K.K., Chaubey B., Endoplasmic reticulum stress leads to mitochondria-mediated apoptosis in cells treated with anti-HIV protease inhibitor ritonavir // Cell Biol Toxicol. – 2019. – Vol.35. №. 3. – P. 189-204. 10.1007/s10565-018-09451-7.*
104. *Besse L., Besse A., Stolze S.C., Sobh A., Zaal E.A., van der Ham A.J., Ruiz M., Phuyal S., Buchler L., Sathianathan M., Florea B.I., Boren J., Stahlman M., Huber J., Bolomsky A., Ludwig H., Hannich J.T., Loguinov A., Everts B., Berkers C.R., Pilon M., Farhan H., Vulpe C.D., Overkleeft H.S., Driessen C., Treatment with HIV-Protease Inhibitor Nelfinavir Identifies Membrane Lipid Composition and Fluidity as a Therapeutic Target in Advanced Multiple Myeloma // Cancer Res. – 2021. – Vol.81. №. 17. – P. 4581-4593. 10.1158/0008-5472.CAN-20-3323.*
105. *Bakkar M., Khalil S., Bhayekar K., Kushwaha N.D., Samarbakhsh A., Dorandish S., Edwards H., Dou Q.P., Ge Y., Gavande N.S., Ubiquitin-Specific Protease Inhibitors for Cancer Therapy: Recent Advances and Future Prospects // Biomolecules. – 2025. – Vol.15. №. 2. – P. 240. 10.3390/biom15020240.*
106. *Mecca M., Sichetti M., Spina E., Giuseffi M., Giglio E., Picerno S., Valvano L., Statuto T., Santarsiere A., Funicello M., Armentano M.F., Chiummiento L., Lupattelli P., Romano A., Giordano A., Cortellino S., Darunavir analog precursors target mitochondrial metabolism in multiple myeloma and CLL // Cancer Cell Int. – 2025. – Vol.26. №. 1. – P. 44. 10.1186/s12935-025-04142-w.*
107. *Gunthard H.F., Saag M.S., Benson C.A., del Rio C., Eron J.J., Gallant J.E., Hoy J.F., Mugavero M.J., Sax P.E., Thompson M.A., Gandhi R.T., Landovitz R.J., Smith D.M., Jacobsen D.M., Volberding P.A., Antiretroviral Drugs for Treatment and Prevention of HIV Infection in Adults: 2016 Recommendations of the International Antiviral Society-USA Panel // JAMA. – 2016. – Vol.316. №. 2. – P. 191-210. 10.1001/jama.2016.8900.*
108. *Korencak M., Byrne M., Richter E., Schultz B.T., Juszczak P., Ake J.A., Ganesan A., Okulicz J.F., Robb M.L., de Los Reyes B., Winning S., Fandrey J., Burgess T.H., Esser S., Michael N.L., Agan B.K., Streeck H., Effect of HIV infection and antiretroviral therapy on immune cellular functions // JCI Insight. – 2019. – Vol.4. №. 12. – P. e126675. 10.1172/jci.insight.126675.*
109. *Sato M., Motomura T., Aramaki H., Matsuda T., Yamashita M., Ito Y., Kawakami H., Matsuzaki Y., Watanabe W., Yamataka K., Ikeda S., Kodama E., Matsuoka M., Shinkai H., Novel HIV-1 integrase inhibitors derived from quinolone antibiotics // J Med Chem. – 2006. – Vol.49. №. 5. – P. 1506-1508. 10.1021/jm0600139.*
110. *Suto M.J., Domagala J.M., Roland G.E., Mailloux G.B., Cohen M.A., Fluoroquinolones: relationships between structural variations, mammalian cell cytotoxicity, and antimicrobial activity // J Med Chem. – 1992. – Vol.35. №. 25. – P. 4745-4750. 10.1021/jm00103a013.*
111. *Hangas A., Aasumets K., Kekalainen N.J., Paloheina M., Pohjoismaki J.L., Gerhold J.M., Goffart S., Ciprofloxacin impairs mitochondrial DNA replication initiation through inhibition of Topoisomerase 2 // Nucleic Acids Res. – 2018. – Vol.46. №. 18. – P. 9625-9636. 10.1093/nar/gky793.*
112. *George J.W., Mattingly J.E., Roland N.J., Small C.M., Lamberty B.G., Fox H.S., Stauch K.L., Physiologically Relevant Concentrations of Dolutegravir, Emtricitabine, and Efavirenz Induce Distinct Metabolic Alterations in HeLa Epithelial and BV2 Microglial Cells // Front Immunol. – 2021. – Vol.12. №. – P. 639378. 10.3389/fimmu.2021.639378.*
113. *Ajaykumar A., Caloren L.C., Povshedna T., Hsieh A.Y.Y., Zakaria A., Cai R., Smith M.R., Thompson C.A.H., Becquart P., Uday P., Pattanshetti R., Quandt J.A., Wong J.M.Y., Cote H.C.F., Dolutegravir-containing HIV therapy reversibly alters mitochondrial health and morphology in cultured human fibroblasts and peripheral blood mononuclear cells // AIDS. – 2023. – Vol.37. №. 1. – P. 19-32. 10.1097/QAD.0000000000003369.*

Благодарности:

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 124020500027-7 Изучение механизмов регуляции клеток иммунной системы и разработка методов их оценки в норме и патологии).

Для цитирования:

Шмагель К.В. Митохондрии – «Ахиллесова пята» в регенерации CD4+ Т-лимфоцитов при ВИЧ-инфекции // Вестник Пермского федерального исследовательского центра. – 2026. – № 2. – С. 115–132. <https://doi.org/10.7242/2658-705X/2026.2.8>

Сведения об авторе:

Шмагель Константин Владимирович, доктор медицинских наук, заведующий лабораторией экологической иммунологии, Институт экологии и генетики микроорганизмов УрО РАН – филиал Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН («ИЭГМ УрО РАН»), 614081, г. Пермь, ул. Голева, д. 13; e-mail: shmagel@iegm.ru, ORCID: 0000-0001-6355-6178

MITOCHONDRIA: THE «ACHILLES' HEEL» OF CD4+ T-LYMPHOCYTE REGENERATION IN HIV INFECTION

Shmagel K.V.

Institute of Ecology and Genetics of Microorganisms UB RAS, Perm

This literature review focuses on the problem of impaired CD4+ T-lymphocyte regeneration in HIV-infected patients receiving antiretroviral therapy (ART). Typically, adherence to treatment leads to significant suppression of viral replication and induces an increase of CD4+ T-cell counts in infected individuals. However, in some patients (20 to 40%), despite the low viral load achieved by taking the drugs, CD4+ T-lymphocyte deficiency persists. These patients are more likely to suffer from AIDS-associated and non-AIDS diseases, age earlier, and have a shorter life expectancy. To denote this clinical paradox the term «immune non-responders» (INR) was introduced in the scientific literature. The INR phenomenon was discovered more than 25 years ago, but it is only now that mitochondria's key role in its implementation has become increasingly apparent and the link between dysfunction of these organelles and impairment of immune cell regeneration processes has become clearer.

Keywords: *HIV infection, antiretroviral therapy, CD4+ T-lymphocyte regeneration, immune non-responders, mitochondria, cell proliferation*

*Поступила в редакцию 21.04.2026
Принята к публикации: 23.06.2026*

ВЛИЯНИЕ ТЕТРАБУТИЛАММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ ПОЛИГИДРОКСОЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КЛОЗО-ДОДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА НА ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЕ СТАРЕНИЕ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

Сеничев В.Ю., *Институт технической химии УрО РАН, Пермь*
Стрельников В.Н., *Институт технической химии УрО РАН, Пермь*
Кубасов А.С., *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва*
Попович С.З., *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва*
Симоненко Н.П., *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва*
Перепада М.В., *Институт технической химии УрО РАН, Пермь*
Ерышканов С.В., *АО «Научно-исследовательский институт полимерных материалов», Пермь*
Институт технической химии УрО РАН, Пермь
Макарова М.А., *Институт технической химии УрО РАН, Пермь*
Погорельцев Э.В., *Институт технической химии УрО РАН, Пермь*
Жижин К.Ю., *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва*
Кузнецов Н.Т., *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва*

В статье представлены данные по термоокислительному старению образцов литьевых полиуретановых эластомеров на основе сложных олигоэфиров с новыми борсодержащими термостабилизаторами на базе клозо-додекаборатного аниона в диапазоне температур от 90 до 120 °С, в том числе показатели прочности на разрыв и условного модуля. Представлены методики синтеза безводных тетрабутиламмониевых солей ди-, три- и полигидроксизамещенных производных клозо-додекаборатного аниона. Анализ изменения прочности эластомеров в процессе старения в условиях атмосферы позволил оценить соответствующие закономерности изменения структуры исследованных материалов в зависимости от используемой добавки. Доказано, что наибольшей эффективностью в качестве термостабилизатора обладает 1,7-дигидрокси-клозо-додекаборат тетрабутиламмония. Использование стандартных методик для численной оценки изменения при старении прочности позволило получить расчетные значения срока службы исследованных материалов в диапазоне температур до 90 °С.

Ключевые слова: полиуретан, эластомеры, ускоренное тепловое старение, физико-механические свойства, производные клозо-додекаборатного аниона

Введение

С момента начала использования полиуретанов в промышленности проблема повышения их термостойкости неизменно привлекает внимание исследователей. Опытным путем было установлено, что верхним пределом их долговременной эксплуатации является порог 80–90 °С, что существенно ниже аналогичного показателя для карбоцепных каучуков. На термостойкость полиуретанов в первую очередь влияет химическое строение их полимерных цепей, использование тех или иных стабилизаторов, а также структурные особенности: плотность химической сетки, наличие жесткой фазы и наполнителей [1-6]. Детальный анализ механизмов термоокислительной деструкции полиуретанов показывает, что ключевую роль в деградации материала играют процессы разрыва уретановых и сложноэфирных связей, что делает актуальным поиск эффективных методов их стабилизации [2].

Наиболее широко исследовано влияние на термостойкость полиуретанов таких факторов, как термостабильность различных характерных групп и связей: простых и сложных эфирных связей, уретановых и мочевиновых групп, двойных связей и т.д. Было установлено, например, что полиуретаны на основе сложных полиэфиров обладают несколько более высокой устойчивостью к окислению при повышенных температурах, а мочевиновая группа более предпочтительна для формирования термостойких полимерных цепей по сравнению с уретановой. Однако, несмотря на все достижения данных работ, существенного улучшения термостойкости в указанном направлении добиться не удалось [7-10].

Более серьезные успехи были достигнуты при использовании различного рода стабилизаторов химической стойкости, способных, например, купировать последствия разрыва полимерных цепей под действием окисления и температуры. Наибольшее распространение получили стабилизаторы аминного типа. Тем не менее, в ряде случаев положительное действие на термостойкость полиуретанов было установлено также у других соединений, в том числе карборанов, фосфор- и борсодержащих соединений [11–13].

В последние десятилетия активно развивается направление по введению в полимерные матрицы объемных борсодержащих кластеров, таких как карбораны и *клозо*-декаборатные анионы, с целью придания материалам улучшенных эксплуатационных характеристик. Интерес к этим соединениям обусловлен их уникальной трехмерной электронодефицитной структурой, высокой термической и химической стабильностью, а также высоким содержанием атомов бора [14–16]. В работах [14-15] подчеркивается, что включение бор-кластеров в полимерные каркасы не только улучшает химическую и термическую стабильность традиционных полимеров, но и наделяет их такими специфическими свойствами, как фотолюминесценция, способность к нейтрон-захватной терапии и др.

Перспективность карборанов для повышения термостойкости полимеров была убедительно продемонстрирована в работах по созданию полимерных систем различной природы. В работе [16] подробно рассмотрены стратегии синтеза карборансодержащих полимеров и их применение, в том числе в качестве материалов, работающих в экстремальных условиях. Российские исследователи внесли существенный вклад в развитие этого направления. В работах Васнева и Марковой [17] детально исследованы поликарборансилоксаны – материалы, сочетающие термическую стойкость до 500 °С с отличной огнестойкостью; описаны клеевые композиции, способные работать при 600 °С, и покрытия для проводов. В обзоре [18] авторы подводят итог ранним исследованиям в области полимеризации непредельных производных карборанов, закладывая основу для современного понимания процессов.

Применительно к полиуретановым системам, в работах Петровой и Исаева [19, 20] было показано, что введение карборановых групп в полиуретановые клеи коренным образом меняет механизм их термодеструкции. В то время как обычные полиуретановые системы при нагревании до 600 °С теряют до 80% массы, карборансодержащие аналоги теряют всего 20%, что свидетельствует о формировании более стабильной структуры. Было установлено, что в области температур 250–500 °С как на воздухе, так и в инертной среде происходит структурирование с участием карборановых фрагментов, приводящее к образованию новых энергетически прочных межмолекулярных связей [19]. При этом изомерия карборана также играет существенную роль: композиции с *m*-карбораном

демонстрируют более высокую стабильность клеевых соединений при повышенных температурах [20]. Также были описаны полиуретановые клеи на основе 1,2-бис(гидроксиметил)карборана, сохраняющие работоспособность в интервале от -150 до 200 °С, причем некоторые композиции стабильны до 300 °С [21]. Исследования сегментированных полиуретанов с карборановыми фрагментами [22] показали, что введение карборана (5–10 мас.%) позволяет достичь прочности до 20 МПа, при этом материал остается стабильным выше 300 °С.

Новым этапом в развитии этого направления стало использование *клозо*-додекаборатных анионов $[B_{12}H_{12}]^{2-}$. В отличие от нейтральных карборанов, эти кластеры несут отрицательный заряд и могут быть полностью функционализированы, например, гидроксильными группами. В работе [23] было показано, что пергидроксилированный кластер $[B_{12}(OH)_{12}]^{2-}$ может выступать в роли неорганического полиола – высокофункционального сшивающего агента для получения полиуретанов. Полученные материалы продемонстрировали значительно более высокую термическую стабильность по сравнению с аналогами на традиционных углеродных полиолах: разложение уретановых групп наблюдалось лишь при 330 °С, что существенно выше обычного диапазона 120–250 °С [23].

Расширение областей применения *клозо*-додекаборатных анионов не ограничивается полиуретанами. В работе [24] исследованы полимерные аналоги ионных жидкостей на основе *клозо*-додекаборатного аниона, что демонстрирует универсальность этого класса соединений для создания различных полимерных архитектур. В работе [25] показана возможность создания богатых бором гидрогелей на основе коассамбляции катионных триблок-сополимеров и *клозо*-додекабората, что иллюстрирует потенциал нековалентных подходов к формированию борсодержащих материалов.

Таким образом, накопленные к настоящему времени данные свидетельствуют, что введение карборанов и *клозо*-додекаборатов в полимерные системы, включая полиуретановые, является эффективной стратегией повышения их термоокислительной стабильности. Однако большинство исследований касается либо высоких температур (>250 °С), либо специфических свойств (пористость, ионная проводимость). Данные же о влиянии этих соединений на долговременную стойкость полиуретанов в условиях мягкого термического старения (до 120 °С), наиболее актуального для оценки реального срока службы материалов, в литературе практически отсутствуют. Это определяет актуальность настоящего исследования.

Целью настоящей работы являлось проведение ускоренного термоокислительного старения полиуретановых эластомеров на основе сложных полиэфиров с использованием вновь синтезированных борсодержащих соединений – тетрабутиламмониевых солей полигидроксозамещенных производных *клозо*-додекаборатного аниона и определение эффективности их действия на процесс старения полиуретанов в диапазоне температур от 90 до 120 °С в условиях воздействия кислородной атмосферы.

Экспериментальная часть

ИК-спектры соединений записывали на ИК-фурье-спектрофотометре ИнфраЛИОМ ФТ-08 (Люмекс, Россия) в области 4000–400 $см^{-1}$ с разрешением 1 $см^{-1}$. Образцы готовили в виде спрессованных таблеток исследуемого соединения с KBr.

Спектры ЯМР ^{11}B растворов исследуемых веществ в MeCN регистрировали на импульсном Фурье-спектрометре Quantum-I-Plus AS400 (Q.One, Китай) на частоте 128.29 МГц соответственно с внутренней стабилизацией по дейтерию. В качестве внешнего стандарта использовали эфират трехфтористого бора.

Термическое поведение солей *клозо*-боратных анионов изучали с помощью синхронного термического анализа (ТГА/ДСК) в токе аргона (250 мл/мин) с использованием термоанализатора SDT Q-600 (TA Instruments, США). Нагрев от 25 до 170 °С проводили в Al_2O_3 -микротиглях со скоростью 5°/мин, после чего выдерживали образцы при 170 °С в течение 30 минут.

Физико-механические свойства образцов определяли при растяжении образцов на испытательной машине INSTRON 3365 с использованием образцов типа IV в соответствии с ГОСТ 270-75. Определяли прочность при растяжении (σ , МПа), условный модуль или напряжение при относительной деформации 100% (E_{100} , МПа), относительную деформацию при разрыве (ϵ , %) и относительную остаточную деформацию после разрыва. Температура испытания образцов была выбрана 25 °С (для предварительного этапа оптимизации содержания стабилизатора) и 90 °С на основном этапе оценки термостабильности.

Синтез тетрабутиламмоний 1,7-дигидроксо-клозо-додекабората(2-), $(\text{Bu}_4\text{N})_2[1,7\text{-B}_{12}\text{H}_{10}(\text{OH})_2]$

Навеску $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ массой 5 г (22,7 ммоль) растворяли в 220 мл дистиллированной воды. Осторожно добавили 150 мл 96% серной кислоты с охлаждением колбы на ледяной бане. Раствор нагревали при 92 °С в течение 90 мин. Полученный раствор медленно при перемешивании добавляли к суспензии 300 г CaCO_3 в 500 мл воды. После нейтрализации суспензии CaSO_4 удалили фильтрованием. Объем фильтрата упарили до ~100 мл, после чего повторно отфильтровали и добавили 14,0 г (45,4 ммоль) бромид тетрабутиламмония. Растворитель отгоняли и сушили осадок на глубоком вакууме. Затем растворяли целевой продукт в ацетоне, осадок удалили фильтрованием и отгоняли растворитель, после чего сушили до постоянной массы на глубоком вакууме. Выход $(\text{Bu}_4\text{N})_2[1,7\text{-B}_{12}\text{H}_{10}(\text{OH})_2]$ составил 12,94 г (20,5 ммоль, 90%).

Спектр ЯМР ^{11}B (MeCN): 4.3 (с, В1, В7); -15.2 (д, В2, В3); -17.3 (д, В4, В6, В8, В11); -19.9 (д, В9, В10); -23.7 (д, В5, В12). ИК-спектр (cm^{-1}): 3655, 3642 (ν O-H); 2488, 2457 (ν B-H).

Синтез тетрабутиламмоний 1,7,9-тригидроксо-клозо-додекабората(2-), $(\text{Bu}_4\text{N})_2[1,7,9\text{-B}_{12}\text{H}_9(\text{OH})_3]$

Навеску $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ массой 5 г (22,7 ммоль) растворяли в 220 мл дистиллированной воды. Осторожно добавили 150 мл 96% серной кислоты с охлаждением колбы на ледяной бане. Раствор нагревали при 115 °С в течение 8 часов. Затем выделяли аналогично соли $(\text{Bu}_4\text{N})_2[1,7\text{-B}_{12}\text{H}_{10}(\text{OH})_2]$ Выход $(\text{Bu}_4\text{N})_2[1,7,9\text{-B}_{12}\text{H}_9(\text{OH})_3]$ составил 11,9 г (18,4 ммоль, 81%). ЯМР ^{11}B (MeCN): 0.6 (с, В1, В7, В9); -18.2 (д, В3, В4, В8); -21.2 (д, В6, В10, В11); -24.9 (д, В2, В5, В12). ИК-спектр (cm^{-1}): 3461 (уширенная, ν O-H); 2481 (ν B-H).

Синтез тетрабутиламмонийполигидроксо-клозо-додекабората(2-), $(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{B}_{12}\text{H}_{12-x}(\text{OH})_x$, $x=3\div 7$

Навеску $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ массой 5 г (8,3 ммоль) растворяли в 40 мл метанола и

приливали 20 мл перекиси водорода (30%), и кипятили в течение 12 часов. Затем раствор отфильтровывали через мелкодисперсный порошок оксида марганца (IV). Растворитель отгоняли и сушили осадок в эксикаторе. По данным ЯМР спектроскопии наблюдалась смесь большого числа изомеров ди-гептагидроксо-замещенных производных *клозо*-додекаборатного аниона. Выход 5,6 г смеси изомеров $(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{B}_{12}\text{H}_{12-x}(\text{OH})_x$, $x=3\div 7$.

Рабочие обозначения синтезированных борсодержащих стабилизаторов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Обозначения борсодержащих соединений, использованных для термостабилизации полиуретановых эластомеров

Индекс	Название	Химическая формула	Молекулярная масса
У-2	1,7-дигидроксо- <i>клозо</i> -додекаборат тетрабутиламмония	$(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{B}_{12}\text{H}_{10}(\text{OH})_2$	316
У-3	1,7,9-тригидроксо- <i>клозо</i> -додекаборат тетрабутиламмония	$(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{B}_{12}\text{H}_9(\text{OH})_3$	332
У-5	гексагидрокси- <i>клозо</i> -додекаборат тетрабутиламмония	$(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{B}_{12}\text{H}_{12-x}(\text{OH})_x$, $x=3\div 7$	364

Синтез полиуретановых образцов

Описанные выше соединения вводились в заданных количествах в полиуретановые композиции серии СКУ-ДЛ для оценки влияния на их термостабильность. Основные исходные компоненты для синтеза образцов данной серии – 2,4-толуилنديизоцианат (ТДИ); олигоэфир П-6 (полиэтиленгликоль адипат) с молекулярной массой $1954 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$; олигоэфир ПДА-800 (полидиэтиленгликольадипат) с молекулярной массой $800 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$; 4,4'-метилден-бис-(о-хлоранилин) (МОСА).

Синтез серии образцов эластомеров СКУ-ДЛ выполнялся по двухстадийной методике с предварительным изготовлением изоцианатсодержащего форполимера СКУ-7Л на основе ТДИ и олигоэфира П-6 при последующем отверждении смесью ПДА-800 и МОСА. Предварительно олигоэфиры сушили 6-8 ч при $80 \text{ }^\circ\text{C}$ при перемешивании и остаточном давлении не выше 7 мм рт. ст. При синтезе форполимера СКУ-7Л мольное соотношение между олигоэфиром П-6 и ТДИ составляло 1:2.06. Олигоэфир предварительно расплавляли при температуре $60 \text{ }^\circ\text{C}$, вводили навеску ТДИ и начинали перемешивать в условно-герметичном смесителе при $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 30 мин, после чего температуру поднимали до $80 \text{ }^\circ\text{C}$ и продолжали перемешивать еще 5 ч. После анализа содержания свободных NCO-групп форполимер использовался для реакции с отверждающими смесями, содержащими МОСА, олигоэфир ПДА-800 и борсодержащий стабилизатор. Отверждающие смеси готовили при температуре $80 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2-3 ч при перемешивании и остаточном давлении не выше 7 мм рт. ст. Все борсодержащие соединения вводили в состав отверждающих смесей в виде раствора в ацетоне, который удалялся в ходе вакуумирования. Смешение навесок форполимера и отверждающих смесей проводили в лабораторном смесителе при $60 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5-6 мин при перемешивании и остаточном давлении не выше 7 мм рт. ст. После смешения готовые композиции выливались в разогретые металлические

формы щелевого типа для отверждения (2 суток при 90 °С). Отвержденные пластины после извлечения из форм подвергали дополнительному термостатированию в течение 1 суток при 120 °С. Такая термообработка позволяет купировать эффект дополнительного подшивания образцов за счет реакции остаточных свободных изоцианатных групп с влагой воздуха.

Мольные соотношения между компонентами исходного состава СКУ-ДЛ без стабилизаторов составляли: СКУ-7Л – 1.03 моль, МОСА – 0.8 моль, ПДА-800 – 0.2 моль. Поскольку использованные борсодержащие соединения имели в своем составе гидроксильные группы, при расчете композиций количество вводимого в композицию изоцианатсодержащего форполимера было увеличено в соответствии с принятым избытком изоцианатных групп, равным 1.03 ($\text{NCO}/(\text{OH}+\text{NH}_2)$).

После последней термообработки из пластин вырубали образцы в виде лопаток и помещали на плановое термостатирование на заданный временной промежуток. Методика проведения ускоренных тепловых испытаний соответствовала ГОСТ 9.707–81. В качестве основного характерного показателя, по которому проводилась сравнительная оценка стойкости материалов, была выбрана прочность при простом растяжении. В ходе работ были выбраны температуры термостатирования от 90 °С до 120 °С (с шагом в 10 °С) и срок проведения испытаний от 16 до 70 суток.

Обсуждение результатов

Термические свойства синтезированных соединений

Предварительно была проведена оценка термостабильности синтезированных соединений. Из результатов термического анализа образца Y-2 видно (Рис. 1а), что при его нагревании имеет место 3 эндотермических эффекта с максимумами около 63.4, 93.5 и 116.5 °С при практически неизменной массе в данном температурном диапазоне. Указанные тепловые эффекты могут быть связаны с фазовыми превращениями или плавлением материала.

Образец Y-3 характеризуется подобным термическим поведением, но на кривой ДСК практически отсутствует низкотемпературный эндоэффект, второй на 0.3 °С смещается в высокотемпературную область, а третий – на 0.8 °С в низкотемпературную (Рис. 1б). На кривой ДСК смеси изомеров (образец Y-5, Рис. 1в) в низкотемпературной области не наблюдается эндоэффектов в диапазоне до 140 °С. Дальнейшее нагревание солей позволило установить, что температура начала разложения Y-2, Y-3 и Y-5 лежит в диапазоне 140-150 °С, что можно связать с началом разложения тетрабутиламмониевого катиона.

В целом полученные результаты показали стабильность изученных соединений в диапазоне температур 90-120 °С, который был выбран для изучения термостабильности полиуретановых эластомеров.

Изменение механического поведения полиуретановых эластомеров в условиях термостарения

Типичные графики зависимости напряжения от относительной деформации для исследованных эластомеров, испытанных при повышенных температурах, приведены на рисунках 2 и 3.

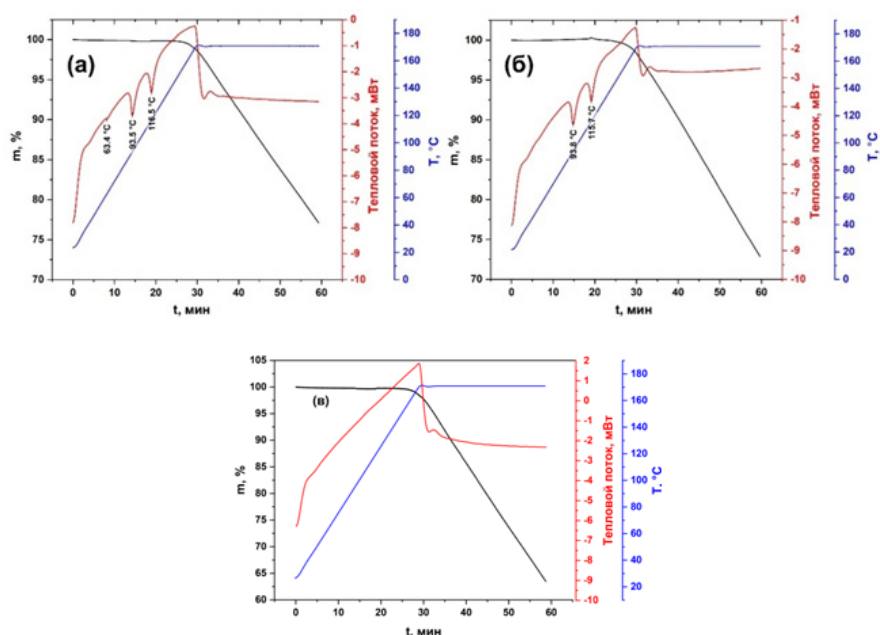


Рис. 1. Результаты синхронного термического анализа соединений Y-2 (а) Y-3 (б) и Y-5(в)

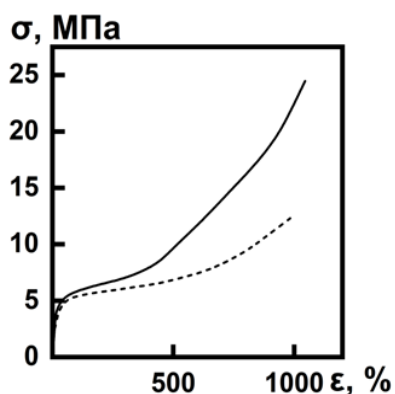


Рис. 2. Зависимость напряжения от относительной деформации образцов серии SKU-ДЛ BU-0 при 90 °С. Сплошная линия соответствует несостаренным образцам, пунктир – образцам после старения 12 суток при 120 °С

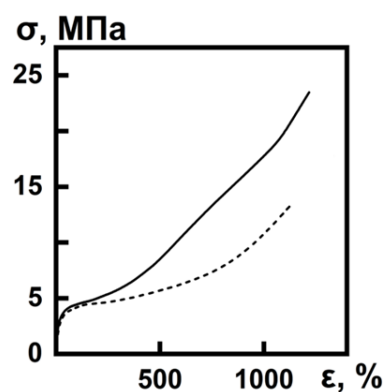


Рис. 3. Зависимость напряжения от относительной деформации образцов серии SKU-ДЛ BU-2 при 90 °С. Обозначения линий соответствуют Рис. 2

Как видно из представленных графиков, зависимость $\sigma = f(\varepsilon)$ имела вид, характерный для многих полиуретанов, проявляющих склонность к определенному упорядочиванию при растяжении (наличие второго перегиба на графике, показывающего увеличение тангенса угла наклона касательной к кривой). Старение образцов вызвало последовательное снижение условного модуля, однако уровень величины относительной деформации при разрыве (900-1200%) при старении не показывал ярко выраженных тенденций к изменению.

Также необходимо отметить, что старение вызывало небольшое увеличение остаточных деформаций после разрыва (с 8-10% до 12-17%). Таким образом, при старении исследованной серии образцов имела место небольшая деградация сетки

поперечных связей. Как будет показано ниже, на это также указывали данные, полученные при набухании образцов в тетрагидрофуране.

Оценка оптимального содержания стабилизаторов в исследованных эластомерах

Предварительно было рассмотрено влияние количества вводимого стабилизатора на скорость изменения уровня физико-механических характеристик эластомеров при старении. В качестве основного стабилизатора был использован 1,7-дигидроксо-клозо-додекаборат тетрабутиламмония (Y-2), поскольку на передовых образцах его действие на процесс старения было наиболее эффективным. Образцы составов с разным содержанием Y-2 (серия Y-2A) выдерживались до 12 суток при 120 °С, в процессе выдержки часть образцов снималась с термостатирования и подвергалась испытаниям на определение физико-механических характеристик при 25 °С. Полученные результаты представлены на рисунках 4, 5.

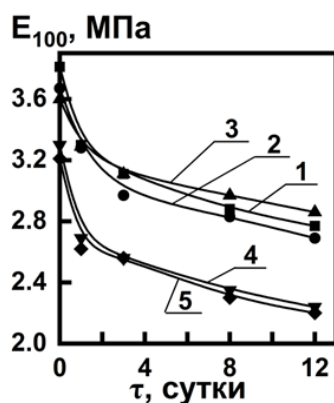


Рис. 4. Зависимость условного модуля образцов серии Y-2A при 25 °С от времени выдержки при 120 °С. 1 – образец без стабилизатора, 2 – 0.2% стабилизатора, 3 – 0.5%, 4 – 1%, 5 – 1.5% соответственно

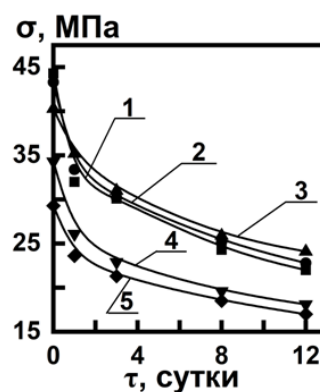


Рис. 5. Зависимость прочности образцов серии Y-2A при 25 °С от времени выдержки при 120 °С. 1 – образец без стабилизатора, 2 – 0.2% стабилизатора, 3 – 0.5%, 4 – 1%, 5 – 1.5% соответственно

Можно сделать вывод, что при введении борсодержащих соединений в состав полиуретановых композиций имеет место эффект некоторого снижения условного модуля, что также сказывается и на прочности материала. Однако, по мере прохождения процесса старения, негативное действие этого эффекта компенсируется в той или иной степени замедлением процесса снижения прочности. Как видно из графиков, на конечной стадии периода старения наибольшие показатели прочности были отмечены для образцов, содержащих 0.5% 1,7-дигидроксо-клозо-додекабората тетрабутиламмония.

В сокращенном варианте (только при оценке снижения прочности и модуля при старении 12 суток) аналогичные эксперименты были проведены и для составов со стабилизаторами Y-3 и Y-5. Полученные данные для прочности образцов, выдержанных 12 суток при 120 °С, подтвердили оптимальность содержания стабилизатора на уровне 0.5% и для указанных борсодержащих веществ. Так для образцов, содержащих 0.5% стабилизатора Y-3, достигнута величина остаточной прочности 23.1 МПа, а для образцов, содержащих 0.5% стабилизатора Y-5, 22.5 МПа, что стало наивысшим показателем для исследованных серий образцов.

В таблице 2 приведены величины равновесного набухания в тетрагидрофуране образцов до и после старения (12 суток при 120 °С). Как видно из представленных данных, старение вызвало у исследованных эластомеров небольшую деградацию пространственной сетки, обуславливающую повышение степени набухания.

Таблица 2

Равновесное набухание образцов эластомеров в тетрагидрофуране

Равновесное набухание Q, мас. %	ВУ-0	ВУ-2	ВУ-3	ВУ-5
до старения	261	225	226	270
после старения	290	277	268	293

Оценка сроков службы полимерных материалов

Для численной оценки процессов старения исследованных материалов был выбран показатель прочности при растяжении.

Исследование сохраняемости прочности при растяжении (σ) полимерных материалов выполнено методом ускоренного теплового старения при температурах 90 °С, 100 °С, 110 °С и 120 °С в течение 75, 50, 40 и 12 суток соответственно, согласно ГОСТ 9.707-81.

Для исследования выбраны образцы с разными стабилизаторами при содержании стабилизатора 0.5%. Образец ВУ-2 содержал стабилизатор У-2, ВУ-3 – стабилизатор У-3, ВУ-5 – стабилизатор У-5, образец ВУ-0 не содержал стабилизаторов.

Результаты определения прочности полимерных материалов в процессе ускоренного теплового старения представлены на рисунке 6.

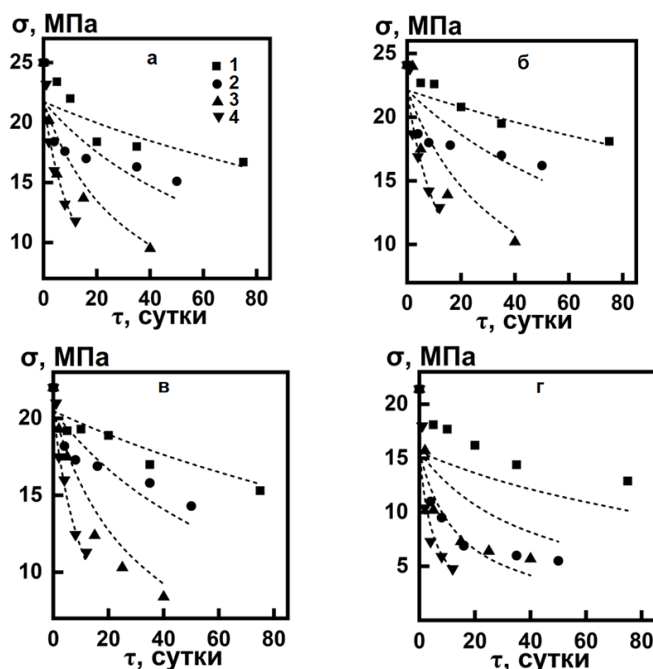


Рис. 6. Изменение прочности образцов ВУ-0 (а), ВУ-2 (б), ВУ-3(в) и ВУ-5(г) серий в процессе ускоренного теплового старения. Точки соответствуют экспериментальным данным для образцов, состаренных при 90 °С (1), 100 °С (2), 110 °С (3) и 120 °С (4). Пунктир соответствует прогнозируемому изменению прочности

Обработка результатов эксперимента выполнена при помощи кинетического уравнения второго порядка в виде:

$$\sigma_{\tau} = \frac{\sigma_0}{1 + \sigma_0 \cdot k(T) \cdot \tau} \quad (1)$$

или

$$\frac{1}{\sigma_{\tau}} = \frac{1}{\sigma_0} + k(T) \cdot \tau, \quad (1')$$

где σ_{τ} – значение прочности в момент времени τ (сутки), МПа; σ_0 – исходное значение прочности материала, МПа; $k(T)$ – константа скорости процесса старения, сутки⁻¹; T – температура, К.

Определение значений констант скоростей k при каждой температуре ускоренного старения выполнено методом наименьших квадратов (МНК). Результаты вычислений представлены в таблице 3.

Таблица 3

Значения констант скоростей процесса старения k

T, °C	k, сутки ⁻¹			
	BY-0	BY-2	BY-3	BY-5
90	0.000256	0.000178	0.000235	0.000374
100	0.000369	0.000279	0.000382	0.00237
110	0.001522	0.001448	0.001845	0.003103
120	0.003747	0.003077	0.003716	0.013476
σ_0 , МПа	21.7	22.1	20.5	15.6

Температурная зависимость константы скорости процесса старения описывается при помощи уравнения Аррениуса (2):

$$k(T) = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (2)$$

где k_0 – предэкспоненциальный множитель, сутки⁻¹; E – температурный коэффициент процесса старения, Дж/моль; $R = 8,31$ Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная.

Определение коэффициентов k_0 и E выполнено в соответствии с ГОСТ 9.707-81 (Приложение 7, п. 1.6). Результаты определения коэффициентов k_0 и E при помощи МНК представлены в таблице 4.

Для проверки полученных температурных зависимостей на рисунке 6 также представлены результаты сопоставления экспериментальных данных по ускоренному тепловому старению (точки) с прогнозом (кривые), выполненным при помощи уравнения (1) и соответствующих температурных зависимостей констант скоростей процесса старения материалов. Из данных рисунка видна удовлетворительная корреляция экспериментальных данных с прогнозами.

Значения показателей k_0 и E в уравнении (2)

Коэффициент	ВУ-0	ВУ-2	ВУ-3	ВУ-5
k_0 , сутки ⁻¹	2.59·1012	3.34·1013	1.26·1013	3.19·1015
E , Дж·моль ⁻¹	111970	120700	116820	131000
E , кал·моль ⁻¹	26750	28840	27910	31300

За критерий потери работоспособности принято снижение прочности материалов на 30% относительно исходного уровня. Исходя из предполагаемых условий эксплуатации, прогноз выполнен для диапазона температур от 60 °С до 90 °С при равновероятном законе распределения (Табл. 5).

Таблица 5

Распределение температур в течение года в диапазоне от 60 °С до 90 °С

T , °С	61,5	64,5	67,5	70,5	73,5	76,5	79,5	82,5	85,5	88,5
τ , ч	876,6	876,6	876,6	876,6	876,6	876,6	876,6	876,6	876,6	876,6

Результаты прогнозов представлены в таблице 6. Прогноз выполнен при помощи уравнения (3), полученного из уравнения (1), и температурной зависимости константы скорости старения в виде уравнения Аррениуса (2) с соответствующими показателями, полученными для каждого материала (Табл. 3). Расчёт эквивалентной температуры ($T_{\text{экв}}$, К) эксплуатации выполнен в соответствии с ГОСТ 9.707-81.

$$\tau_{\text{крит}} = \frac{1/\sigma_{\text{крит}} - 1/\sigma_0}{k(T)}, \quad (3)$$

где $\tau_{\text{крит}}$ – время достижения критического значения показателя прочности $\sigma_{\text{крит}} = 0,3\sigma_0$.

Таблица 6

Прогнозируемый срок службы материалов при эксплуатации

Коэффициент	ВУ-0	ВУ-2	ВУ-3	ВУ-5
E , Дж·моль ⁻¹	111970	120700	116820	131000
$T_{\text{экв}}$, К	351.57	351.82	351.71	352.10
τ , годы	4.8	7.1	5.5	3.4

Таким образом, установлено, что среди исследованных стабилизаторов наибольший эффект на термостабильность исследованных эластомеров оказал 1,7-дигидроксо-клозо-додекаборат тетрабутиламмония (У-2); стабилизаторы У-3 и У-5 не оказали значимого эффекта на исследуемый материал.

Заключение

Синтезированы три типа безводных тетрабутиламмониевых солей ди-, три- и смеси полигидроксозамещенных производных *клозо*-додекаборатного аниона. Синтез анионов $(\text{Bu}_4\text{N})_2[1,7\text{-B}_{12}\text{H}_9(\text{OH})_2]$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[1,7,9\text{-B}_{12}\text{H}_9(\text{OH})_3]$ основан на кислотно-катализируемом гидроксировании натриевых солей *клозо*-додекаборатного аниона в водных растворах с последующим метатезисом катионов на тетрабутиламмоний. Смесь полигидроксопроизводных *клозо*-декаборатного аниона получали обработкой тетрабутиламмониевой соли *клозо*-декаборатного аниона раствором перекиси водорода в смеси метанол-вода. Изготовлено несколько серий эластомеров с использованием полиуретановых композиций на основе сложного олигоэфира, содержащих синтезированные гидроксопроизводные *клозо*-декаборатного аниона. Экспериментальные результаты подтвердили перспективность применения указанных соединений в качестве термостабилизаторов полиуретанов. Оценка изменения скорости падения уровня прочности при ускоренных тепловых испытаниях позволила рассчитать срок службы исследованных эластомеров при повышенных температурах. Как было установлено, 1,7-дигидрокси-*клозо*-додекаборат тетрабутиламмония позволяет практически вдвое увеличить расчетный срок службы исследованных материалов при эксплуатации в диапазоне температур 60-90 °С.

Библиографический список

1. *Das A., Mahanwar P.* A brief discussion on advances in polyurethane applications // *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*. – 2020. – Vol. 3. – P. 93-101. <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2020.07.002>.
2. *Нестеров С.В., Бакирова И.Н., Самуилов Я.Д.* Термическая и термоокислительная деструкция полиуретанов: механизмы протекания, факторы влияния и основные методы повышения термической стабильности. Обзор по материалам отечественных и зарубежных публикаций // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2011. – № 14. – С. 10-23.
3. *Prisacariu C.* Polyurethane elastomers: From Morphology to Mechanical Aspects. – New-York: SpringerWien, 2011. – 254 p.
4. *Petrović Z.S., Zavargo Z., Flyn J.H., Macknight W.J.* Thermal degradation of segmented polyurethanes // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1994. – Vol. 51. – № 6. – P. 1087-1095. <https://doi.org/10.1002/app.1994.070510615>.
5. *Lage L.G., Kawano Y.* Thermal degradation of biomedical polyurethanes – A kinetic study using high-resolution thermogravimetry // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2001. – Vol. 79. – № 5. – P. 910-919. [https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20010131\)79:5<910::AID-APP150>3.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20010131)79:5<910::AID-APP150>3.0.CO;2-N).
6. *Chattopadhyay D.K., Webster D.C.* Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes // *Progress in Polymer Science*. – 2009. – Vol. 34. – № 10. – P. 1068-1133. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.06.002>.
7. *Servay T., Voelkel R., Schmiedberger H., Lehmann S.* Thermal oxidation of the methylene diphenylene unit in MDI-TPU // *Polymer*. – 2000. – Vol. 41. – № 14. – P. 5247-5256. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00743-0](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00743-0).
8. *Wang T.L., Hsieh T.H.* Effect of polyol structure on thermal stability of segmented poly(urethaneureas) // *Polymer Degradation and Stability*. – 1997. – Vol. 55. – № 1. – P. 95-102. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(96\)00130-9](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(96)00130-9).
9. *Tcharkhtchi A., Farzaneh S., Abdallah-Elhirsiti S., et al.* Thermal aging effect on mechanical properties of polyurethane // *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*. – 2014. – Vol. 19. – № 7. – P. 571-584. <https://doi.org/10.1080/1023666X.2014.932644>.
10. *Chattopadhyay D.K., Sreedhar B., Raju K.* Thermal stability of chemically crosslinked moisture-cured polyurethane coatings // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2005. – Vol. 95. – № 6. – P. 1509-1518. <https://doi.org/10.1002/app.21404>.

11. *Давлетбаева И.М., Сазонов О.О., Фазлыев А.Р.*, и др. Термическое поведение полиуретановых иономеров на основе аминокэфироворто-фосфорной кислоты // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2020. – Т. 62. – № 5. – С. 337-349. DOI: 10.31857/S230811202005003X.
12. *Нестеров С.В., Самуилов Я.Д., Бакирова И.Н., Самуилов А.Я.* Влияние различных фенольных соединений на термо- и теплостойкость литьевого полиуретана // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15. – № 9. – С. 364-366.
13. *Стрельников В.Н., Сеничев В.Ю., Перепада М.В., Белов П.П., Стороженко П.А., Погорельцев Э.В.* Патент РФ № 2827706. от 01.10.2024.
14. *Yan J., Yang W., Zhang Q., Yan Y.* Introducing borane clusters into polymeric frameworks: architecture, synthesis, and applications // Chemical Communications. – 2020. – Vol. 56. – P. 11720-11734. DOI: 10.1039/D0CC04709K.
15. *Li J., Kim J.S., Fan J.*, et al. Boron cluster leveraged polymeric building blocks // Chemical Society Reviews. – 2025. – Vol. 54. – P. 4104-4134. <https://doi.org/10.1039/D4CS01288G>.
16. *Zhang X., Rendina L.M., Müllner M.* Carborane-containing polymers: Synthesis, Properties, and Applications // ACS Polymers Au. – 2024. – Vol. 4. – № 1. – P. 7-33. <https://doi.org/10.1021/acspolymersau.3c00030>.
17. *Васнев В.А., Маркова Г.Д.* Последние достижения в области синтеза поликарборансилоксанов // Высокомолекулярные соединения. Серия С. – 2022. – Т. 64. – № 2. – С. 192-205. DOI: 10.31857/S2308114722700157.
18. *Мельник О.А., Сахарова А.А., Фрунзе Т.М.* Полимеры на основе непердельных производных карборанов // Успехи химии. – 1988. – Т. 57. – № 9. – С. 1529–1545. <https://doi.org/10.1070/RC1988v057n09ABEH003397>.
19. *Петрова А.П., Исаев А.Ю.* Термическая стойкость карборансодержащих клеящих систем // Труды ВИАМ. – 2017. – № 9 (57). – С. 75-87. DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-9-9-9.
20. *Petrova A.P.* Polyurethane Adhesives Based on Carborane-Containing Compounds // Polymer Science. Series C. – 2007. – Vol. 49. – № 3. – P. 251-254. <https://doi.org/10.1134/S1811238207030095>.
21. *Chen S., Zhao J., Chen G., Huang P.* Synthesis and characterization of carborane containing polyester and derived polyurethane adhesives // Acta Polymerica Sinica. – 2011. – № 12. – С. 1368-1373. <https://doi.org/10.3724/SP.J.1105.2011.10346>.
22. *Luo Y., Lu Y., Li N., Y. Li, Zhang X., Shicheng Q.* Synthesis, structure, and properties of segmented carborane-containing polyurethanes: // Journal of Applied Polymer Science. – 2015. – Vol. 132. – № 28. – Article 42227. <https://doi.org/10.1002/app.42227>.
23. *Jung D., Raffan-Montoya F., Ramachandran R.*, et al. Cross-linked porous polyurethane materials featuring dodecaborate clusters as inorganic polyol equivalents // Chemical Communications. – 2019. – Vol. 55. – № 60. – P. 8852-8855. <https://doi.org/10.1039/C9CC03350E>.
24. *Лозинская Е.И., Шаплов А.С., Сиваев И.Б.*, и др. Полимерные аналоги ионных жидкостей на основе двузаряженного клозо-додекаборатного аниона // Полимеры-2017: сб. тез. докл. VII Всерос. Каргинской конф. – М.: 2017. – С. 135.
25. *Mesíková S., Li J., Kereiche S.*, et al. Boron-Rich Soft Hydrogels Based on the Coassembly of Cationic A-B-A Triblock Copolymers with Closo-Dodecaborate // Macromolecules. – 2025. – Vol. 58. – № 14. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5c01181>.

Благодарности:

Работа выполнена в рамках Государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 124022200003-8) с использованием оборудования ЦКП «Исследования материалов и вещества» ПФИЦ УрО РАН.

Для цитирования:

Сеничев В.Ю., Стрельников В.Н., Кубасов А.С., Попович С.З., Симоненко Н.П., Перепада М.В., Ерышканов С.В., Макарова М.А., Погорельцев Э.В., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т. Влияние тетрабутиламмониевых солей полигидроксозамещенных производных *клозо*-додекаборатного аниона на термоокислительное старение полиуретановых эластомеров // Вестник Пермского федерального исследовательского центра. – 2026. – № 2. – С. 133–147. <https://doi.org/10.7242/2658-705X/2026.2.9>

Сведения об авторах:

Сеничев Валерий Юльевич, доктор технических наук, заведующий лабораторией, Институт технической химии УрО РАН – филиал Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН («ИТХ УрО РАН»), 6140068, г. Пермь, ул. Академика Королева, д. 3; e-mail: senichev85@yandex.ru, ORCID: 0000-0002-5988-3982

Стрельников Владимир Николаевич, доктор технических наук, профессор, член-корреспондент РАН, директор, «ИТХ УрО РАН»; e-mail: svn@itcras.ru, ORCID: 0000-0003-2538-535X

Кубасов Алексей Сергеевич, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН («ИОНХ РАН»), 119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31; e-mail: fobosax@mail.ru, ORCID: 0000-0002-0156-5535

Попович Степан Захарович, студент, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9, стр. 1; e-mail: stepan.popovich.2808@gmail.com, ORCID: 0009-0001-6916-9432

Симоненко Николай Петрович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, «ИОНХ РАН»; e-mail: n_simonenko@mail.ru, ORCID: 0000-0002-4209-6034

Перепада Мария Владимировна, младший научный сотрудник, «ИТХ УрО РАН»; e-mail: Mari.Perepada@mail.ru, ORCID: 0000-0003-3355-6913

Ерышканов Станислав Владимирович, кандидат технических наук, старший научный сотрудник, АО «Научно-исследовательский институт полимерных материалов», 614101, г. Пермь, ул. Гальперина, д. 11, к. 3, стр. 50/2, и.о. старшего научного сотрудника, «ИТХ УрО РАН»; e-mail: stanislav777@yandex.ru, ORCID: 0009-0008-6636-8365

Макарова Марина Александровна, кандидат технических наук, старший научный сотрудник, «ИТХ УрО РАН»; e-mail: makmara65@mail.ru, ORCID: 0000-0002-5634-7420

Погорельцев Эдуард Владимирович, кандидат технических наук, научный сотрудник, «ИТХ УрО РАН»; e-mail: e.v.pogoreltsev@yandex.ru, ORCID: 0000-0002-7692-9495

Жижин Константин Юрьевич, доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН, главный научный сотрудник, «ИОНХ РАН»; e-mail: zhizhin@igic.ras.ru, ORCID: 0000-0002-4475-124X.

Кузнецов Николай Тимофеевич, доктор химических наук, профессор, академик РАН, руководитель лаборатории, «ИОНХ РАН»; e-mail: ntkuz@igic.ras.ru, ORCID: 0000-0002-0131-6387

EFFECT OF TETRABUTYLAMMONIUM SALTS OF POLYHYDROXO-SUBSTITUTED DERIVATIVES OF THE *CLOSO*-DODECABORATE ANION ON THERMAL-OXIDATIVE AGING OF POLYURETHANE ELASTOMERS

**Senichev V. Yu.¹, Strelnikov V.N.¹, Kubasov A.S.², Popovich S.Z.², Simonenko N.P.²,
Perepada M.V.¹, Eryshkanov S.V.³, Makarova M.A.¹, Pogoreltsev E.V.¹,
Zhizhin K.Yu.², Kuznetsov N.T.²**

¹*Institute of Technical Chemistry UB RAS, Perm*

²*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Moscow*

³*Research Institute of Polymer Materials, Perm*

This article presents data on thermal-oxidative aging of samples of cast polyurethane elastomer based on oligoesters with new boron-containing thermal *closo*-dodecaborate anion-based stabilizers in the temperature range from 90 to 120°C, including tensile strength and

relative modulus. Methods for synthesizing anhydrous tetrabutylammonium salts of di-, tri-, and polyhydroxo-substituted derivatives of the *closo*-dodecaborate anion are presented. An analysis of changes in elastomer strength during aging under atmospheric conditions made it possible to evaluate the corresponding patterns of structural changes in the studied materials depending on the additive used. Tetrabutylammonium 1,7-dihydroxo-*closo*-dodecaborate has been proven to be the most effective heat stabilizer. The use of standard methods for numerically assessing changes in aging strength allowed us to obtain the calculated values of the service life for the studied materials in the temperature range up to 90°C.

Keywords: *polyurethane, elastomers, accelerated thermal aging, physico-mechanical properties, closo-dodecaborate anion derivatives*

*Поступила в редакцию 13.04.2026
Принята к публикации: 22.06.2026*