

На правах рукописи



Позднякова Виктория Владимировна

**Идентификация газовых эмиссий в геоэкологическом
мониторинге акваторий северных морей**

1.6.21. Геоэкология

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург
2025

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Санкт – Петербургский политехнический университет Петра Великого».

Научный руководитель:

кандидат технических наук, доцент **Чусов Александр Николаевич**.

Официальные оппоненты:

Рыбалко Александр Евменьевич, доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник Лаборатории геомониторинга недр, Федеральное государственное бюджетное учреждение «Всероссийский научно-исследовательский институт геологии и минеральных ресурсов Мирового океана имени академика И. С. Грамберга» (ФГБУ "ВНИИОкеангеология"), г. Санкт-Петербург

Холодкович Сергей Викторович, доктор технических наук, главный научный сотрудник, руководитель Лаборатории биоэлектронных методов геоэкологического мониторинга, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Санкт-Петербургский Федеральный исследовательский центр Российской академии наук» (СПб ФИЦ РАН), г. Санкт-Петербург

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт океанологии им. П.П. Ширшова Российской академии наук (ИО РАН), г. Москва

Защита состоится « 26 » декабря 2025 г. в 12:00 на заседании диссертационного совета У.1.6.21.46 Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» (195251, г. Санкт-Петербург, вн. тер. г. муниципальный округ Академическое, ул. Политехническая, д. 29, лит. А, к. 10, ГК-2, ауд. 411).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «СПбПУ» и на сайте www.spbstu.ru.

Автореферат разослан «____ » 2025 г.

Ученый секретарь диссертационного совета У.1.6.21.46,
кандидат технических наук, доцент



Чусов А.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Мировой океан является одним из основных природных источников парниковых газов и играет ключевую роль в глобальных климатических процессах и углеродном цикле. В мерзлых породах сохраняется стабильность газовых гидратов, запас которых, может превышать на два порядка общее количество парниковых газов в атмосфере. В связи с этим, в центре внимания находится Арктический регион, на долю которого приходится наибольшее количество запасов газогидратов. Повышение придонной температуры дестабилизирует их, в результате чего площадь растворения с каждым годом увеличивается.

На фоне растущего внимания к проблеме изменения климата и международных обязательств по сокращению парниковых газов, нормативно-правовое регулирование в данной области становится всё более жёстким. Российская Федерация, реализуя положения Парижского соглашения, утвердила Указом Президента РФ № 666 от 04.11.2020 цель снижения выбросов парниковых газов к 2030 году до 70% относительно уровня 1990 года. Также Федеральный закон «Об ограничении выбросов парниковых газов» ввел обязательный государственный учёт выбросов, систему углеродных единиц и квот, что обуславливает необходимость разработки точных, надёжных и экономически эффективных методов мониторинга выбросов, источниками которых также являются морские акватории.

Геоэкологический мониторинг газового состава морской среды находит широкое применение и в различных отраслях хозяйственной деятельности. Комплексная оценка растворённых газов в морской толще позволяет выявлять взаимосвязи между геохимическими процессами, гидрохимическим режимом и биологическими функциями водных экосистем. Кроме того, мониторинг газового состава имеет критическое значение для рыболовства и аквакультуры, поскольку загрязнение морской среды негативно влияет на продуктивность биоресурсов и устойчивость прибрежных зон. Помимо экологических аспектов, растворенные углеводородные газы являются ценными индикаторами перспективных месторождений нефти и газа, что имеет стратегическое значение в условиях растущего спроса на энергоресурсы.

Однако, обнаружение газовых эмиссий в акватории сопряжено с рядом сложностей, к которым относятся: высокая динамичность морской среды, подверженность резким изменениям погодных условий, а также сложность доступа к удаленным и труднодоступным районам. При этом разработанные методики обнаружения газовых выбросов разработаны в основном для расчета антропогенного влияния, оставляя без внимания природные источники.

Актуальность темы обусловлена несовершенством существующих методик геоэкологического мониторинга морских газовых эмиссий, ограничивающих возможности их

оперативной и точной идентификации, что создает необходимость разработки новых эффективных методов на основе современных аналитических подходов.

Степень разработанности темы

Существуют различные методы анализа газовых эмиссий в морской воде, однако многие из них имеют ограничения, связанные с высокой стоимостью, сложностью подготовки образцов и невозможностью одновременного анализа широкого спектра веществ. Для предварительной оценки наличия газовых эмиссий применяются методы дистанционного анализа, позволяющие выявить потенциальные участки для дальнейших исследований. Среди множества существующих мониторинговых методов и методик одним из перспективных и малоизученных подходов является применение комбинационного рассеяния света (рамановской спектроскопии).

Проведённый анализ существующих научных исследований в области идентификации газового состава морской воды с использованием метода комбинационного рассеяния света показал, что большинство опубликованных работ сосредоточены на разработке приборов и аппаратов для лидарного зондирования углеводородов преимущественно в газовой фазе (В.В. Елизаров, А.С. Гришкевич, С.В. Кащеев, А.А. Рыбиков, И.С. Сидоров) или гидратной форме (J. M. Schicks, M. Pan, R. Giese, M. Poser, N. A. Ismail, M. L. Helbing, B. Bleisteiner, C. Lenz). Разработкой лидаров для подводного зондирования посвящены работы Беспалова В.Г., Жевлакова А.П., Макарова Е.А., Завьялова А.К., Матвеенцева А.В., Ромодина К.М. Среди зарубежных научных групп можно выделить японский коллектив: T. Somekawa, M. Fujita и др., группу из США J. D. Pasteris, B. Wopenka, J. J. Freeman, P. G. Brewer, S. N. White и др., а также немецких ученых K. Sowoidnich, H. Schmidt, H.D. Kronfeldt, Fredi Schwägele и др. При этом в исследованиях рассматриваются в основном метан, диоксид углерода и азот, тогда как другие растворённые газы, хотя и присутствуют в меньших концентрациях по сравнению с метаном, также являются важными индикаторами, позволяющими более точно идентифицировать источники газовых загрязнений и оценивать их вклад в общую экологическую нагрузку (Обжиров А.И., Шакиров Р.Б., Емельянова Т.А., Телегин Ю.А., Видищева О.Н., Ахманов Г.Г., Кислицына Е.В., Рыбалко А.Е. и др.).

В связи с этим, несмотря на изученность вопроса, необходима разработка комплексного методического подхода для оптимизации геоэкологического мониторинга газового состава морских северных акваторий.

Цель работы

Совершенствование системы геоэкологического мониторинга газовых эмиссий в морской воде на основе разработки методики их идентификации посредством применения спектроскопии комбинационного рассеяния света.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

1. Разработка модели вертикальной миграции газов в морской толще на основе изученных факторов, влияющих на их растворимость.
2. Оценка вклада различных солей (NaCl , KCl , CaSO_4 , MgSO_4) в диапазоне их естественной концентрации на изменение формы полос рамановского рассеяния природной морской воды.
3. Исследование влияния предложенных полимерных добавок (ПЭГ/ПЭО различной молекулярной массы) на растворимость углеводородных соединений, стабилизацию газовых пузырьков и усиление рамановского сигнала при спектральном анализе растворенных в морской воде газов.
4. Разработка библиотеки спектральных данных растворенных в морской воде газовых эмиссий на основе проведенных экспериментальных исследований и квантово-химического моделирования.
5. Разработка методики идентификации комплекса газовых эмиссий при геоэкологическом мониторинге северных морей и оценка ее метрик качества согласно бинарной классификации.

Объект исследования – газовые эмиссии как источник природного загрязнения северных морей.

Предмет исследования – содержание комплекса газовых эмиссий в водах акваторий северных морей.

Научная гипотеза: оценка параметров газовых эмиссий в морских акваториях может быть осуществлена с помощью программно-аппаратного комплекса на базе приборов с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния света, что позволит совершенствовать методическое обеспечения системы геоэкологического мониторинга северных морских акваторий.

Научная новизна работы

1. Разработана концептуальная модель вертикального распределения газовых эмиссий в морской воде, учитывающая комплекс природных факторов, способствующих их растворимости и миграции.
2. Выявлены закономерности влияния концентраций различных электролитов NaCl , KCl , CaSO_4 , MgSO_4 в диапазоне их естественного предела на спектры комбинационного рассеяния света природной морской воды.
3. Впервые показана возможность применения полимеров полиэтиленгликоля (ПЭГ) и полиэтиленоксида (ПЭО) с различной молекулярной массой для увеличения растворимости углеводородов в морской воде, а также для стабилизации газовых пузырьков в растворе, что

позволяет повысить чувствительность при детектировании газов в процессе проведения геоэкологического мониторинга северных морей.

4. Разработана методика идентификации комплекса газовых эмиссий при проведении геоэкологического мониторинга северных морей.

Теоретическая и практическая значимость

1. Предложен методический подход проведения геоэкологического мониторинга газовых эмиссий морских акваторий северных морей, основанный на внедрении методики их идентификации.

2. Доказана необходимость использование полимеров ПЭГ и ПЭО для задач оперативного геоэкологического мониторинга морских газовых эмиссий.

3. Экспериментально обосновано применение метода комбинационного рассеяния света для широкого круга газовых компонентов, позволяющего расширить инструментарий геоэкологического мониторинга морских акваторий.

4. Сформирована библиотека, содержащая сведения о спектральных данных газовых эмиссий в морской воде, основанная на результатах теоретического моделирования и экспериментальной верификации, которая может быть использована в качестве теоретического обоснования при проектировании аппаратов геологоразведки и оценки состояния водных объектов.

5. Разработано программное обеспечение для автоматической обработки спектральных данных и интерпретации газового состава.

6. Результаты проведенного исследования могут быть использованы в дальнейших работах при мониторинге северных морей, разработке лидарных аппаратов, а также обеспечить научную основу для разработки нормативов, стандартов и рекомендаций по обеспечению геоэкологической безопасности морских акваторий.

Внедрение результатов диссертационной работы

Результаты диссертационной работы обладают практической значимостью и были использованы: в проектной работе в АО НПП «Авиационная и морская электроника» и ООО «Лазеры и оптические системы», а также в учебном процессе по направлению 20.04.01 «Техносферная безопасность» и 27.04.01 «Стандартизация и метрология» в «Национальном исследовательском университете ИТМО» по дисциплине «Углеводороды в компонентах окружающей среды».

Методология и методы исследования

Для решения поставленных задач применялись методы спектрального анализа состава газовых компонентов, растворенных в морской воде. Обработка спектральных результатов была выполнена с помощью программных продуктов: LabSpec Spectroscopy Suite Software, OriginLab, а также разработанного интерфейса, реализованного на языке программирования Python с использованием библиотек NumPy, SciPy, Matplotlib. Теоретическое обоснование и подтверждение экспериментальных результатов осуществлялось посредством квантово-химических расчетов, проведенных методом DFT-моделирования с применением программных пакетов ORCA и Avogadro. Дополнительно в работе была использована программа QGIS. Качество разработанной методики идентификации газового состава оценивалось комплексом метрик бинарной классификации.

Положения, выносимые на защиту:

1. Идентификация газовых эмиссий в морской толще обеспечивается использованием библиотеки частотных сдвигов рамановских спектров, сформированной на основе анализа экспериментальных данных и результатов квантово-химического моделирования методом функционала плотности (DFT), что повышает эффективность раннего обнаружения и локализации источников загрязнения.

2. Идентификация комплекса газовых эмиссий на основе разработанной методики, включающая модель вертикального распределения, позволяет прогнозировать наличие газового загрязнения с точностью 90 %.

3. Использование предложенных полимеров ПЭГ и ПЭО в процессе исследования газового состава морской пробы методом спектроскопии комбинационного рассеяния света улучшает чувствительность детектирования газов за счет повышения их растворимости и стабилизации газовых пузырьков, что способствует повышению точности результатов геоэкологического мониторинга морских акваторий.

4. Закономерности влияния концентраций различных электролитов NaCl, KCl, CaSO₄, MgSO₄ в диапазоне их естественного предела на спектры комбинационного рассеяния света природной морской воды.

Степень достоверности результатов диссертационного исследования

Достоверность полученных результатов обеспечивается следующими показателями: сходимостью экспериментальных исследований с теоретическими расчетами; согласованностью результатов диссертационного исследования с данными, представленными в российских и международных научных публикациях в соответствующей научной области; использованием сертифицированного и поверенного оборудования и лицензионных программ для ЭВМ;

представлением результатов на российских и международных конференциях, а также публикациями в рецензируемых научных изданиях.

Апробация результатов работы

Основные результаты диссертационной работы были представлены в следующих международных и российских конференциях в качестве устных докладов: Всероссийская научная конференция Неделя науки Инженерно-строительного института 2025 (01 – 04 апреля 2025 года, Санкт – Петербург); Международная конференция Молодые профессионалы (08 – 10 октября 2024 года, Санкт – Петербург); XII Международная научно-практическая конференция Север и Арктика в новой парадигме мирового развития. Лузинские чтения – 2024 (30 мая – 1 июня 2024 г., Апатиты); VII Международной научно-практической конференции «Теория и практика стратегирования». Арктический университариум стратега (30 – 31 мая 2024 г., Апатиты); Всероссийская научно-практическая и учебно-методическая конференция «Фундаментальные и прикладные исследования в области управления, экономики и торговли» (15 – 18 мая 2024 года, Санкт – Петербург); XII Всероссийская конференции с международным участием «Современные проблемы оптики естественных вод» (ONW'2023) (25 – 27 октября 2023 г., Санкт-Петербург); VI International Conference on Actual Problems of the Energy Complex and Environmental Protection (APEC-VI-2023) (14 – 16 июня 2023 г., Москва); VII Всероссийская научная конференция молодых ученых «Комплексные исследования Мирового океана» КИМО 2023 (15 – 19 мая 2023 г., Санкт-Петербург); XII Конгресс молодых ученых ИТМО (03 – 06 апреля 2023 г., Санкт-Петербург); LII Научная и учебно-методическая конференция Университета ИТМО (31 января – 03 февраля 2023 г., Санкт-Петербург); XV Международная научно-практическая конференция «Наука - развитие сельского хозяйства, агропромышленного комплекса, экологии и энергетики» (SDAAI2022) (18 – 22 ноября 2022 г., Уфа); Международная научно-практическая конференция Системы контроля окружающей среды – 2022 (СКОС-2022) (08 – 11 ноября 2022 г., Севастополь); 20th International Conference Laser Optics (ICLO 2022) (20 – 24 июня 2022 г., Санкт-Петербург); III Международная научная конференция «Энергоресурсоэффективность в интересах устойчивого развития» SEWAN-2021 (19 – 24 апреля 2021 г., Санкт-Петербург); Международная научно-практическая конференция «Современные проблемы гидрометеорологии и мониторинга окружающей среды на пространстве СНГ» (20 – 24 октября 2020 г., Санкт-Петербург); IX Конгресс молодых ученых (15 – 18 апреля 2020 г., Санкт-Петербург); XLIX научная и учебно-методическая конференция Университета ИТМО 2020 (29 января – 02 февраля 2020 г., Санкт-Петербург).

Соответствие паспорту специальности

Работа соответствует п. 5 и п. 14 направлений исследований паспорта специальности 1.6.21. Геоэкология: п.5 – Природная среда и индикаторы ее изменения под влиянием

естественных природных процессов и хозяйственной деятельности человека (химическое и радиоактивное загрязнение биоты, почв, пород, поверхностных и подземных вод), наведенных физических полей, изменения состояния криолитозоны; п.14 – Научные основы организации геоэкологического мониторинга и обеспечения экологической безопасности, разработка средства контроля.

Личный вклад автора

Участие автора на всех этапах исследования: проведение литературного обзора, анализа существующих баз данных, постановка цели и задач исследования, теоретическая подготовка проведения экспериментов, подготовка проб, непосредственная регистрация рамановских спектров, обработка полученных результатов, разработка защищаемой методики и ее оценка. Личное участие в апробации результатов, подготовке публикаций по выполненной работе.

Публикации

По теме диссертационного исследования опубликовано 17 научных работ, в том числе 1 в изданиях, включенных совместно в научометрическую базу Scopus и перечень ВАК, 4 представлены в изданиях, рекомендованных ВАК, 2 в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в международной реферативной базе Web of Science/Scopus, и 10 – в других изданиях и сборниках материалов конференций.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, словаря терминов, списка использованной литературы и одного приложения. Объем диссертации составляет 144 страницы с 30 рисунками и 16 таблицами. Список литературы содержит 157 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цель, задачи, научная новизна, раскрыты теоретическая и практическая значимости исследования, а также методы исследования, соответствие паспорту специальности, изложены основные положения, выносимые на защиту и личный вклад соискателя.

Глава 1 посвящена анализу современного состояния методов и подходов к проведению геоэкологического мониторинга северных морей, рассмотрены процессы образования и проявления газовых эмиссий в морских акваториях, а также изучен отечественный и зарубежный опыт их обнаружения.

Проведенный анализ позволил выделить объект и предмет исследования. Библиометрический анализ научных исследований показал, что тема геоэкологического мониторинга газовых эмиссий северных морей играет интегративную роль, объединяя различные

направления исследований в данной области, однако количество работ, непосредственно посвященных ему, остается ограниченным, что свидетельствует о недостаточной разработанности теоретических и практических аспектов данной темы.

Было выяснено, что основным источником природного проявления газовых эмиссий являются морских месторождения углеводородов. Установлено, что зоны с повышенными показателями загазованности находятся в местах потенциальных газовых, газоконденсатных или газогидратных месторождений, и основной состав которых состоит из углеводородных газов, а также азота, диоксида углерода и гелия (таблица 1).

Таблица 1 – Состав газовых эмиссий северных морей

Наименование газа	Химическая формула	Наименование газа	Химическая формула
Метан	CH ₄	гексан	C ₆ H ₁₄
Этан	C ₂ H ₆	азот	N ₂
пропан	C ₃ H ₈	углекислый газ	CO ₂
изобутан	C ₄ H ₁₀	водород	H ₂
Бутан	C ₄ H ₁₀	гелий	He
Пентан	C ₅ H ₁₂		

Проведённый обзор и сравнительный анализ методов, используемых для изучения растворённых газов в морской воде, позволил определить преимущества и недостатки существующих подходов. Определено, что для проведения оперативного мониторинга перспективным является применение метода рамановской спектроскопии благодаря возможности многокомпонентного анализа, высокому спектральному разрешению, работе в жидких средах, проведению измерений в реальном времени и относительной простоте интерпретации полученных данных.

В Главе 2 описаны используемые в работе методы исследования, физико - химические свойства углеводородов, а также результаты выбора наилучших параметров рамановского спектрометра. Описаны методики снятия рамановского спектра и его обработка, а также процесс калибровки рамановского спектрометра.

Для изучения влияния степени минерализации морской воды на рамановский спектр были приготовлены рабочие растворы дистиллированной воды с содержанием электролитов NaCl, KCl, MgSO₄, CaSO₄.в пределах их естественной концентрации. Для проведения экспериментальных исследований растворенных в воде веществ индикаторов был подготовлен рабочий образец морской воды, путем смешивания дистиллированной воды с солями при

температуре 6 °C, после чего с использованием трубки, присоединенной к газовому баллону, раствор насыщался газовой смесью. Для этой цели была сконструирована экспериментальная установка (рисунок 1), обеспечивающая передачу газовых пузырьков в флякон с минимальными потерями.

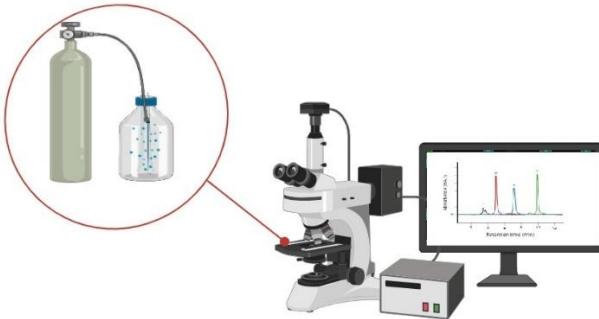


Рисунок 1 – Вид экспериментальной установки

Приготовление раствора осуществлялось в пять последовательных этапов: подготовка оборудования, минерализация воды, насыщение водного раствора углеводородными газами, перемешивание, а также стабилизация полученной пробы. Для чистоты и достоверности результатов, исследование спектров индикаторных газов проводилось в 16 повторностях по три раза.

В экспериментах применялись следующие газовые баллоны: с чистым газом – метан (CH_4), этан (C_2H_6), углекислый газ (CO_2), азот (N_2), а также баллон с газовой смесью, содержащую: бутан (C_4H_{10}), пропан (C_3H_8) и изобутан. Использовались полимерные составы полиэтиленгликоля (ПЭГ) и полиэтиленоксида (ПЭО) со следующими характеристиками – молекулярная масса ПЭГ составила 4000 г/моль и 8000 г/моль, у ПЭО 600 г/моль; размер частиц у ПЭГ находился в диапазоне 2000 – 5000 мкм, а у ПЭО 100-200 мкм.

Проведен анализ четырех спектрометров для дальнейших исследований с длинами волн 514 нм, 532 нм, 785 нм и 1064 нм. По результатам экспериментальных исследований, установлено, что спектрометры с длинами волн 532 нм и 785 нм обеспечивают наиболее высокое спектральное разрешение и низкий уровень флуоресцентного излучения. Также была определена оптимальная частота дифракционной решетки – 1800 штрих/мм.

Рассмотрены методики обработки и интерпретации спектров комбинационного рассеяния, в результате чего был разработан алгоритм обработки рамановских спектров с применением метода полиномиальной аппроксимации, включающий этапы коррекции базовой линии, удаления шумов и идентификации пиков (рисунок 2).

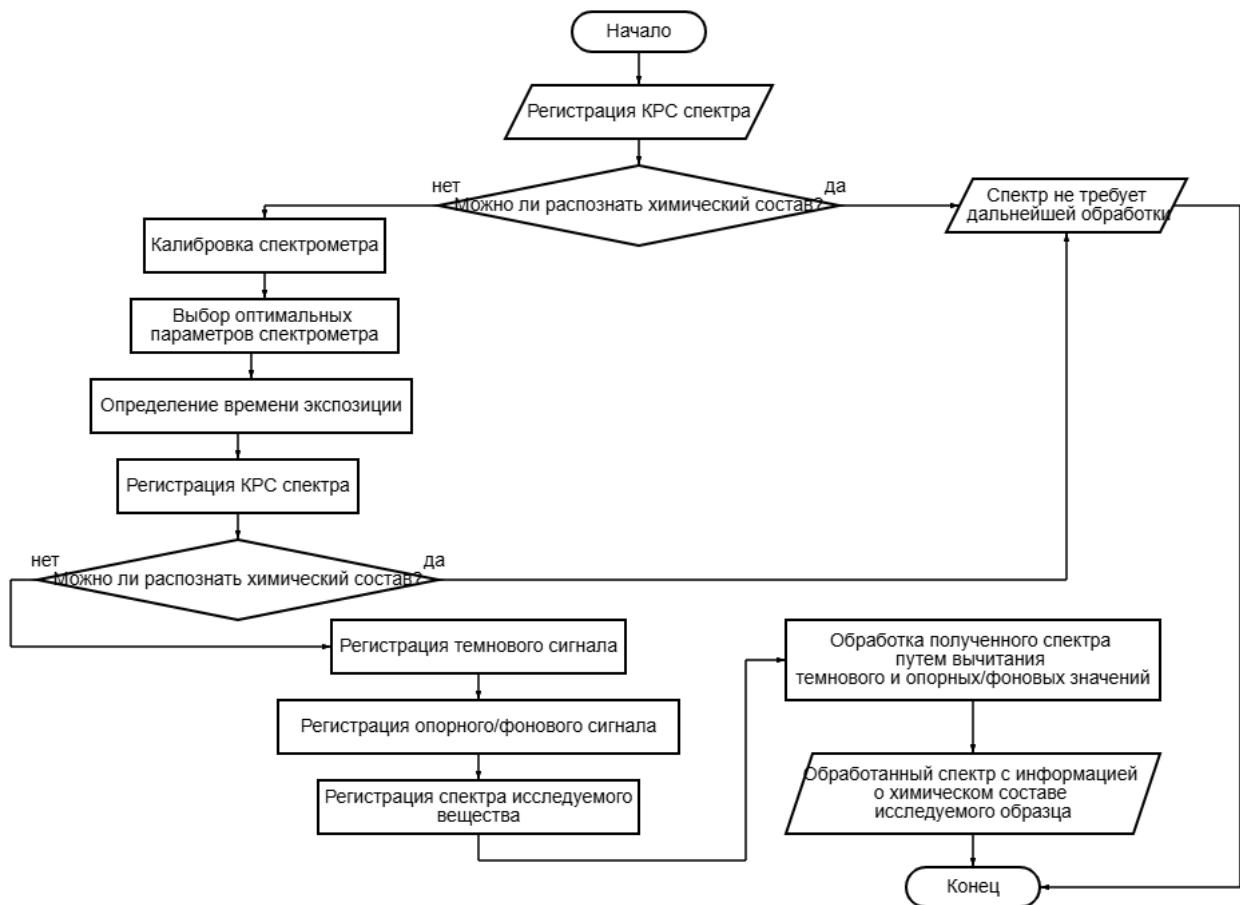


Рисунок 2 – Алгоритм обработки рамановского спектра

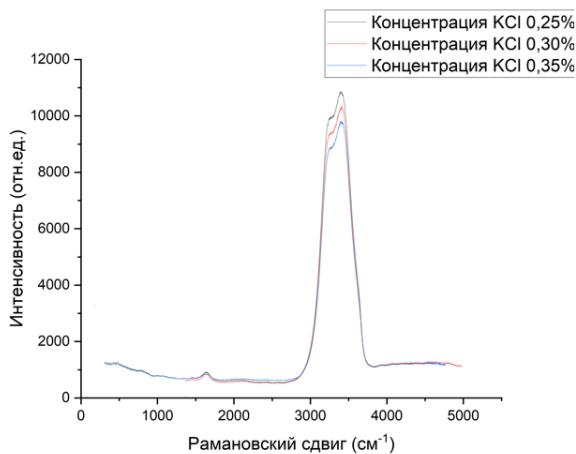
В Главе 3 представлены результаты исследования особенностей применения метода комбинационного рассеяния света для задач геоэкологического мониторинга газовых эмиссий северных морей. Приведены экспериментальные результаты, а также результаты теоретических расчетов частотных сдвигов углеводородов, растворенных в морской воде, методом DFT - моделирования. Представлены итоги лабораторного анализа как рабочих растворов, так и реальных проб Арктических морей. Предложено использование полимерных составов для повышения точности получаемых результатов.

В ходе исследования установлено, что спектр дистиллированной воды без наличия солей имеет три характерных пика 3378 см^{-1} , 3265 см^{-1} , а также 1550 см^{-1} . При добавлении в образец хлоридов NaCl и KCl изменения наблюдались только в интенсивности спектра, при этом его форма оставалась неизменной. Однако, при добавлении соляной смеси MgSO₄ с CaSO₄ был выделен дополнительный рамановский пик с частотой 985 см^{-1} . Результаты представлены на рисунке 3.

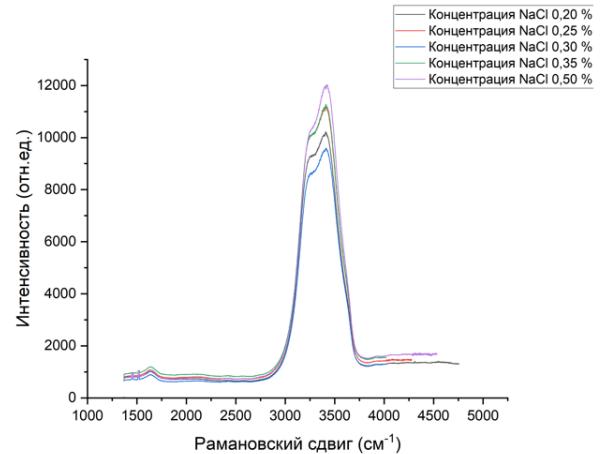
Результаты исследования влияния загрязняющих веществ на рамановский спектр природной воды позволили доказать, что такие показатели, как медь, цинк, марганец, железо,

нитратный азот не оказывают существенного влияния на изменение формы полос рамановского рассеяния морской воды, так как находятся в левой части спектра и не перекрывают рамановские пики углеводородных газов, что позволяет применять метод комбинационного рассеяния для их идентификации.

а)



б)



в)

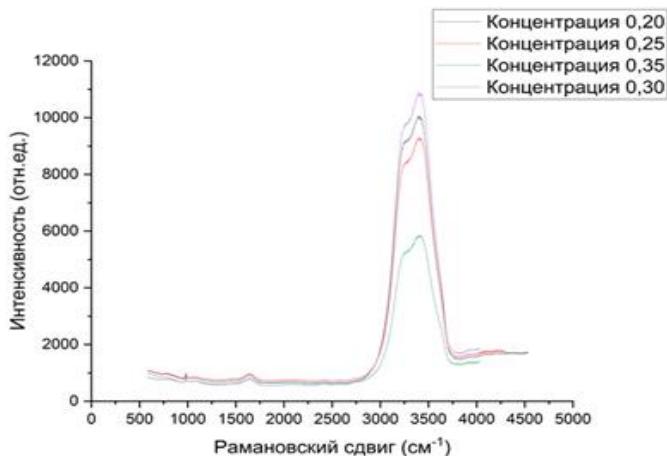


Рисунок 3 – Влияние степени минерализации на морфологию спектра растворенных в воде:
а) KCl, б) NaCl, в) смесь солей MgSO₄, CaSO₄

Для проверки применимости полученных результатов в условиях неизвестного химического состава природной морской воды была проведена экспериментальная апробация проб воды Арктических морей, полученных в ходе научной экспедиции из Карского, Печорского и Баренцева морей, которые считаются наиболее перспективными для исследований наличия углеводородов.

Так как факторы, влияющие на морфологию спектра, такие как, соленость, температура и плотность воды могут меняться в зависимости от глубины, для достоверности результатов пробы были отобраны в трех слоях: приповерхностном, пикноклин и придонный (таблица 2).

После анализа проб воды Арктических морей методом комбинационного рассеяния света были получены следующие результаты:

1. Интенсивность водного пика указывает на изменение солености пробы.
2. Во всех образцах был обнаружен растворенный азот, частотный сдвиг которого соответствует 2330 см^{-1} , а также диоксид углерода.
3. Также во всех образцах было обнаружено присутствие сульфатов (частотный сдвиг 985 см^{-1}), что указывает на наличие таких солей, как MgSO_4 и CaSO_4 .

Таблица 2 – Характеристики проб воды с указанием глубины, плотности, солености и температуры воды

№ станции	Глубина, м	Плотность, г/см ³	Соленость, ‰	Температура, С
7710 <i>(Карское море)</i>	1	1,0241	30,1	1,29
	8	1,0241	30,2	1,47
	19	1,0246	30,8	2,36
7714 <i>(Карское море)</i>	1	1,0244	30,4	0,13
	18	1,0244	30,4	0,13
7724 <i>(Печорское море)</i>	6	1,0267	33,6	2,79
	46	1,0271	33,9	3,66
	53	1,0273	34,3	3,45
7744 <i>(Баренцево море)</i>	1	1,0277	34,4	- 1,60
	74	1,0279	34,8	1,03
	348	1,0280	34,8	- 0,59
7795 <i>(Баренцево море)</i>	2,5	1,0278	34,7	0,77
	130	1,0278	34,8	1,66
	160	1,0279	34,9	2,10
	270	1,0279	34,9	1,67

Лабораторные исследования газов, растворенных в морской воде, были разделены на три этапа: анализ наполнения газовых пузырьков, остающихся на поверхности при фокусировании и захвате их лазерным излучением, которые также наблюдаются в природной среде; и исследования сильно и слабо насыщенных растворов. При изучении образцов с низкими концентрациями растворенных углеводородов рамановские пики углеводородов обнаруживались лишь при фокусировании и захвате лазерным излучением газовых пузырьков. Поэтому для исключения возможности разделения фаз на жидкую и газовую при проведении мониторинга газового состава, а также в целях обеспечения равномерного распределения газа в растворе было предложено использование полимерных полиэфиров, а именно

полиэтиленгликоля (ПЭГ) с молекулярными массами 4000 г/моль и 8000 г/моль, а также полиэтиленоксида (ПЭО) с молекулярной массой 600 г/моль.

Выбранные полимеры характеризуются высокой гидрофильностью, биоразлагаемостью и экономической доступностью по сравнению с биополимерами, обладающими аналогичными свойствами. Образование структурированной полимерной сетки обеспечило локальное концентрирование углеводородных соединений в области лазерного воздействия посредством формирования газо-полимерных комплексов, и гомогенизацию распределения газовой фазы в объёме раствора.

Введение полиэтиленоксида и полиэтиленгликоля в исследуемую систему позволило выявить присутствие углеводородов в целевой области без влияния мешающего фактора воды (рисунок 4).

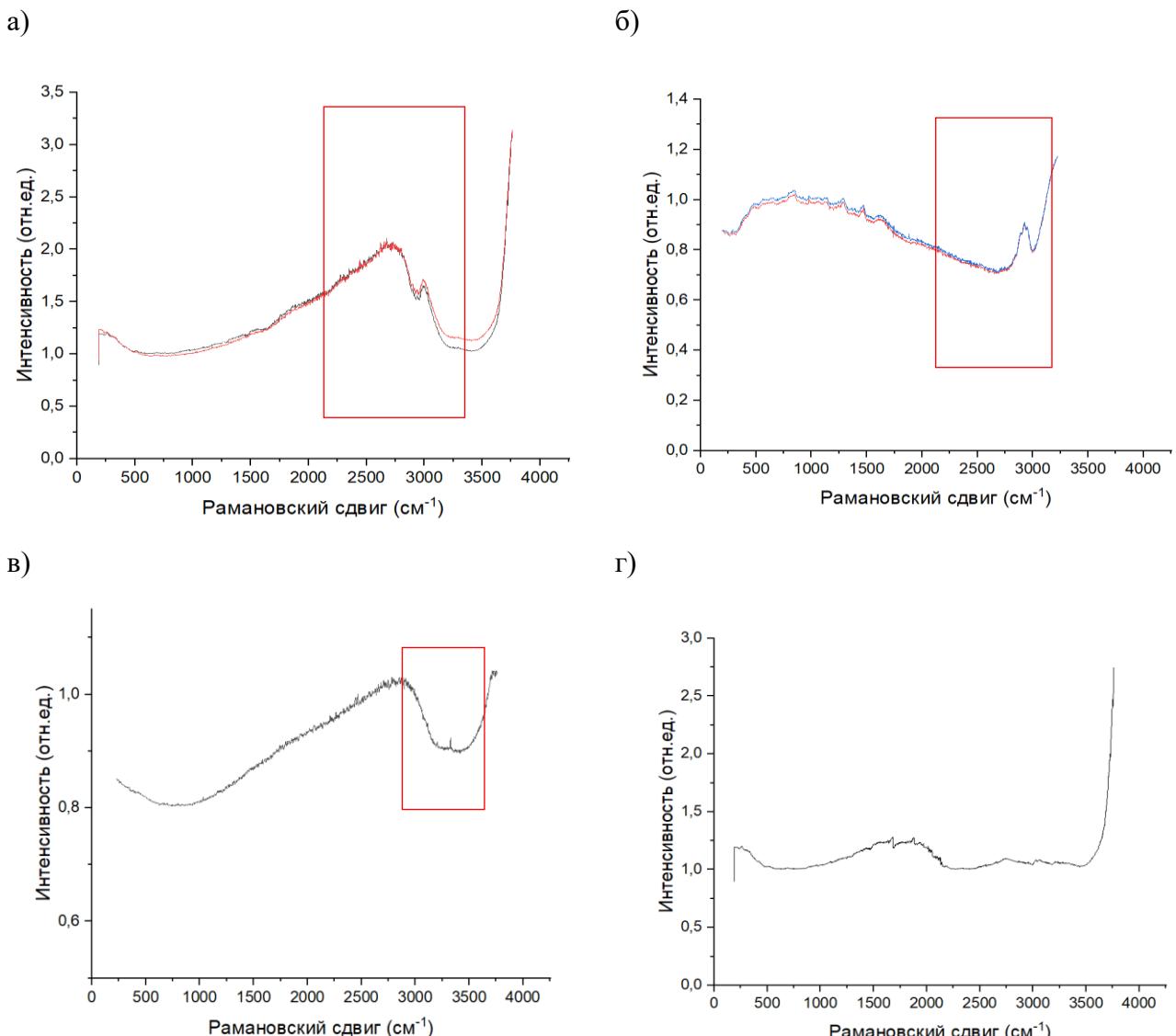
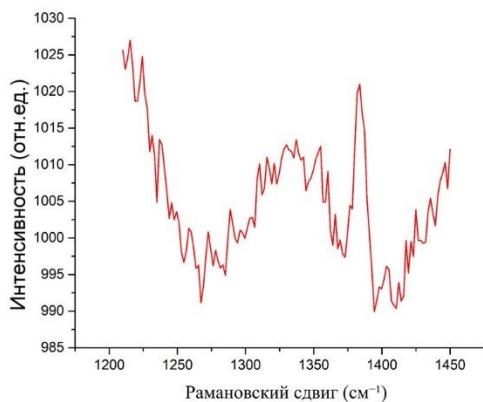


Рисунок 4 – Обработанный спектр газовой составляющей соляного раствора с использованием полимера: а) ПЭГ 8000, б) ПЭГ 4000, в) ПЭО, г) без применения полимера

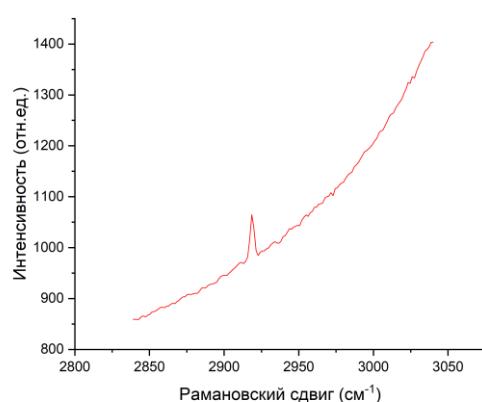
Таким образом, установлено, что модификация системы за счет добавление в исследуемый образец ПЭГ и ПЭО с разными молекулярными массами приводит к значительному улучшению аналитических характеристик метода.

Результаты исследования растворенного в морской воде комплекса газовых эмиссий позволили создать библиотеку частотных сдвигов (рисунок 5) не только в газовой фазе, но и в растворенном состоянии, что может быть использовано в дальнейшем для разработки лидарной аппаратуры в качестве реперных точек.

а)



б)



в)

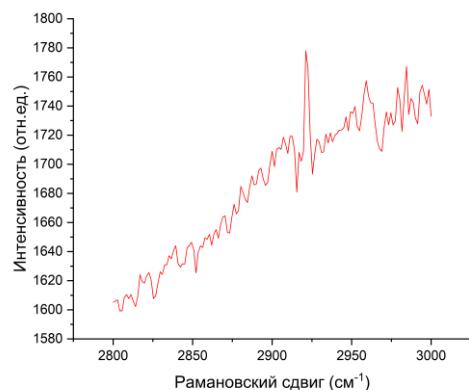


Рисунок 5 – Спектр комбинационного рассеяния света морской воды с растворенным в ней газом: а) углекислый газ, б) метан, в) метан и этан

Общая низкая интенсивность газовых сигналов коррелирует с их предельной растворимостью в условиях эксперимента, а отсутствие дополнительных полос в спектрах подтверждает чистоту проведенного эксперимента, и свидетельствует об отсутствии посторонних примесей.

Для уточнения интерпретации экспериментальных рамановских спектров было проведено их сопоставление с теоретическими расчетами, что позволяет подтвердить корректность используемой методологии.

Теоретический анализ колебательных спектров моделей углеводородов, растворенных в морской воде, был выполнен с использованием квантово-химического метода теории функционала плотности (DFT — Density Functional Theory). Данный подход позволяет моделировать молекулярные колебания и рассчитывать соответствующие рамановские сдвиги на основе анализа электронной структуры молекул, которые описывается формулой:

$$C_q = \frac{\sum_{i=1}^{N_f} (\omega_{q,i} v_i)}{\sum_{i=1}^{N_f} \omega_{q,i}^2}, \quad (1)$$

где q - метод моделирования, $\omega_{q,i}$ - i частота колебаний, вычисленная методом q , v_i - соответствующая измеренная частота колебаний, а N_f - общее количество частот.

Визуализации системы, а также подготовка начальной геометрии было выполнено в программном обеспечении Avogadro, которое позволило построить молекулярную модель исследуемого раствора для последующих вычислений. Теоретические расчеты были проведены на уровне градиентно-корректированного метода DFT с использованием трехпараметрического гибридного функционала Беке-Ли-Янга-Парра (B3LYP). Для моделирования молекулярной геометрии и электронных свойств молекул был выбран базисный набор 6-31G. В качестве метода оптимизации геометрии использовался метод RKS (Restricted Kohn-Sham). Полученные результаты квантово-химического анализа представлены в таблице 6.

Оценка корреляции теоретических и экспериментальных спектров проводилась путем вычисления индекса соответствия HQI (hit-quality index), определяемый по формуле:

$$HQI = 1 - \frac{RMSE}{v_{max} - v_{min}}, \quad (2)$$

где v_{max} и v_{min} — максимальное и минимальное значения частотных сдвигов в данных, см^{-1} ; RMSE (Root Mean Squared Error) — среднеквадратичная ошибка между теоретическим и экспериментальным спектрами, рассчитывается по:

$$RMSE = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(T_i - E_i)^2}{n}}, \quad (3)$$

где T_i – теоретический частотный сдвиг i пика, см^{-1} ; E_i – экспериментальный частотный сдвиг i пика, см^{-1} ; n – количество сдвигов.

Для каждого газа проводилось сопоставление теоретических и экспериментальных сдвигов (таблица 6). В случаях, когда количество полученных данных различалось, использовался метод ближайшего соседа, когда каждый экспериментальный пик сопоставляется с ближайшим теоретическим. Для газов, где количество сдвигов совпадало, проводилось прямое сопоставление. Анализ показал высокие значения индекса соответствия теоретических и экспериментальных частотных сдвигов для большинства исследованных газов.

На основе проведенных теоретических и экспериментальных исследований была сформирована библиотека спектральных данных газовых компонентов, растворенных в морской воде с использованием полимеров (таблица 3).

Таблица 3 – Пики рамановских сдвигов основных газовых компонентов, растворенных в морской воде

Наименование индикатора	Химическая формула	Теоретический частотный сдвиг (см^{-1})	Экспериментальный частотный сдвиг (см^{-1})	Индекс соответствия
метан	CH_4	2916, 3031	2910, 3020	0, 93
этан	C_2H_6	2910, 2967, 2990	2895, 2959, 2984	0, 89
пропан	C_3H_8	3020, 3024, 3029, 3092, 3101	2891	0,39
азот	N_2	2330	2329	0, 99
углекислый газ	CO_2	1288, 1332	1275, 1384	0, 70

Полученные результаты легли в основу методики идентификации комплекса газовых эмиссий, которая подробно описана в **Главе 4**.

Поскольку одной из ключевых задач при проведении геоэкологического мониторинга является определение оптимальной глубины отбора проб, была разработана упрощенная концептуальная модель (рисунок 6), обеспечивающая прогнозирование вертикального распределения газов в водной толще, которая описывается формулой:

$$C_z = C_S + (C_H - C_S) \cdot F(z), \quad (4)$$

где C_z - концентрация газа на глубине z , нмоль/л; C_H - концентрация газа у дна, нмоль/л; C_S - концентрация газа на поверхности, нмоль/л; $F(z)$ – функция вертикального распределения, определяемая по формуле:

$$F(z) = \frac{1}{(1+e^{-k(z-z_p)})}, \quad (5)$$

где z_p – глубина центра пикноклина (точка перегиба), м; k – коэффициент крутизны градиента, м^{-1} .

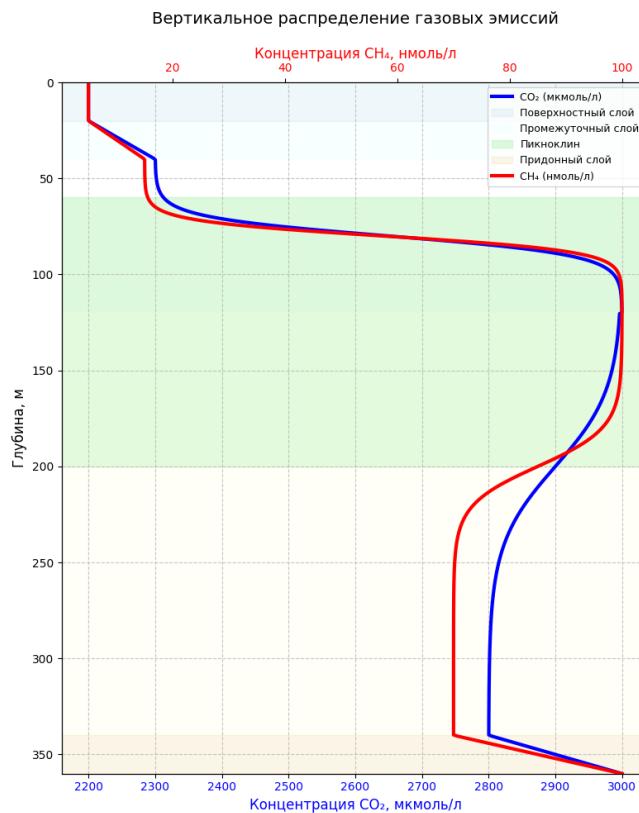


Рисунок 6 – Вертикальное распределение концентраций метана и диоксида углерода

Разработанная методика идентификации состоит из 4 последовательных этапов и позволяет определить наличие газовых эмиссий в морской воде (рисунок 7).



Рисунок 7 – Этапы исследования пробы на наличие в ней газовых составляющих

Для валидации методики были рассчитаны метрики качества согласно бинарной классификации, такие как характеристики точности, чувствительности и вероятности получения ложных результатов (Таблица 4).

Таблица 4 – Рассчитанные характеристики точности, чувствительности и вероятности получения ложных результатов

<i>Показатель</i>	<i>Полученный результат, %</i>
Ложно положительный показатель (FPR)	0
Ложно отрицательный показатель (FNR)	20
Показатель относительной селективности (SLR)	100
Показатель степени чувствительности (SNR)	80
Показатель точности (RLR)	90

Таким образом, данная методика позволяет верно определить наличие растворенных газов в пробе на 90%.

Для автоматизации процесса интерпретации спектральных данных было разработано специализированное программное обеспечение на языке программирования Python, позволяющее анализировать пробы и идентифицировать растворенные газы без необходимости графической визуализации (рисунок 8). Программа обеспечивает удобный интерфейс для обработки данных и представления результатов в текстовом формате.

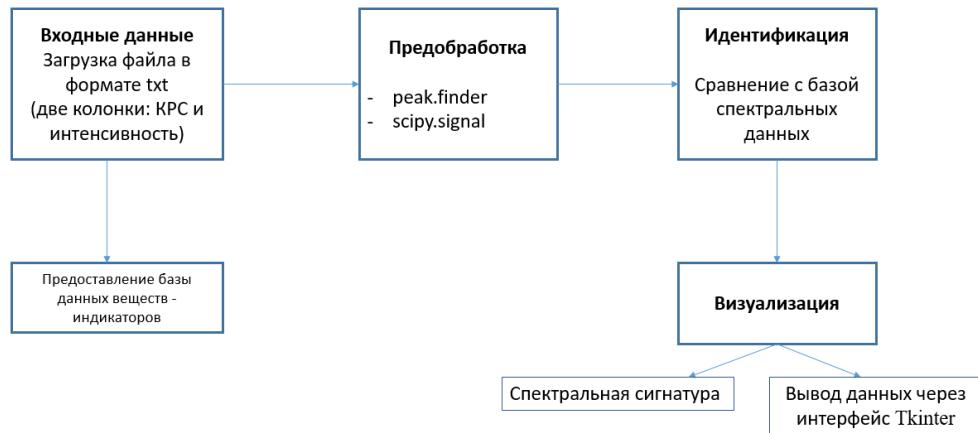


Рисунок 8 – Описание программного обеспечения для интерпретации спектральных данных

Представленные результаты позволили включить разработанную методику идентификации в общую систему геоэкологического мониторинга северных морей, что обеспечивает повышение точности и информативности контроля, улучшает чувствительность детектирования газовых эмиссий и способствует обоснованному выбору технологий для дальнейшего изучения и рационального освоения морских акваторий.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

В результате решения поставленных задач получены следующие научные результаты:

1. Разработана концептуальная модель вертикальной миграции газовых эмиссий в морской толще, позволяющая определить оптимальную глубину отбора проб.
2. Результаты анализа спектральных данных морской воды Арктических акваторий показали следующие закономерности: при изменении в образцах концентраций хлоридов NaCl и KCl изменения наблюдаются только в интенсивности спектра, а его форма остается неизменной; при добавлении в образцы CaSO₄ и MgSO₄ выделяется дополнительный рамановский пик с частотой 985 см⁻¹, что свидетельствует о наличии данных веществ в образцах.
3. Доказана эффективность использования предложенных полимерных добавок, таких как ПЭГ и ПЭО с различными молекулярными массами, способствующих растворимости углеводородных соединений, стабилизации газовых пузырьков и усилению рамановского сигнала, что позволяет повысить чувствительность спектрального анализа.
4. В результате сбора и обработки экспериментальных исследований рабочих образцов, а также проб воды Арктических морей, и квантово-химических расчетов методом функционала плотности, была создана библиотека спектральных данных растворенных в морской воде газов.
5. Разработана и апробирована методика идентификации газового состава воды при геоэкологическом мониторинге морских акваторий, позволяющая верно определить наличие газов в пробе до 90%.
6. Разработана программа для ЭВМ, позволяющая автоматизировать процесс интерпретации спектральных данных.

Систематизируя полученные результаты, можно сделать вывод, что цель диссертационной работы, заключающаяся в совершенствовании системы геоэкологического мониторинга газовых эмиссий в морской воде на основе разработки методики их идентификации посредством применения спектроскопии комбинационного рассеяния света, была достигнута

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

Публикации в изданиях из перечня ВАК:

1. Позднякова, В.В. К вопросу проведения геоэкологического мониторинга углеводородов в морских акваториях / В.В. Позднякова, А.Н. Чусов, В.А. Жигульский // Экология и промышленность России. – 2025. – Т. 29. – № 9. – С. 54 – 59.
2. Позднякова, В.В. Особенности применения спектроскопии комбинационного (рамановского) рассеяния света для задач морского геоэкологического мониторинга / В.В. Позднякова, А.Н. Чусов, М.А. Кустикова // Вестник Евразийской науки. – 2025. – Т. 17. – № 1.
3. Позднякова, В.В. Обзор методов дистанционного обнаружения морских залежей углеводородов / В.В. Позднякова, М.А. Кустикова // Гидрометеорология и экология. – 2023. – № 72. – С. 525 – 555.
4. Позднякова, В.В. Мониторинг индикаторов морских залежей углеводородов на примере Арктических морей / В.В. Позднякова, М.А. Кустикова // Естественные и технические науки. – 2021. – № 11 (162). – С. 160 – 164.
5. Позднякова, В.В. Исследование характеристик солености морской воды методом рамановской спектрометрии / В.В. Позднякова // Астраханский вестник экологического образования. – 2021. – № 3 (63). – С. 70 – 75.

Публикации в изданиях, включённых в научометрическую базу Scopus:

6. Pozdniakova, V.V. The offshore deposits indicators substances and their spatial distribution modelling / V.V. Pozdniakova, M.A. Kustikova // E3S Web of Conferences. – 2023. – Vol. 411. – Art. 01058.
7. Pozdniakova, V.V. Raman spectroscopy for offshore hydrocarbon deposits detection / V.V. Pozdniakova, M.A. Kustikova // 2022 International Conference Laser Optics (ICLO). – 2022. – P. 1–1.

Другие:

8. Позднякова, В.В. Новый подход в проведении геоэкологического мониторинга морских месторождений / В.В. Позднякова, А.Н. Чусов // Неделя науки инженерно-строительного института – 2025. Сборник материалов Всероссийской конференции. – 2025. – С. 239–241.
9. Позднякова, В.В. Организационно-технологические аспекты развития лазерно-спектральных методов дистанционного поиска месторождений нефти и газа на морских акваториях / В.В. Позднякова, А.П. Жевлаков, А.А. Ильинский, М.А. Кустикова // Фундаментальные и прикладные исследования в области управления, экономики и торговли. Сборник трудов Всероссийской научно-практической и учебно-методической конференции. – 2024. – С. 443–451.
10. Ильинский, А.А. Дистанционные методы поиска и экологического мониторинга освоения месторождений углеводородов Арктического шельфа / А.А. Ильинский, А.П. Жевлаков, В.В. Позднякова, М.А. Кустикова // Теория и практика стратегирования: сборник избранных научных статей и материалов

VII международной научно-практической конференции (30-31 мая 2024 г.). т. XV. Арктический университариум стратега. – 2024. – С. 58–63.

11. Позднякова, В. В. Оценка экономической эффективности применения спектральных методов при поиске морских залежей нефти и газа в Арктическом регионе / В.В. Позднякова, А.А. Ильинский, А.П. Жевлаков, М.А. Кустикова // Север и Арктика в новой парадигме мирового развития. Лузинские чтения – 2024: Материалы XII Международной научно-практической конференции (Мурманск - Апатиты, 30 мая – 1 июня 2024 г.). – 2024. – С. 164–166.

12. Позднякова, В. В. Влияние химического состава природной воды на рамановские сдвиги индикаторов морских месторождений / В.В. Позднякова, М.А. Кустикова // Труды XII Всероссийской конференции с международным участием «Современные проблемы оптики естественных вод» — М.: Издательство «ИО РАН». – 2023. – С.76 – 78.

13. Позднякова, В.В. Оценка оптических характеристик углеводородных газов в морской воде для задач лидарного мониторинга / В.В. Позднякова, М.А. Кустикова // Комплексные исследования Мирового океана. Материалы VII Всероссийской научной конференции молодых учёных, г. Санкт-Петербург, 15–19 мая 2023 г. — Санкт-Петербург: Своё издательство. – 2023. – С.499 – 500.

14. Янковский, С.А. Оценка прогнозов нефтегазоносности Арктического региона / С.А. Янковский, В.В. Позднякова; науч. рук. М.А. Кустикова // Сборник тезисов докладов конгресса молодых ученых. Электронное издание. – СПб: Университет ИТМО, [2023]. Режим доступа: <https://kmu.itmo.ru/digests/article/10979>

15. Позднякова, В.В. Современные методы дистанционного обнаружения индикаторов залежей углеводородов в морских акваториях / В.В. Позднякова, М.А. Кустикова // Системы контроля окружающей среды – 2022 Тезисы докладов Международной научно-практической конференции. – 2022. – С. 38–39.

16. Позднякова, В.В. Анализ методов дистанционного зондирования для изучения солености воды Арктических морей / В.В. Позднякова, М.А. Кустикова // Сборник тезисов Международной научно-практической конференции, посвященной 90-летию Российского государственного гидрометеорологического университета, 2020. – 2020. – С. 409 – 410.

17. Позднякова, В.В. Системы обнаружения и экологического мониторинга морских нефтегазовых месторождений / В.В. Позднякова, М.А. Кустикова // Альманах научных работ молодых ученых Университета ИТМО-2020. — 2020. – Т. 1.– С. 217–220.