

ДОКЛАДЫ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ

2024. Т. 68. № 2

Выходит шесть номеров в год

Журнал основан в июле 1957 года

Учредитель – Национальная академия наук Беларуси

Журнал зарегистрирован в Министерстве информации Республики Беларусь,
свидетельство о регистрации № 387 от 18.05.2009.

*Входит в Перечень научных изданий Республики Беларусь
для опубликования результатов диссертационных исследований, включен в базу данных
Российского индекса научного цитирования (РИНЦ)*

Главный редактор

Владимир Григорьевич Гусаков

Председатель Президиума Национальной академии наук Беларуси, Республика Беларусь

Редакционная коллегия

В. Л. Гурский

главный ученый секретарь Национальной академии наук Беларуси, Республика Беларусь

(заместитель главного редактора)

А. В. Кильчевский

заместитель Председателя Президиума Национальной академии наук Беларуси, Республика Беларусь

(заместитель главного редактора)

С. А. Чижик

первый заместитель Председателя Президиума Национальной академии наук Беларуси, Республика Беларусь

(заместитель главного редактора)

Т. П. Петрович

(ведущий редактор журнала)

С. В. Абламейко, Белорусский государственный университет, Республика Беларусь

Т. И. Адуло, Институт философии Национальной академии наук Беларуси, Республика Беларусь

В. В. Азаренко, Президиум Национальной академии наук Беларуси, Республика Беларусь

О. Ю. Баранов, Президиум Национальной академии наук Беларуси, Республика Беларусь

В. Г. Богдан, Президиум Национальной академии наук Беларуси, Республика Беларусь

М. А. Богдасаров, Брестский государственный университет имени А. С. Пушкина, Республика Беларусь

П. А. Витязь, Президиум Национальной академии наук Беларуси, Республика Беларусь

И. Д. Вологовский, Институт биофизики и клеточной инженерии Национальной академии наук Беларуси,
Республика Беларусь

А. А. Волчек, Брестский государственный технический университет, Республика Беларусь

С. В. Гапоненко, Институт физики имени Б. И. Степанова Национальной академии наук Беларуси, Республика Беларусь

А. Я. Григорьев, Институт механики металлополимерных систем имени В. А. Белого Национальной академии наук
Беларуси, Республика Беларусь

А. Е. Дайнеко, Белорусский республиканский фонд фундаментальных исследований, Республика Беларусь

Н. Желев, Абергейский университет, Соединенное Королевство Великобритании и Северной Ирландии

В. Г. Залесский, Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси, Республика Беларусь

А. И. Иванец, Министерство образования Республики Беларусь, Республика Беларусь

- Н. С. Казак**, Национальная академия наук Беларуси, Республика Беларусь
Н. Н. Казанский, Институт лингвистических исследований Российской академии наук, Российская Федерация
И. А. Карпов, Белорусский государственный медицинский университет, Республика Беларусь
С. П. Карпов, Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Российская Федерация
А. А. Коваленя, Президиум Национальной академии наук Беларуси, Республика Беларусь
Э. И. Коломиец, Государственное научно-производственное объединение «Химический синтез и биотехнологии», Республика Беларусь
В. В. Лапа, Институт почвоведения и агрохимии Национальной академии наук Беларуси, Республика Беларусь
М. Ларссон, Университетский научный центр Алба Нова Стокгольмского университета, Королевство Швеция
А. П. Ласковнев, Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси, Республика Беларусь
В. Г. Левашкевич, Президиум Национальной академии наук Беларуси, Республика Беларусь
Н. М. Литвинко, Президиум Национальной академии наук Беларуси, Республика Беларусь
В. Ф. Логиннов, Институт природопользования Национальной академии наук Беларуси, Республика Беларусь
П. С. Лопух, Белорусский государственный университет, Республика Беларусь
В. К. Лукашевич, Институт философии Национальной академии наук Беларуси, Республика Беларусь
С. А. Лысенко, Институт природопользования Национальной академии наук Беларуси, Республика Беларусь
Г. Маркрам, Институт мозга, Центр неврологии и технологии Швейцарского федерального института технологий, Швейцарская Конфедерация
А. А. Махнач, Институт геологии Научно-производственного центра по геологии, Республика Беларусь
В. А. Орлович, Институт физики имени Б. И. Степанова Национальной академии наук Беларуси, Республика Беларусь
В. Н. Пармон, Российская академия наук, Российская Федерация
О. Г. Пенязьков, Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси, Республика Беларусь
И. Д. Рашаль, Институт биологии Латвийского университета, Латвийская Республика
Б. А. Ривжа, Латвийская академия сельскохозяйственных и лесных наук, Латвийская Республика
В. П. Русак, Институт языкознания имени Якуба Коласа Центра исследований белорусской культуры, языка и литературы Национальной академии наук Беларуси, Республика Беларусь
И. В. Саверченко, Институт литературоведения имени Янки Купалы Центра исследований белорусской культуры, языка и литературы Национальной академии наук Беларуси, Республика Беларусь
В. А. Садовничий, Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Российская Федерация
В. Г. Сафонов, Институт математики Национальной академии наук Беларуси, Республика Беларусь
Н. В. Смехович, Институт истории Национальной академии наук Беларуси, Республика Беларусь
Д. В. Тапальский, Институт физиологии Национальной академии наук Беларуси, Республика Беларусь
А. В. Тузиков, Объединенный институт проблем информатики Национальной академии наук Беларуси, Республика Беларусь
Тьяу Ван Минь, Вьетнамская академия наук и технологий, Социалистическая Республика Вьетнам
С. А. Усанов, Институт биорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Республика Беларусь
Ю. С. Харин, Научно-исследовательский институт прикладных проблем математики и информатики, Республика Беларусь
Л. В. Хотылева, Институт генетики и цитологии Национальной академии наук Беларуси, Республика Беларусь
А. Цайлингер, Австрийская академия наук, Австрийская Республика
И. П. Шейко, Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по животноводству, Республика Беларусь
А. Г. Шумилин, Президиум Национальной академии наук Беларуси, Республика Беларусь
С. С. Щербаков, Президиум Национальной академии наук Беларуси, Республика Беларусь

Адрес редакции:

*ул. Академическая, 1, к. 119, 220072, Минск, Республика Беларусь.
Тел.: +375 17 272-19-19; e-mail: doklady_nanb@mail.ru
doklady.belnauka.by*

ДОКЛАДЫ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ. 2024. Т. 68. № 2

Выходит на русском, белорусском и английском языках

Редактор **Т. П. Петрович**
Компьютерная верстка **Н. И. Кашуба**

Сдано в набор 23.04.2024. Выпуск в свет 29.04.2024. Формат 60×84¹/₈. Бумага офсетная. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 10,23. Уч.-изд. л. 11,3. Тираж 142 экз. Заказ 88.

Цена: индивидуальная подписка – 13,34 руб.; ведомственная подписка – 31,28 руб.

Издатель и полиграфическое исполнение:

Республиканское унитарное предприятие «Издательский дом «Беларуская навука».

Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/18 от 02.08.2013. ЛП № 02330/455 от 30.12.2013. Ул. Ф. Скорины, 40, 220084, г. Минск.

© РУП «Издательский дом «Беларуская навука».
Доклады НАН Беларуси, 2024

DOKLADY OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS

2024. Vol. 68. No. 2

Published bimonthly

The journal has been published since July, 1957

Founder – National Academy of Sciences of Belarus

The journal is registered on May 18, 2009 by the Ministry of Information of the Republic of Belarus
in the State Registry of Mass Media, reg. no. 387.

*The journal included in the List of Journal for Publication of the Results of Dissertation Research
in the Republic of Belarus and in the Database of Russian Science Citation Index (RSCI)*

Editor-in-Chief

Vladimir G. Gusakov

Chairman of the Presidium of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

Editorial Board

Sergey A. Chizhik

First Deputy Chairman of the Presidium of the National Academy of Sciences of Belarus, Republic of Belarus
(Associate Editor-in-Chief)

Vasily L. Gursky

Chief Scientific Secretary of the National Academy of Sciences of Belarus, Republic of Belarus
(Associate Editor-in-Chief)

Alexander V. Kilchevsky

Deputy Chairman of the Presidium of the National Academy of Sciences of Belarus, Republic of Belarus
(Associate Editor-in-Chief)

Tatiana P. Petrovich

(Lead Editor)

Sergey V. Ablameyko, Belarusian State University, Republic of Belarus

Tadeouch I. Adoulo, Institute of Philosophy of the National Academy of Sciences of Belarus, Republic of Belarus

Vladimir V. Azarenko, Presidium of the National Academy of Sciences of Belarus, Republic of Belarus

Oleg Yu. Baranov, Presidium of the National Academy of Sciences of Belarus, Republic of Belarus

Vasily G. Bogdan, Presidium of the National Academy of Sciences of Belarus, Republic of Belarus

Maxim A. Bogdasarov, Brest State A. Pushkin University, Republic of Belarus

Chau Van Minh, Vietnam Academy of Science and Technology, Vietnam

Alexey Ye. Dayneko, Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research, Republic of Belarus

Sergey V. Gaponenko, B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Republic of Belarus

Andrey Ya. Grigoriev, Institute of Mechanics of Metal-Polymeric Systems named after V. A. Bely of the National Academy
of Sciences of Belarus, Republic of Belarus

Andrei I. Ivanets, Ministry of Education of the Republic of Belarus, Republic of Belarus

Igor A. Karpov, Belarusian State Medical University, Republic of Belarus

Sergey P. Karpov, Lomonosov Moscow State University, Russian Federation

Nikolay S. Kazak, National Academy of Sciences of Belarus, Republic of Belarus

Nikolay N. Kazansky, Institute for Linguistic Studies of the Russian Academy of Sciences, Russian Federation

Yuri S. Kharin, Research Institute of Applied Problems of Mathematics and Informatics, Republic of Belarus

Lyubov V. Khotylova, Institute of Genetics and Cytology of the National Academy of Sciences of Belarus, Republic of Belarus
Emilia I. Kolomiets, State Research and Production Association “Chemical Synthesis and Biotechnology”, Republic of Belarus
Alexander A. Kovalenya, Presidium of the National Academy of Sciences of Belarus, Republic of Belarus
Vitaly V. Lapa, Institute for Soil Science and Agrochemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Republic of Belarus
Mats Larsson, Alba Nova University Center of the University of Stockholm, Sweden
Alexander P. Laskovnev, Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Republic of Belarus
Vladimir G. Levashkevich, Presidium of the National Academy of Sciences of Belarus, Republic of Belarus
Nataliya M. Litvinko, Presidium of the National Academy of Sciences of Belarus, Republic of Belarus
Vladimir F. Loginov, Institute for Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus, Republic of Belarus
Petr S. Lopukh, Belarusian State University, Republic of Belarus
Vladimir K. Lukashevich, Institute of Philosophy of the National Academy of Sciences of Belarus, Republic of Belarus
Sergey A. Lysenko, Institute for Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus, Republic of Belarus
Anatoly A. Makhnach, Institute of Geology, Republic of Belarus
Henry Markram, Brain Institute, Center for Neurology and Technology of the Swiss Federal Institute of Technology, Switzerland
Valentin A. Orlovich, B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Republic of Belarus
Valentin N. Parmon, Russian Academy of Sciences, Russian Federation
Oleg G. Penyazkov, A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Republic of Belarus
Isaak D. Rashal, Institute of Biology of the University of Latvia, Latvia
Baiba A. Rivza, Latvian Academy of Agricultural and Forestry Sciences, Latvia
Valentina P. Rusak, Institute of Linguistics named after Yakub Kolas of the Center for Research of Belarusian Culture, Language and Literature of the National Academy of Sciences of Belarus, Republic of Belarus
Viktor A. Sadovnichiy, Lomonosov Moscow State University, Russian Federation
Vasily G. Safonov, Institute of Mathematics of the National Academy of Sciences of Belarus, Republic of Belarus
Ivan V. Saverchenko, Institute of Literary Studies named after Yanka Kupala of the Center for Research of Belarusian Culture, Language and Literature of the National Academy of Sciences of Belarus, Republic of Belarus
Sergey S. Shcherbakov, Presidium of the National Academy of Sciences of Belarus, Republic of Belarus
Ivan P. Sheyko, Scientific and Practical Center for Animal Breeding, Republic of Belarus
Alexander G. Shumilin, Presidium of the National Academy of Sciences of Belarus, Republic of Belarus
Nikolay V. Smekhovich, Institute of History of the National Academy of Sciences of Belarus, Republic of Belarus
Dmitry V. Tapalski, Institute of Physiology of the National Academy of Sciences of Belarus, Republic of Belarus
Alexander V. Tuzikov, United Institute of Informatics Problems of the National Academy of Sciences of Belarus, Republic of Belarus
Sergey A. Usanov, Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Republic of Belarus
Petr A. Vityaz, Presidium of the National Academy of Sciences of Belarus, Republic of Belarus
Aliaksandr A. Volchak, Brest State Technical University, Republic of Belarus
Igor D. Volotovskiy, Institute of Biophysics and Cell Engineering of the National Academy of Sciences of Belarus, Republic of Belarus
Vitali G. Zaleski, Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Republic of Belarus
Anton Zeilinger, Austrian Academy of Sciences, Austria
Nikolas Zhelev, Abertay University, United Kingdom of Great Britain and Northern Ireland

Address of the Editorial Office:

*1, Akademicheskaya Str., room 119, 220072, Minsk, Republic of Belarus.
Phone: +375 17 272-19-19; e-mail: doklady_nanb@mail.ru
doklady.belnauka.by*

DOKLADY OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS. 2024. Vol. 68. No. 2

Printed in Russian, Belarusian and English languages

Editor T. P. Petrovich
Computer Imposition N. I. Kashuba

Sent for press 23.04.2024. Output 29.04.2024. Format 60×84¹/₈. Offset paper.
Digital press. Printed sheets 10.23. Publisher’s signatures 11.3. Circulation 142 copies. Order 88.

Price: individual subscription – 13.34 BYN, departmental subscription – 31.28 BYN.

Publisher and printing execution:

Republican unitary enterprise “Publishing House “Belaruskaya Navuka”.
Certificate on the state registration of the publisher, manufacturer, distributor of printing editions
no. 1/18 dated of August 2, 2013. License for press no. 02330/455 dated of December 30, 2013.
40, F. Skorina Str., 220084, Minsk, Republic of Belarus.

© RUE “Publishing House “Belaruskaya Navuka”.
Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus, 2024

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕМАТИКА

- Поцейко П. Г., Ровба Е. А.** О приближениях одного сингулярного интеграла на отрезке рациональными интегральными операторами Фурье–Чебышёва 95

ИНФОРМАТИКА

- Залесский Б. А., Иванюкович В. А.** Алгоритм сопровождения объекта, наблюдаемого видеокамерой.. 105

ФИЗИКА

- Тин Ван, Комаров Ф. Ф., Пархоменко И. Н., Гофэн Ян, Цзюньцзюнь Сюэ.** Гипердопирование кремния с помощью имплантации ионов селена и марганца и импульсного лазерного отжига (на англ. яз.).... 112

ХИМИЯ

- Иванец А. И., Бичёва Е. С., Прозорович В. Г., Кузнецова Т. Ф.** Исследование закономерностей синтеза адсорбентов на основе оксидов $\text{Li}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ и Li_2TiO_3 118

БИОЛОГИЯ

- Голубев А. П., Улащик Е. А., Бодиловская О. А., Гигиняк Ю. Г.** Оценка инвазивного потенциала партеногенетического мраморного рака *Procambarus virginalis* Lyko, 2017 (Decapoda, Astacidea) в водоемах умеренной зоны Европы..... 129

МЕДИЦИНА

- Богдан В. Г., Доронькина А. С., Жаворонок И. П., Федорова Е. В., Филиппович Т. А., Лепешко С. Г., Маньковская С. В.** Ангиогенные и антиноцицептивные эффекты генотерапевтической конструкции *pcDNA_VEGF165* в условиях хронической ишемии конечности в эксперименте *in vivo* 138
- Янович О. О., Титов Л. П.** Распространенность генов сериновых карбапенемаз среди множественно-резистентных штаммов *Klebsiella pneumoniae*, выделенных у пациентов отделений хирургии и реанимации..... 148

НАУКИ О ЗЕМЛЕ

- Матвеев А. В., Кухарик Е. А.** Современные эндогенные геологические процессы на территории Центральной Беларуси 156

ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

- Жданок С. А., Леонович С. Н., Полонина Е. Н.** Наногранулярная природа CSH геля..... 164
- Кривогуз Ю. М., Усова В. Н., Коваль В. Н.** Бинарные смеси полиамида 6 с алифатическим поликетоним: анализ совместимости полимерных компонентов 170

CONTENTS

MATHEMATICS

- Potsejko P. G., Rovba E. A.** On approximations of a singular integral on a segment by Fourier–Chebyshev’s rational integral operators 95

INFORMATICS

- Zalesky B. A., Ivanyukovich V. A.** Algorithm for tracking an object observed by a video camera 105

PHYSICS

- Ting Wang, Komarov F. F., Parkhomenko I. N., Guofeng Yang, Junjun Xue.** Silicon hyperdoping using selenium and manganese ion implantation and pulsed laser annealing 112

CHEMISTRY

- Ivanets A. I., Bicheva E. S., Prozorovich V. G., Kouznetsova T. F.** Studying the synthesis regularities of adsorbents based on the oxides $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and Li_2TiO_3 118

BIOLOGY

- Golubev A. P., Ulashchik E. A., Bodilovskaya O. A., Giginjak Y. G.** Assessing the invasive potential of parthenogenetic marbled crayfish *Procambarus virginalis* Lyko, 2017 (Decapoda, Astacidea) in the water bodies of the temperate zone of Europe 129

MEDICINE

- Bogdan V. G., Doronkina A. S., Zhavoronok I. P., Fedorova E. V., Filippovich T. A., Lepeshko S. G., Mankovskaya S. V.** Angiogenic and antinociceptive effects of the gene therapy construction pcDNA_VEGF165 in the conditions of chronic limb ischemia in an *in vivo* experiment 138
- Yanovich O. O., Titov L. P.** Prevalence of serine carbapenemase genes among multi-resistant strains of *Klebsiella pneumoniae* isolated from patients in the departments of surgery and intensive care units 148

EARTH SCIENCES

- Matveyev A. V., Kukharik E. A.** Modern endogenous geological processes in the territory of Central Belarus 156

TECHNICAL SCIENCES

- Zhdanok S. A., Leonovich S. N., Polonina E. N.** Nanogranular nature of the CSH gel 164
- Krivoguz Yu. M., Usova V. N., Koval V. N.** Binary blends of polyamide 6 with aliphatic polyketone: the compatibility analysis of polymer components 170

ISSN 1561-8323 (Print)
ISSN 2524-2431 (Online)

МАТЕМАТИКА
MATHEMATICS

УДК 517.5
<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-2-95-104>

Поступило в редакцию 25.09.2023
Received 25.09.2023

П. Г. Поцейко, Е. А. Ровба

Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Республика Беларусь

**О ПРИБЛИЖЕНИЯХ ОДНОГО СИНГУЛЯРНОГО ИНТЕГРАЛА НА ОТРЕЗКЕ
РАЦИОНАЛЬНЫМИ ИНТЕГРАЛЬНЫМИ ОПЕРАТОРАМИ ФУРЬЕ–ЧЕБЫШЁВА**

(Представлено членом-корреспондентом В. В. Гороховиком)

Аннотация. Исследуются рациональные аппроксимации на отрезке $[-1, 1]$ сингулярных интегралов вида $\hat{f}(x) = \int_{-1}^{+1} \frac{f(t)}{t-x} \sqrt{1-t^2} dt$, $x \in [-1, 1]$, интегральными операторами, в некотором смысле связанными между собой. Первый из них – рациональный интегральный оператор Фурье–Чебышёва, ассоциированный с системой рациональных функций Чебышёва–Маркова. Он является естественным обобщением частичных сумм полиномиального ряда Фурье–Чебышёва. Второй оператор является образом первого при преобразовании исследуемым сингулярным интегралом. Для каждого из операторов установлено интегральное представление приближений. Изучаются аппроксимации на отрезке $[-1, 1]$ сингулярного интеграла с плотностью, имеющей степенную особенность. Для каждого из операторов рассматривается случай произвольного фиксированного количества геометрически различных полюсов и случай, когда полюсы представляют собой некоторые модификации «ньюменовских» параметров. Установлено, что классы изучаемых сингулярных интегралов отражают особенности рациональной аппроксимации рассматриваемыми интегральными операторами в том смысле, что при специальном выборе параметров аппроксимирующих функций порядки их приближений оказываются выше соответствующих полиномиальных аналогов.

Ключевые слова: сингулярный интеграл, рациональный интегральный оператор Фурье–Чебышёва, равномерная сходимость, асимптотические оценки, точные константы, «ньюменовские» параметры

Для цитирования. Поцейко, П. Г. О приближениях одного сингулярного интеграла на отрезке рациональными интегральными операторами Фурье–Чебышёва / П. Г. Поцейко, Е. А. Ровба // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2024. – Т. 68, № 2. – С. 95–104. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-2-95-104>

Pavel G. Potsejko, Evgenii A. Rovba

Yanka Kupala State University of Grodno, Grodno, Republic of Belarus

**ON APPROXIMATIONS OF A SINGULAR INTEGRAL ON A SEGMENT
BY FOURIER–CHEBYSHEV’S RATIONAL INTEGRAL OPERATORS**

(Communicated by Corresponding Member Valentin V. Gorokhovik)

Abstract. Rational approximations on a segment $[-1, 1]$ of singular integrals of the form $\hat{f}(x) = \int_{-1}^{+1} \frac{f(t)}{t-x} \sqrt{1-t^2} dt$, $x \in [-1, 1]$, by integral operators, in a sense related to each other are studied. The first of them is Fourier–Chebyshev’s rational integral operator associated with the system of Chebyshev–Markov’s rational functions. It is a natural generalization of partial sums of Fourier–Chebyshev’s polynomial series. The second operator is the image of the first one when transformed by a singular integral under study. An integral representation of approximations is established for each of the operators. Approximations on the segment $[-1, 1]$ of a singular integral with a density having a power-law singularity are studied. For each of the operators, we consider the case of an arbitrary fixed number of geometrically different poles and the case when the poles represent some modifications of the “Newman” parameters. It is established that the classes of the studied singular integrals reflect the ratio-

nal approximation features by the considered integral operators in the sense that with a special choice of parameters of approximating functions, the orders of their approximations turn out to be higher than the corresponding polynomial analogues.

Keywords: singular integral, rational Fourier–Chebyshev integral operator, uniform convergence, asymptotic estimates, exact constants, “Newman” parameters

For citation. Potsejko P. G., Rovba E. A. On approximations of a singular integral on a segment by Fourier–Chebyshev’s rational integral operators. *Doklady Natsional’noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2024, vol. 68, no. 2, pp. 95–104 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-2-95-104>

Введение. При решении различных задач математики и ее приложений встречаются сингулярные интегралы с ядром типа Коши следующего вида:

$$\hat{f}(x) = \int_{-1}^{+1} \frac{f(t)}{t-x} \sqrt{1-t^2} dt, \quad x \in [-1, 1], \quad (1)$$

понимаемые в смысле главного значения по Коши. Для существования последних достаточно, чтобы плотность $f(t)$ удовлетворяла условию Липшица любого порядка [1; 2]. Хорошо известно, что точное значение таких интегралов, т. е. в замкнутой форме, удается получить лишь в очень редких частных случаях. Поэтому важное значение имеет разработка приближенных методов.

Способы получения значений сингулярных интегралов вида (1) при помощи методов численного анализа к настоящему времени хорошо известны [3–8].

В 1993 г. В. Н. Русак [9] предложил способ рациональной аппроксимации сингулярных интегралов вида (1), когда плотность $f(t)$ принадлежит различным классам функций на отрезке. Эти исследования были продолжены в работах его учеников [10] и их совместных работах [11]. В. П. Моторный [12] исследовал поточечные приближения алгебраическими многочленами классов функций, которые задаются сингулярными интегралами вида (1), и получил асимптотически точные оценки приближений. Вместе с тем для аппроксимации сингулярных интегралов вида (1) не использовались классические методы, основанные на рядах Фурье.

В 1979 г. Е. А. Ровба [13] ввел интегральный оператор на отрезке на основании системы рациональных функций Чебышёва–Маркова, который является обобщением частичных сумм полиномиальных рядов Фурье–Чебышёва. Пусть задано произвольное множество чисел $\{a_k\}_{k=1}^n$, где a_k либо являются действительными и $|a_k| < 1$, либо попарно комплексно-сопряженными. На множестве суммируемых на отрезке $[-1, 1]$ с весом $(1-x^2)^{-1/2}$ функций $f(t)$ рассмотрим рациональный интегральный оператор [13]

$$s_n(f, x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} f(\cos v) \frac{\sin \lambda_n(v, u)}{\sin \frac{v-u}{2}} dv, \quad x = \cos u, \quad (2)$$

где

$$\lambda_n(v, u) = \int_u^v \left(\frac{1}{2} + \lambda_n(y) \right) dy, \quad \lambda_n(y) = \sum_{k=1}^n \frac{1 - |z_k|^2}{1 + 2|z_k| \cos(y - \arg z_k) + |z_k|^2}, \quad (3)$$

$$z_k = \frac{a_k}{1 + \sqrt{1 - a_k^2}}, \quad |z_k| < 1.$$

Оператор $s_n : f \rightarrow \mathbb{R}_n(A)$, где $\mathbb{R}_n(A)$ – множество рациональных функций вида

$$\frac{p_n(x)}{\prod_{k=1}^n (1 + a_k x)}, \quad p_n \in \mathbb{P}_n;$$

A – множество параметров (a_1, \dots, a_n) и $s_n(1, \cdot) \equiv 1$. В частности, если положить $a_k = 0$, $k = 1, 2, \dots, n$, то $s_n(f, x)$ представляет собой частичную сумму полиномиального ряда Фурье–Чебышёва.

Рациональные интегральные операторы (2) нашли широкое применение в рациональной аппроксимации [14; 15]. Представляет интерес изучить приближения сингулярных интегралов вида (1) рациональным интегральным оператором Фурье–Чебышёва (2).

Вместе с тем на основании рационального интегрального оператора Фурье–Чебышёва (2) введем в рассмотрение оператор

$$\hat{s}_{n+1}(f, x) = \int_{-1}^1 \frac{s_n(f, t) \sqrt{1-t^2}}{t-x} dt, \quad x \in (-1, 1), \quad (4)$$

где $s_n(\cdot, \cdot)$ – рациональный интегральный оператор Фурье–Чебышёва (2).

Известно [9], что $\hat{s}_{n+1}(f, x)$ представляет собой рациональную функцию порядка не выше $n+1$ с теми же полюсами.

В работе изучаются рациональные аппроксимации сингулярных интегралов на отрезке $[-1, 1]$ вида (1) по обоим из вышеназванных направлений. Отдельной задачей, решаемой в настоящей работе, является исследование приближений индивидуальных сингулярных интегралов вида (1) в случае, когда их плотность имеет степенную особенность. Рассматриваются случаи, когда аппроксимирующая рациональная функция имеет произвольное фиксированное количество геометрически различных полюсов, и когда ее полюсы являются в некотором смысле модификацией «ньюменовских» параметров.

1. Интегральные представления приближений. Введем следующие обозначения:

$$\varepsilon_n(\hat{f}, x, A) = \hat{f}(x) - s_n(\hat{f}, x), \quad x \in [-1, 1],$$

$$\varepsilon_n(\hat{f}, A) = \left\| \hat{f}(x) - s_n(\hat{f}, x) \right\|_{C[-1,1]}, \quad n \in \mathbb{N}.$$

Справедлива

Т е о р е м а 1. *Для приближений сингулярного интеграла вида (1) рациональным интегральным оператором Фурье–Чебышёва (2) имеет место интегральное представление*

$$\varepsilon_n(\hat{f}, x, A) = -\frac{1}{2} \int_{-\pi}^{+\pi} f(\cos \tau) \sin \tau \frac{\cos \lambda_n(\tau, u)}{\sin \frac{\tau-u}{2}} d\tau, \quad x = \cos u, \quad x \in [-1, 1], \quad n \in \mathbb{N}, \quad (5)$$

где $\lambda_n(\tau, u)$ из (3).

В теореме 1 положим значения параметров $z_k = 0, \quad k = 1, 2, \dots, n$. В этом случае величина $\varepsilon_n(\hat{f}, x, O) = \varepsilon_n^{(0)}(\hat{f}, x)$ представляет собой приближения сингулярных интегралов вида (1) частичными суммами полиномиального ряда Фурье–Чебышёва.

С л е д с т в и е 1. *Имеет место интегральное представление*

$$\varepsilon_n^{(0)}(\hat{f}, x) = -\frac{1}{2} \int_{-\pi}^{\pi} f(\cos \tau) \sin \tau \frac{\cos\left(n + \frac{1}{2}\right)(\tau-u)}{\sin \frac{\tau-u}{2}} d\tau, \quad x = \cos u, \quad x \in [-1, 1], \quad n \in \mathbb{N}.$$

Теперь займемся изучением оператора (4). Введем следующие обозначения:

$$\hat{\varepsilon}_{n+1}(f, x, A) = \hat{f}(x) - \hat{s}_{n+1}(f, x), \quad x \in [-1, 1],$$

$$\hat{\varepsilon}_{n+1}(f, A) = \left\| \hat{f}(x) - \hat{s}_{n+1}(f, x) \right\|_{C[-1,1]}, \quad n \in \mathbb{N} \cup \{0\}.$$

Т е о р е м а 2. *Для приближений сингулярного интеграла вида (1) рациональным интегральным оператором (4) имеет место интегральное представление*

$$\hat{\varepsilon}_{n+1}(f, x, A) = -\frac{\sqrt{1-x^2}}{2} \int_{-\pi}^{\pi} f(\cos v) \frac{\cos \lambda_n(v, u)}{\sin \frac{v-u}{2}} dv, \quad x = \cos u, \quad x \in [-1, 1], \quad z_n = 0, \quad n \in \mathbb{N}, \quad (6)$$

где $\lambda_n(v, u)$ из (3).

В теореме 2 положим значения параметров $z_k = 0$, $k = 1, 2, \dots, n-1$. В этом случае величина $\hat{\varepsilon}_{n+1}(f, x, O) = \hat{\varepsilon}_{n+1}^{(0)}(f, x)$ представляет собой приближения сингулярного интеграла вида (1) полиномиальным интегральным оператором, являющимся образом частичных сумм ряда Фурье–Чебышёва при преобразовании (1).

С л е д с т в и е 2. *Имеет место интегральное представление*

$$\hat{\varepsilon}_{n+1}^{(0)}(f, x) = -\frac{\sqrt{1-x^2}}{2} \int_{-\pi}^{\pi} f(\cos v) \frac{\cos\left(n + \frac{1}{2}\right)(v-u)}{\sin \frac{v-u}{2}} dv, \quad x = \cos u, \quad x \in [-1, 1], \quad n \in \mathbb{N}.$$

Исследование приближений, найденных в следствии 1 и следствии 2, представляет, на наш взгляд, самостоятельный интерес.

2. Приближения сингулярных интегралов с плотностью $|x|^s$ рациональным интегральным оператором Фурье–Чебышёва. В представлении (1) положим $f(t) = |t|^s$, где $s \in (1, +\infty) \setminus \mathbb{N}$. Тогда

$$\hat{f}_s(x) = 2x \int_0^1 \frac{t^s}{t^2 - x^2} \sqrt{1-t^2} dt, \quad x \in [-1, 1]. \quad (7)$$

Изучим свойства приближений (5) и (6) в этом случае.

Рассмотрим приближения (5). С учетом плотности $|x|^s$ они примут вид

$$\varepsilon_n(\hat{f}_s, x, A) = -\frac{1}{2} \int_{-\pi}^{+\pi} |\cos \tau|^s \sin \tau \frac{\cos \lambda_n(\tau, u)}{\sin \frac{\tau-u}{2}} d\tau, \quad x = \cos u, \quad x \in [-1, 1].$$

Для дальнейших рассуждений необходимо определенным образом выбрать параметры аппроксимирующей функции. Положим $n \mapsto 2n-1$ и пусть $2n-1$ параметров аппроксимирующей рациональной функции $\{z_k\}_{k=1}^{2n-1}$ имеют следующий вид:

$$z_k = -z_{n+k-1}, \quad z_k = i\alpha_k, \quad k = 1, 2, \dots, n-1, \quad z_{2n-1} = 0, \quad z_1 = z_2 = \dots = z_p = 0, \quad p = \left[\frac{s}{2} \right], \quad n > p, \quad (8)$$

где $[\cdot]$ обозначает целую часть от числа. Тогда

$$\varepsilon_{2n-1}(\hat{f}_s, x, A) = -i \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} \cos^s \tau \sin \tau \left(\frac{z^3 \omega_{2n-2}(z)}{\xi \omega_{2n-2}(\xi)} + \frac{\xi^3 \omega_{2n-2}(\xi)}{z \omega_{2n-2}(z)} \right) \frac{d\tau}{z^2 - \xi^2},$$

$$\omega_{2n-2}(y) = y^{2p} \prod_{k=p+1}^{n-1} \frac{y^2 + \alpha_k^2}{1 + \alpha_k^2 y^2}, \quad n \in \mathbb{N}.$$

Справедлива следующая

Т е о р е м а 3. *Для приближений сингулярного интеграла (7) рациональным интегральным оператором (2) при выполнении условий (8) имеет место:*

1) *интегральное представление*

$$\varepsilon_{2n-1}(\hat{f}_s, x, A) = \frac{(-1)^n}{2^{s-1}} \sin \frac{\pi s}{2} \int_0^1 \frac{(1-t^2)^s (1+t^2) t^{1-s}}{\sqrt{1+2t^2} \cos 2u + t^4} \cos \Psi_{2n}(x, t, A) \chi_{2n-2}(t) dt, \quad x \in [-1, 1],$$

где

$$\Psi_{2n}(x, t, A) = \arg \frac{\xi^3 \omega_{2n-2}(\xi)}{1 + t^2 \xi^2}, \quad \xi = e^{iu}, \quad x = \cos u, \quad \chi_{2n-2}(t) = t^{2p} \prod_{k=p+1}^{n-1} \frac{t^2 - \alpha_k^2}{1 - \alpha_k^2 t^2};$$

2) *поточечная оценка*

$$|\varepsilon_{2n-1}(\hat{f}_s, x, A)| \leq \frac{|x|}{2^{s-1}} \left| \sin \frac{\pi s}{2} \int_0^1 \frac{(1-t^2)^s (1+t^2)t^{1-s}}{1+2t^2 \cos 2u + t^4} \left[(1+t^2) + 2(1-x^2)(1-t^2)\lambda_{2n}(u) \right] |\chi_{2n-2}(t)| dt, \quad (9)$$

где

$$\lambda_{2n}(u) = \sum_{k=1}^n \frac{1 - \alpha_k^4}{1 + 2\alpha_k^2 \cos 2u + \alpha_k^4}, \quad \alpha_n = 0, \quad x = \cos u;$$

3) *равномерно по $x \in [-1, 1]$ оценка приближений*

$$|\varepsilon_{2n-1}(\hat{f}_s, x, A)| \leq |x| \varepsilon_{2n-1}^*(\hat{f}_s, A), \quad n \in \mathbb{N}, \quad (10)$$

где

$$\varepsilon_{2n-1}^*(\hat{f}_s, A) = \frac{1}{2^{s-1}} \left| \sin \frac{\pi s}{2} \int_0^1 (1-t^2)^{s-2} (1+t^2)t^{1-s} \left[(1+t^2) + (1-t^2)2 \sum_{k=1}^n \frac{1 + \alpha_k^2}{1 - \alpha_k^2} \right] |\chi_{2n-2}(t)| dt. \right.$$

Оценки (9) и (10) являются точными. Равенство достигается при $x = 0$.

Рассмотрим полиномиальный случай. В теореме 3 положим значения параметров $\alpha_k = 0$, $k = 1, 2, \dots, n$. Тогда $\varepsilon_{2n-1}(\hat{f}_s, x, O) = \varepsilon_{2n-1}^{(0)}(\hat{f}_s, x)$ представляют собой приближения сингулярных интегралов (7) частичными суммами полиномиального ряда Фурье–Чебышёва.

С л е д с т в и е 3. Для величины $\varepsilon_{2n-1}^{(0)}(\hat{f}_s, x)$ на отрезке $[-1, 1]$ имеют место:

1) *интегральное представление:*

$$\varepsilon_{2n-1}^{(0)}(\hat{f}_s, x) = \frac{(-1)^n}{2^{s-1}} \sin \frac{\pi s}{2} \int_0^1 (1-t^2)^s (1+t^2)t^{2n-1-s} \frac{T_{2n+1}(x) + t^2 T_{2n-1}(x)}{(1-t^2)^2 + 4t^2 x^2} dt, \quad n > s/2,$$

где $T_n(\cdot)$ – полиномы Чебышёва первого рода соответствующих степеней;

2) *поточечная оценка:*

$$|\varepsilon_{2n-1}^{(0)}(\hat{f}_s, x)| \leq \frac{|x|}{2^{s-1}} \left| \sin \frac{\pi s}{2} \int_0^1 \frac{(1-t^2)^s (1+t^2)t^{2n-1-s}}{(1-t^2)^2 + 4t^2 x^2} [(1+t^2) + 2n(1-t^2)] dt; \quad (11)$$

3) *равномерно по $x \in [-1, 1]$ оценка:*

$$|\varepsilon_{2n-1}^{(0)}(\hat{f}_s, x)| \leq |x| \varepsilon_{2n-1}^{(0)}(\hat{f}_s), \quad n \in \mathbb{N}; \quad (12)$$

где

$$\varepsilon_{2n-1}^{(0)}(\hat{f}_s) = \frac{1}{2^{s-1}} \left| \sin \frac{\pi s}{2} \int_0^1 (1-t^2)^{s-2} (1+t^2)t^{2n-1-s} [(1+t^2) + 2n(1-t^2)] dt; \right.$$

4) *асимптотическая оценка мажоранты:*

$$\varepsilon_{2n-1}^{(0)}(\hat{f}_s) \sim 2 \left| \sin \frac{\pi s}{2} \right| \frac{s\Gamma(s-1)}{(2n)^{s-1}}, \quad s > 1, \quad n > \frac{s}{2}, \quad n \rightarrow \infty.$$

Оценки (11) и (12) являются точными. Равенство достигается при $x = 0$.

3. Наилучшие оценки приближений оператором Фурье–Чебышёва при специальном выборе полюсов аппроксимирующей функции. Рассмотрим случай произвольного фиксированного количества геометрически различных полюсов. Пусть $n > p$, $p = [s/2]$, и q – произвольное натуральное число, $0 < q < n_1$, A_q есть множество $(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_{n_1})$, $n_1 = n - 1 - p$, параметров (см. (8)) таких, что среди них ровно q различных и кратность каждого параметра равна m , $n_1 = mq$. Таким образом, будем вести речь об аппроксимации рациональными функциями с полюсом на бесконечности порядка $2p + 2$ и $2q$ геометрически различными полюсами в расширенной комплексной плоскости кратности m каждый.

Заметим, что приближения непрерывных функций с характерными особенностями рациональными функциями с фиксированным числом геометрически различных полюсов впервые рассматривались в работах К. Н. Лунгу [16; 17].

Отметим, что в рассматриваемом нами случае для каждого значения $n \in \mathbb{N}$ может выбираться соответствующий набор параметров $(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_q)$, т. е. $\alpha_k = \alpha_k(n)$, $k = 1, 2, \dots, q$. При этом будем полагать, что выполняются следующие условия:

$$\lim_{m \rightarrow \infty} (1 - \alpha_k)m = \infty, \quad k = 1, 2, \dots, q, \quad n_1 = mq.$$

Т е о р е м а 4. Для приближений сингулярного интеграла (7) рациональным интегральным оператором (2) с q геометрически различными полюсами существует такой оптимальный набор параметров A_q^* аппроксимирующей функции, что равномерно относительно $x \in [-1, 1]$ справедлива оценка сверху

$$|\varepsilon_{2n-1}(\hat{f}_s, x, A_q^*)| \leq |x| c(q, s) \left(\frac{\ln^{2q-1} n}{n^{2q}} \right)^{s-1}, \quad n > n_0(s), \quad s \in (1, +\infty) \setminus \mathbb{N},$$

где $n_0(s)$ – некоторое натуральное число, не зависящее от n , но зависящее от s ,

$$c(q, s) = 4 \left| \sin \frac{\pi s}{2} \right| s \Gamma(s-1) \left(\frac{q^{2q+1} s^{2q-1} [(q-1)!]^2}{2^{2q-1}} \right)^{s-1}, \quad (13)$$

$\Gamma(\cdot)$ – гамма-функция Эйлера.

Интересно сравнить оценку, полученную в теореме 5, с оценкой (12) приближений сингулярного интеграла (7) частичными суммами полиномиального ряда Фурье–Чебышёва. В то время, как в полиномиальном случае равномерно относительно $x \in [-1, 1]$ обеспечивается скорость убывания приближений порядка $O(|x|/n^{s-1})$, соответствующие рациональные приближения с $2q$ геометрически различными полюсами аппроксимирующей функции в открытой комплексной плоскости обеспечиваются со скоростью $O(|x|(\ln^{2q-1} n / n^{2q})^{s-1})$. Таким образом, рациональные аппроксимации классов сингулярных интегралов (7) являются более выгодными в том смысле, что они имеют более высокие порядки малости в сравнении со своими полиномиальными аналогами.

Пусть A_N – набор параметров α_k , $k = 1, 2, \dots, n_1$, аппроксимирующей функции для каждого фиксированного $n_1 \in \mathbb{N}$, удовлетворяющих следующим условиям:

$$\alpha_k = \sqrt{\frac{1-\beta_k}{1+\beta_k}}, \quad \beta_k = e^{-\frac{ck}{\sqrt{n_1}}}, \quad k = 1, 2, \dots, n_1, \quad n_1 = n-1-p, \quad (14)$$

c – некоторая положительная постоянная, не зависящая от n . Отметим, что некоторые модификации параметров β_k , $k = 1, 2, \dots, n_1$, для решения задач рациональной аппроксимации были введены Д. Ньюменом [18]. Параметры (14) использовались нами ранее [19] при изучении приближений функции $|x|^s$, $s > 0$, рациональным интегральным оператором (1). Представляет интерес найти наилучшую равномерную оценку сверху (10) с параметрами (14) путем оптимального для этой задачи выбора величины s .

Т е о р е м а 5. Существует такой набор параметров A_N^* (см. (14)) аппроксимирующей функции, что для приближений сингулярного интеграла (7) на отрезке $[-1, 1]$ рациональным интегральным оператором (2) справедлива оценка

$$|\varepsilon_{2n-1}(\hat{f}_s, x, A_N^*)| \leq \frac{48|x|\sqrt{s}}{\pi} \left| \sin \frac{\pi s}{2} \right| c_1(s) n e^{-\frac{\pi s-1}{2\sqrt{s}}\sqrt{n}} + O\left(n e^{-\frac{\pi\sqrt{sn}}{2}} \right), \quad n > n_0(s), \quad s \in (1, +\infty) \setminus \mathbb{N},$$

где

$$c_1(s) = \frac{\Gamma\left(1+p-\frac{s}{2}\right)\Gamma\left(\frac{s}{2}\right)}{2\Gamma(1+p)}, \quad p = \left[\frac{s}{2} \right].$$

Из теоремы 5 следует, в частности, что при $s \in (1, 2)$ существует такой набор параметров, что справедлива оценка сверху

$$|\varepsilon_{2n-1}(\hat{f}_s, x, A_N^*)| \leq 24|x|\sqrt{s}ne^{-\frac{\pi s-1}{2\sqrt{s}}\sqrt{n}}, \quad s \in (1, 2), \quad n > n_0(s).$$

4. Приближения сингулярных интегралов образом рационального интегрального оператора Фурье–Чебышёва. Выясним свойства приближений (6) в случае когда $f(t) = |t|^s$, $s \in (1, +\infty) \setminus \mathbb{N}$. Отметим, что интегральное представление (6) по существу содержится в [20] и получено при исследовании приближений сопряженной функции на отрезке $[-1, 1]$ рациональными интегральными операторами Фурье–Чебышёва. Справедлива

Т е о р е м а 6. Для приближений сингулярного интеграла (7) на отрезке $[-1, 1]$ рациональным интегральным оператором (4) имеют место:

1) интегральное представление

$$\hat{\varepsilon}_{2n+1}(|\cdot|^s, x, A) = (-1)^n 2^{3-s} \sqrt{1-x^2} \sin \frac{\pi s}{2} \int_0^1 \frac{(1-t^2)^s t^{1-s} \sin \psi_{2n}(x, t, A)}{\sqrt{1+2t^2 \cos 2u + t^4}} \chi_{2n}(t) dt, \quad x = \cos u,$$

где

$$\psi_{2n}(x, t, A) = \arg \frac{\xi^2 \omega_{2n}(\xi)}{1+t^2 \xi^2}, \quad \omega_{2n}(\xi) = \prod_{k=1}^n \frac{\xi^2 + \alpha_k^2}{1 + \alpha_k^2 \xi^2}, \quad \chi_{2n}(t) = \prod_{k=1}^n \frac{t^2 - \alpha_k^2}{1 - \alpha_k^2 t^2}, \quad \xi = e^{iu};$$

2) поточечная оценка:

$$|\hat{\varepsilon}_{2n+1}(|\cdot|^s, x, A)| \leq \leq 2^{4-s} |x|(1-x^2) \left| \sin \frac{\pi s}{2} \int_0^1 \frac{(1-t^2)^s t^{1-s}}{\sqrt{1+2t^2 \cos 2u + t^4}} \left[\frac{1}{\sqrt{1+2t^2 \cos 2u + t^4}} + \lambda_{2n}(u) \right] |\chi_{2n}(t)| dt \right|, \quad (15)$$

где

$$\lambda_{2n}(u) = \sum_{k=1}^n \frac{1 - \alpha_k^4}{1 + 2\alpha_k^2 \cos 2u + \alpha_k^4};$$

3) равномерная по $x \in [-1, 1]$ оценка

$$|\hat{\varepsilon}_{2n+1}(|\cdot|^s, x, A)| \leq |x|(1-x^2) \hat{\varepsilon}_{2n+1}^*(|\cdot|^s, A), \quad n \in \mathbb{N}, \quad (16)$$

где

$$\hat{\varepsilon}_{2n+1}^*(|\cdot|^s, A) = 2^{4-s} \left| \sin \frac{\pi s}{2} \left[\int_0^1 (1-t^2)^{s-2} t^{1-s} |\chi_{2n}(t)| dt + \sum_{k=1}^n \frac{1 + \alpha_k^2}{1 - \alpha_k^2} \int_0^1 (1-t^2)^{s-1} t^{1-s} |\chi_{2n}(t)| dt \right] \right|.$$

Оценки (15) и (16) являются точными. Равенство достигается при $x = 0$, а также на концах отрезка.

В теореме 6 положим значения параметров $\alpha_k = 0$, $k = 1, 2, \dots, n$. Тогда величины $\hat{\varepsilon}_{2n}(|\cdot|^s, x, O) = \hat{\varepsilon}_{2n}^{(0)}(|\cdot|^s, x)$ и $\hat{\varepsilon}_{2n}(|\cdot|^s, O) = \hat{\varepsilon}_{2n}^{(0)}(|\cdot|^s)$ представляют собой соответственно поточечные и равномерные приближения сингулярных интегралов (7) оператором, являющимся образом частичных сумм полиномиального ряда Фурье–Чебышёва при преобразовании (1).

С л е д с т в и е 4. Для приближений сингулярных интегралов (7) оператором, являющимся образом частичных сумм полиномиального ряда Фурье–Чебышёва при преобразовании (1), имеют место:

1) интегральное представление:

$$\begin{aligned} & \hat{\varepsilon}_{2n+1}^{(0)}(|\cdot|^s, x) = \\ & = \frac{(-1)^n \sqrt{1-x^2}}{2^{s-3}} \sin \frac{\pi s}{2} \int_0^1 (1-t^2)^s t^{2n+1-s} \frac{t^2 \sin 2nu + \sin(2n+2)u}{1+2t^2 \cos 2u + t^4} dt, \quad x = \cos u, \quad s \in (1, +\infty) \setminus \mathbb{N}; \end{aligned}$$

2) поточечная оценка:

$$|\hat{\varepsilon}_{2n+1}^{(0)}(|\cdot|^s, x)| \leq \frac{|x|(1-x^2)}{2^{s-4}} \left| \sin \frac{\pi s}{2} \left[\int_0^1 \frac{(1-t^2)^s t^{2n+1-s}}{1+2t^2 \cos 2u + t^4} dt + n \int_0^1 \frac{(1-t^2)^s t^{2n+1-s}}{\sqrt{1+2t^2 \cos 2u + t^4}} dt \right] \right|;$$

3) равномерно по $x \in [-1, 1]$ оценка:

$$|\hat{\varepsilon}_{2n+1}^{(0)}(|\cdot|^s, x)| \leq |x| (1-x^2) \hat{\varepsilon}_{2n+1}^{(0)}(|\cdot|^s), \quad n \in \mathbb{N},$$

где

$$\hat{\varepsilon}_{2n+1}^{(0)}(|\cdot|^s) = \frac{1}{2^{s-4}} \left| \sin \frac{\pi s}{2} \left[\int_0^1 (1-t^2)^{s-2} t^{2n+1-s} dt + n \int_0^1 (1-t^2)^{s-1} t^{2n+1-s} dt \right] \right|;$$

4) асимптотическая оценка мажоранты:

$$\hat{\varepsilon}_{2n+1}^{(0)}(|\cdot|^s) \sim 4 \left| \sin \frac{\pi s}{2} \right| \frac{s \Gamma(s-1)}{(2n)^{s-1}}, \quad s > 1, \quad n \rightarrow \infty.$$

Оценки являются точными. Равенство достигается при $x = 0$, и на концах отрезка.

5. Наилучшие оценки приближений сингулярных интегралов образом рационального интегрального оператора Фурье–Чебышёва при специальном выборе полюсов. Установим наилучшую мажоранту в оценке (16) в случае ограничений на количество геометрически различных полюсов аппроксимирующей функции. Отметим, что в обозначениях пункта 3 настоящей работы, аппроксимирующая рациональная функция будет иметь полюс на бесконечности порядка $2p$ и $2q$ геометрически различных полюсов в расширенной комплексной плоскости кратности m каждый.

Т е о р е м а 7. Для приближений сингулярного интеграла (7) рациональным интегральным оператором (4) существует такой набор параметров A_q^* , что равномерно по $x \in [-1, 1]$ справедлива оценка сверху

$$|\hat{\varepsilon}_{2n+1}(|\cdot|^s, x, A_q^*)| \leq 2|x|(1-x^2)c(q, s) \left(\frac{\ln^{2q-1} n}{n^{2q}} \right)^{s-1}, \quad n > n_0(s), \quad s \in (1, +\infty) \setminus \mathbb{N},$$

где $c(q, s)$ из (13), $n_0(s)$ – некоторое натуральное число, не зависящее от n , но зависящее от s , $\Gamma(\cdot)$ – гамма-функция Эйлера.

Учитывая результаты следствия 4, из теоремы 7 делаем вывод, что классы сингулярных интегралов вида (7) отражают особенности рациональной аппроксимации интегральными операторами (4) с ограничениями на количество геометрически различных полюсов, осуществляя приближения в некоторой степени выше соответствующих полиномиальных аналогов.

Пусть A_N – набор параметров α_k , $k = 1, 2, \dots, n_1$, $n_1 = n - p$, для каждого фиксированного $n \in \mathbb{N}$, имеющих вид (14). Найдем наилучшую равномерную оценку приближений (16) в этом случае.

Т е о р е м а 8. Существует рациональный интегральный оператор (4), определяемый набором параметров (14), что для приближений сингулярного интеграла (7) на отрезке $[-1, 1]$ справедлива оценка сверху

$$|\hat{\varepsilon}_{2n+1}(|\cdot|^s, x, A_N^*)| \leq \frac{96|x|(1-x^2)\sqrt{s}}{\pi} \left| \sin \frac{\pi s}{2} \right| c_1(s) n e^{-\frac{\pi s-1}{2\sqrt{s}}\sqrt{n}}, \quad n > n_0(s), \quad s \in (1, +\infty) \setminus \mathbb{N},$$

где $c_1(s)$ определена в теореме 5.

Из теоремы 8 следует, в частности, что при $s \in (1, 2)$ существует такой набор параметров, что справедлива оценка сверху

$$|\hat{\varepsilon}_{2n+1}(|\cdot|^s, x, A_N^*)| \leq 48|x|(1-x^2)\sqrt{s} n e^{-\frac{\pi s-1}{2\sqrt{s}}\sqrt{n}}, \quad n > n_0(s), \quad s \in (1, 2).$$

З а м е ч а н и е 1. Если отказаться от требования точности оценок, то порядок стремления к нулю наилучших мажорант равномерных приближений может быть увеличен. Например, в случае приближений рациональным интегральным оператором (2) специальным выбором параметров в сравнении с результатами теоремы 4 и теоремы 5 возможно добиться скорости соответственно

$$|\varepsilon_{2n-1}(\hat{f}_s, x, A_q^{**})| \leq c_2(q, s) \left(\frac{\ln^{2q-1} n}{n^{2q}} \right)^s, \quad n > n_0(s), \quad s \in (0, +\infty) \setminus \mathbb{N},$$

и

$$|\varepsilon_{2n-1}(\hat{f}_s, x, A_N^{**})| \leq c_3(s) \sqrt{n} e^{-\frac{\pi}{2}\sqrt{ns}}, \quad n > n_0(s), \quad s \in (0, +\infty) \setminus \mathbb{N},$$

где A_q^{**} и A_N^{**} – соответствующие оценкам оптимальные наборы параметров, величины $c_2(q, s)$ и $c_3(s)$ зависят только от параметров, указанных в скобках.

З а м е ч а н и е 2. Теоремы, в которых были установлены оценки равномерных приближений доказаны конструктивным образом. Полюсы аппроксимирующих рациональных функций в каждом отдельном случае могут быть выписаны в явном виде.

З а м е ч а н и е 3. Интересно сравнить константы в оценках равномерных приближений для двух исследуемых методов, полученных соответственно в теоремах 4 и 7, а также 5 и 8. Нетрудно убедиться, что они отличаются на множитель $2(1-x^2)$.

Список использованных источников

1. Гахов, Ф. Д. Краевые задачи / Ф. Д. Гахов. – М., 1958. – 543 с.
2. Мусхелишвили, Н. И. Сингулярные интегральные уравнения. 3-е изд. / Н. И. Мусхелишвили. – М., 1968. – 513 с.
3. Erdogan, F. On the numerical solution of singular integral equations / F. Erdogan, G. D. Gupta // Quarterly of Applied Mathematics. – 1972. – Vol. 29, N 4. – P. 525–534. <https://doi.org/10.1090/qam/408277>
4. Elliott, D. On the convergence of a quadrature rule for evaluating certain Cauchy principal value integrals / D. Elliott, D. Paget // Numerische Mathematik. – 1974. – Vol. 23, N 4. – P. 311–319. <https://doi.org/10.1007/bf01438258>
5. Шешко, М. А. О сходимости квадратурных процессов для сингулярного интеграла / М. А. Шешко // Изв. высших учебных заведений. Математика. – 1976. – № 12. – С. 108–118.
6. Саакян, А. В. Квадратурные формулы типа Гаусса для сингулярных интегралов / А. В. Саакян // Проблемы механики тонких деформируемых тел: сб., посвящ. 80-летию акад. С. А. Амбарцумяна. – Ереван, 2002. – С. 259–265.
7. Хубежты, Ш. С. Квадратурные формулы для сингулярных интегралов с ядром Коши / Ш. С. Хубежты // Владикавказский мат. журн. – 2008. – Т. 10, № 4. – С. 61–75.
8. Хубежты, Ш. С. Квадратурные формулы для сингулярных интегралов, имеющих почти гауссовскую степень точности / Ш. С. Хубежты, А. О. Цуцаев // Изв. вузов. Северо-Кавказский рег. Естеств. науки. – 2015. – № 2. – С. 53–57.
9. Русак, В. Н. Равномерная рациональная аппроксимация сингулярных интегралов / В. Н. Русак // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. фіз.-мат. навук. – 1993. – № 2. – С. 22–26.
10. Бокша, А. Н. Приближение сингулярных интегралов рациональными функциями в равномерной метрике / А. Н. Бокша // Вестн. Бел. гос. ун-та. Сер. 1: Физика. Математика. Информатика. – 1997. – № 3. – С. 68–71.
11. Русак, В. Н. Рациональная аппроксимация сингулярных интегралов с дифференцируемой плотностью / В. Н. Русак, А. Х. Уазис // Вес. БДПУ. Сер. 3. Фізика. Матэматыка. Інфарматыка. Біялогія. Геаграфія. – 2009. – № 1(59). – С. 8–11.
12. Моторный, В. П. Приближение некоторых классов сингулярных интегралов алгебраическими многочленами / В. П. Моторный // Укр. мат. журн. – 2001. – Т. 53, № 3. – С. 331–345.
13. Ровба, Е. А. Об одном прямом методе в рациональной аппроксимации / Е. А. Ровба // Докл. АН БССР. – 1979. – Т. 23, № 11. – С. 968–971.
14. Поцейко, П. Г. Об одном рациональном интегральном операторе типа Фурье–Чебышёва и аппроксимации функций Маркова / П. Г. Поцейко, Е. А. Ровба, К. А. Смотрицкий // Журн. Белорусского гос. ун-та. Математика. Информатика. – 2020. – № 2. – С. 6–27 (на англ. яз.). <https://doi.org/10.33581/2520-6508-2020-2-6-27>.
15. Поцейко, П. Г. Приближения на классах интегралов Пуассона рациональными интегральными операторами Фурье–Чебышёва / П. Г. Поцейко, Е. А. Ровба // Сибир. мат. журн. – 2021. – Т. 62, № 2. – С. 362–386.
16. Лунгу, К. Н. О наилучших приближениях рациональными функциями с фиксированным числом полюсов / К. Н. Лунгу // Математический сб. – 1971. – Т. 86 (128), № 2 (10). – С. 314–324.
17. Лунгу, К. Н. О наилучших приближениях рациональными функциями с фиксированным числом полюсов / К. Н. Лунгу // Сибир. мат. журн. – 1984. – Т. 15, № 2. – С. 151–160.
18. Newman, D. I. Rational approximation to $|x|$ / D. I. Newman // Michigan Mathematical Journal. – 1964. – Vol. 11, N 1. – P. 11–14. <https://doi.org/10.1307/mmj/1028999029>
19. Поцейко, П. Г. Об оценках равномерных приближений рациональными интегральными операторами Фурье–Чебышёва при определенном выборе полюсов / П. Г. Поцейко, Е. А. Ровба // Математические заметки. – 2023. – Т. 113, вып. 6. – С. 876–894. <https://doi.org/10.4213/mzml3621>
20. Поцейко, П. Г. Сопряженный рациональный оператор Фурье–Чебышёва и его аппроксимационные свойства / П. Г. Поцейко, Е. А. Ровба // Изв. вузов. Математика. – 2022. – № 3. – С. 44–60.

References

1. Gakhov F. D. *Boundary problems*. Moscow, 1958. 543 p. (in Russian).
2. Muskhelishvili N. I. *Singular integral equations, 3d ed.* Moscow, 1968. 513 p. (in Russian).
3. Erdogan F., Gupta G. D. On the numerical solution of singular integral equations. *Quarterly of Applied Mathematics*, 1972, vol. 29, no. 4, pp. 525–534. <https://doi.org/10.1090/qam/408277>
4. Elliott D., Paget D. F. On the convergence of a quadrature rule for evaluating certain Cauchy principal value integrals. *Numerische Mathematik*, 1974, vol. 23, no. 4, pp. 311–319. <https://doi.org/10.1007/bf01438258>
5. Sheshko M. A. On the convergence of quadrature processes for a singular integral. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Matematika = Russian Mathematics*, 1976, vol. 12, pp. 108–118 (in Russian).
6. Saakyan A. V. Gauss-type quadrature formulas for singular integrals. *Problemy mekhaniki tonkikh deformiruemyykh tel: sbornik, posvyashchennyi 80-letiyu akademika S. A. Ambartsumyana* [Problems of mechanics of thin deformable bodies: collection dedicated to the 80th anniversary of Academician S. A. Ambartsumyan]. Erevan, 2002, pp. 259–265 (in Russian).
7. Khubezhty Sh. S. Quadrature formulas for singular integrals with Cauchy kernel. *Vladikavkazskii matematicheskii zhurnal = Vladikavkaz Mathematical Journal*, 2008, vol. 10, no. 4, pp. 61–75 (in Russian).
8. Khubezhty Sh. S., Tsutsaev A. O. Quadrature formulas for singular integrals with nearly Gaussian degree of accuracy. *Izvestiya vuzov. Severo-Kavkazskii region. Estestvennye nauki = Bulletin of Higher Education Institutes North Caucasus Region. Natural Sciences*, 2015, no. 2, pp. 53–57 (in Russian).
9. Rusak V. N. Uniform rational approximation of singular integrals. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-matematychnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physics and Mathematics series*, 1993, no. 2, pp. 22–26 (in Russian).
10. Boksha A. N. Approximation of singular integrals by rational functions in the uniform metric. *Vestnik Belorusskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya 1: Fizika, Matematika, Informatika* [Bulletin of the Belarusian State University. Series 1: Physics, Mathematics, Computer Science], 1997, no. 3, pp. 68–71 (in Russian).
11. Rusak V. N., Uazis A. Kh. Rational approximation of singular integrals with differentiable density. *Vestsi BDPU. Seryya 3. Fizika. Matematyka. Infarmatyka. Biyalogiya. Geagrafiya* [Bulletin of BSPU. Series 3. Physics. Mathematics. Informatics. Biology. Geography], 2009, no. 1(59), pp. 8–11 (in Russian).
12. Motornyi V. P. Approximation of Certain Classes of Singular Integrals by Algebraic Polynomials. *Ukrainian Mathematical Journal*, 2001, vol. 53, pp. 377–394. <https://doi.org/10.1023/a:1012388120569>
13. Rovba E. A. On one direct method in rational approximation. *Doklady AN BSSR*, 1979, vol. 23, no. 11, pp. 968–971 (in Russian).
14. Patseika P. G., Rouba Y. A., Smatrytski K. A. On one rational integral operator of Fourier–Chebyshev type and approximation of Markov functions. *Journal of the Belarusian State University. Mathematics and Informatics*, 2020, no. 2, pp. 6–27. <https://doi.org/10.33581/2520-6508-2020-2-6-27>
15. Potseiko P. G., Rovba E. A. Approximations on classes of poisson integrals by Fourier–Chebyshev rational integral operators. *Siberian Mathematical Journal*, 2021, vol. 62, no. 2, pp. 292–312. <https://doi.org/10.1134/s0037446621020099>
16. Lungu K. N. On the best approximations of possible functions with a fixed numerical pole. *Mathematics of the USSR-Sbornik*, 1971, vol. 86, no. 2, pp. 314–324. <https://doi.org/10.1070/sm1971v015n02abeh001547>
17. Lungu K. N. Best approximations by rational functions with a fixed number of poles. *Siberian Mathematical Journal*, 1984, vol. 25, pp. 289–296. <https://doi.org/10.1007/bf00971467>
18. Newman D. I. Rational approximation to $|x|$. *Michigan Mathematical Journal*, 1964, vol. 11, no. 1, pp. 11–14. <https://doi.org/10.1307/mmj/1028999029>
19. Potseiko P. G., Rovba Y. A. On Estimates of Uniform Approximations by Rational Fourier–Chebyshev Integral Operators for a Certain Choice of Poles. *Mathematical Notes*, 2023, vol. 113, pp. 815–830. <https://doi.org/10.1134/s0001434623050231>
20. Potseiko P. G., Rovba Ye. A. Conjugate Rational Fourier–Chebyshev Operator and its Approximation Properties. *Russian Mathematics*, 2022, vol. 66, pp. 35–49. <https://doi.org/10.3103/s1066369x22030094>

Информация об авторах

Поцейко Павел Геннадьевич – канд. физ.-мат. наук, доцент. Гродненский государственный университет им. Янки Купалы (ул. Ожешко, 22, 230023, Гродно, Республика Беларусь). E-mail: pahamatby@gmail.com. ORCID: 0000-0001-7835-0500.

Ровба Евгений Алексеевич – д-р физ.-мат. наук, профессор, заведующий кафедрой. Гродненский государственный университет им. Янки Купалы (ул. Ожешко, 22, 230023, Гродно, Республика Беларусь). E-mail: rovba.ea@gmail.com. ORCID: 0000-0002-1265-1965.

Information about the authors

Patseika Pavel G. – Ph. D. (Physics and Mathematics), Associate Professor. Yanka Kupala State University of Grodno (22, Ozheshko Str., 230023, Grodno, Republic of Belarus). E-mail: pahamatby@gmail.com. ORCID: 0000-0001-7835-0500.

Rovba Yevgeniy A. – D. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, Head of the Department. Yanka Kupala State University of Grodno (22, Ozheshko Str., 230023, Grodno, Republic of Belarus). E-mail: rovba.ea@gmail.com. ORCID: 0000-0002-1265-1965.

ISSN 1561-8323 (Print)
ISSN 2524-2431 (Online)

ИНФОРМАТИКА
INFORMATICS

УДК 004
<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-2-105-111>

Поступило в редакцию 06.02.2024
Received 06.02.2024

Б. А. Залесский, В. А. Иванюкович

*Объединенный институт проблем информатики Национальной академии наук Беларуси,
Минск, Республика Беларусь*

**АЛГОРИТМ СОПРОВОЖДЕНИЯ ОБЪЕКТА,
НАБЛЮДАЕМОГО ВИДЕОКАМЕРОЙ**

(Представлено членом-корреспондентом А. В. Тузиковым)

Аннотация. Разработан алгоритм отслеживания объекта, наблюдаемого на кадрах видеопотока. Особенность алгоритма заключается в автоматическом обнаружении и захвате объекта одного из заранее заданных типов, его дальнейшем надежном сопровождении, быстром повторном захвате сопровождаемого объекта в случае срыва сопровождения, захвате другого объекта нужного типа при исчезновении сопровождаемого объекта. Обнаружение объекта интереса на кадрах видео осуществляется с помощью нейронной сети-детектора, а сопровождение – разработанным алгоритмом.

Ключевые слова: видеопоток, обнаружение объекта, отслеживание объекта, нейронная сеть-детектор, трекер

Для цитирования. Залесский, Б. А. Алгоритм сопровождения объекта, наблюдаемого видеокамерой / Б. А. Залесский, В. А. Иванюкович // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2024. – Т. 68, № 2. – С. 105–111. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-2-105-111>

Boris A. Zalesky, Vladimir A. Ivanyukovich

*United Institute of Informatics Problems of the National Academy of Sciences of Belarus,
Minsk, Republic of Belarus*

ALGORITHM FOR TRACKING AN OBJECT OBSERVED BY A VIDEO CAMERA

(Communicated by Corresponding Member Aleksandr V. Tuzikov)

Abstract. An algorithm for tracking an object observed on video frames is presented. The specific feature of the constructed algorithm is the automatic detection and capture of an object of one of predetermined types, its further reliable tracking, the rapid re-capture of the tracked object in the case of a failure of tracking, the capture of another object of desired type if the tracked object disappears. An object of interest on video frames is detected using a neural network detector, whereas tracking is performed by the developed algorithm.

Keywords: video, object detection, object tracking, neural network detector, tracker

For citation. Zalesky B. A., Ivanyukovich V. A. Algorithm for tracking an object observed by a video camera. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2024, vol. 68, no. 2, pp. 105–111 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-2-105-111>

Введение. Задачи сопровождения объектов, наблюдаемых на кадрах видеопотока, в настоящее время являются одними из важнейших задач компьютерного зрения. Об этом, в частности, свидетельствует большое число научных работ, опубликованных по данной тематике в последние годы [1–3], появившиеся многочисленные программные реализации разработанных новых алгоритмов отслеживания [4; 5], в том числе в широко известной библиотеке программ Torch-

vision¹, а также примеры их применения для решения практических задач. Новые результаты позволили существенно повысить надежность и точность решения задачи. Часть из них успешно применяется на практике, например, для контроля безопасности и недопустимой активности, контроля движения транспорта, навигации роботов и автономного транспорта, медицинской диагностики, анализа спортивных игр и т. д.

Рассматривается задача сопровождения объекта одного из заранее заданных типов, наблюдаемого на кадрах видеопотока, в следующей формулировке: требуется в автоматическом режиме обнаружить на кадре объект одного из заранее заданных типов, захватить и сопровождать его до момента исчезновения. В случае срыва сопровождения выполнить повторное обнаружение и захват сопровождаемого ранее или другого объекта этого же или другого заданного заранее типа.

Данная задача не является новой в компьютерном зрении. Многие алгоритмы, предназначенные для ее решения, например, одни из лучших на данный момент трекеров нескольких объектов (multi object trackers) DeepSort и ByteTrack могут быть разделены на два блока. Один из блоков обеспечивает автоматическое обнаружение объектов одного из наперед заданных типов, а второй – обеспечивает сопровождение обнаруженных объектов. В первом блоке для обнаружения объектов интереса в основном используются нейронные сети-детекторы. Во втором блоке выполняется сопровождение объекта на основе анализа его признаков и траектории движения на кадрах.

Предлагаемый алгоритм также состоит из упомянутых блоков. В первом блоке используется нейронная сеть-детектор для обнаружения объекта интереса, а во втором выполняется его сопровождение. Новизна алгоритма заключается в более сложном взаимодействии блоков обнаружения и слежения, а также в непосредственной реализации блока слежения, основанной на анализе оптического потока.

Реализация алгоритма в виде двух блоков позволяет адаптировать его для разных вычислителей, начиная от миниатюрных, имеющих ARM-архитектуру и небольшой нейросетевой процессор, заканчивая более мощными, в том числе современными персональными компьютерами, вычислительных мощностей которых вполне достаточно для выполнения разработанного алгоритма в режиме реального времени.

Для автоматического обнаружения объектов могут использоваться разные детекторы, выполняющиеся на вычислителе в режиме реального времени, однако очевидно, что более точные и надежные из них обеспечат большую точность и надежность сопровождения, поэтому в построенном алгоритме для обнаружения объектов использовались модели nano, small, medium, large и extralarge лучшего на момент написания статьи нейросетевого детектора YOLOv8². Более сложные модели лучше обнаруживают объекты, но медленнее вычисляются, поэтому выбралась наиболее сложная модель, подходящая по времени выполнения для используемых CPU и GPU. На персональном компьютере PC i7-6700 CPU 3.40GHz с видеокартой Nvidia RTX 3060 использовалась модель YOLOv8 large.

С целью тестирования разработанный алгоритм применялся для решения актуальной задачи автоматического обнаружения и сопровождения находящихся в воздухе коптеров, наблюдаемых видеокамерой с земной поверхности. Для этого было сформировано и размечено четыре набора данных.

Для обучения нейронной сети YOLOv8 использовался первый набор данных, состоящий изначально из 1502 изображений. Этот набор был аугментирован с использованием масштабирования и поворотов. Полученные после аугментации 22237 изображений были разбиты случайным образом на тренировочную, валидационную и тестовую выборки. Тренировочная и валидационная выборки использовались для обучения модели YOLOv8 large. Тестовая выборка использовалась для оценки характеристик обученной модели.

¹ PyTorch [Electronic resource]. – Mode of access: <https://pytorch.org/vision/stable/index.html>. – Date of access: 05.01.2024.

² Документация Ultralytics YOLOv8 [Electronic resource]. – Mode of access: <https://docs.ultralytics.com/ru/>. – Date of access: 05.01.2024.

Оставшиеся три набора данных использовались для тестирования и оценки разработанного алгоритма.

Алгоритм сопровождения объекта можно представить в виде двух блоков. Первый блок выполняет автоматическое обнаружение объектов заданного типа. Второй – обеспечивает сопровождение одного из обнаруженных объектов. Особенность алгоритма заключается во взаимодействии блоков обнаружения и сопровождения. В начале выполнения алгоритма осуществляется обнаружение объекта интереса на кадрах выбранным детектором (в нашем случае нейронной сетью YOLOv8) до тех пор, пока объект не будет обнаружен. Сразу после обнаружения объекта осуществляется его захват и запускается блок сопровождения захваченного объекта с помощью оптического потока на заранее заданном количестве последовательных кадров (при реальном применении алгоритма количество кадров изменялось от 0 до 10. Если произошел срыв сопровождения, алгоритм перезапускается с его начала). После этого вновь запускается детектор и выполняется проверка наличия прямоугольной области одного из обнаруженных объектов заданного типа вблизи прямоугольной области вероятного нахождения сопровождаемого объекта. Если упомянутые области пересекаются, опять запускается сопровождение объекта оптическим потоком. В противном случае продолжается сопровождение объекта оптическим потоком на небольшом количестве кадров. При этом на каждом кадре запускается детектор объектов и проверяется пересечение прямоугольной области, ограничивающей сопровождаемый оптическим потоком объект, с прямоугольной областью, ограничивающей объект заданного типа, найденный детектором. Если на одном из кадров произошло пересечение упомянутых областей, выполняется блок сопровождения оптическим потоком без использования детектора, иначе алгоритм запускается с самого начала.

Напомним о том, что обнаружение объектов в алгоритме может выполняться с помощью произвольных детекторов, однако в нашем случае при разработке, тестировании и реальном применении использовались различные модели нового нейросетевого детектора объектов YOLOv8.

В алгоритме используется поиск объекта по областям кадров. Части этих областей, выходящие за пределы кадра, не учитываются при поиске, об этом не будет упоминаться в описании алгоритма. Введем следующие обозначения: t – номер текущего кадра; I_t – текущий кадр; B – прямоугольник, ограничивающий найденный объект (bounding box); I_{search} – изображение области поиска объекта с помощью YOLO; H – массив, содержащий последние последовательные успешно найденные ограничивающие прямоугольники B сопровождаемого объекта в хронологическом порядке (элемент массива с индексом 0 – самый старый); d – максимально допустимая длина массива H (размерность $\dim(H) \leq d$); q – периодичность обнаружения объекта детектором YOLO, измеренная в кадрах; m_{LK} – счетчик числа успешных предсказаний положения объекта оптическим потоком Лукаса–Канаде после последнего успешного обнаружения, выполненного YOLO ($m_{\text{LK}} \leq q$); m_{nodet} – счетчик числа кадров после неудачного обнаружения объекта детектором, на которых положение объекта предсказывается оптическим потоком; b – максимально допустимое значение переменной m_{nodet} ; B_{prev} – прямоугольник B , ограничивающий объект, полученный на предыдущем кадре (если он был получен). До нахождения ограничивающего прямоугольника B на текущем кадре B_{prev} является последним элементом массива H (если массив не пустой); B_{search} – прямоугольник, задающий область поиска, которая используется для обнаружения объекта в случае его потери; S – история величин сдвигов объекта между кадрами, заданная массивом, содержащим расстояния между центрами последовательных найденных прямоугольников B , ограничивающих сопровождаемый объект, из массива H ; P_0 – массив координат характерных точек p_0 на предыдущем кадре, используемых для вычисления оптического потока на кадре; P_1 – массив точек p_0 на текущем кадре, найденных оптическим потоком, которые являются образами точек p_0 ; Δ_{max} – максимально допустимое расстояние между центрами двух последовательных прямоугольников B , ограничивающих сопровождаемый объект, при отслеживании объекта. Также максимально допустимая величина сдвига оптического потока в точках p_0 .

Далее приведено пошаговое описание построенного алгоритма отслеживания объекта. Фигурные скобки используются в пошаговом описании после условий для выделения всех действий, которые должны быть выполнены только в случае, когда эти условия выполняются.

Шаг 1. Задать начальные значения $t = 0$, $m_{LK} = 0$, $B_{prev} = \emptyset$, $H = \emptyset$, $S = \emptyset$.

Шаг 2. Читать текущий кадр I_t . Задать область детекции $I_{search} = I_t$.

Шаг 3. Если $I_t = \emptyset$, STOP.

Шаг 4. Если отслеживаемая траектория отсутствует ($H = \emptyset$), перейти на шаг 8.

Шаг 5. Если счетчик m_{LK} меньше q , перейти на шаг 18.

Шаг 6. Если счетчик m_{nodet} больше 0, {на текущем кадре I_t выделить прямоугольную область, границы которой были определены на шаге 17 для предыдущего кадра в виде B_{search} и присвоить I_{search} . Перейти на шаг 8}.

Шаг 7. Если площадь B_{prev} меньше 5000, на текущем кадре I_t выделить прямоугольную область поиска с центром, совпадающим с центром B_{prev} и сторонами, превышающими на 200 пикселей стороны B_{prev} . Присвоить выделенную область I_{search} .

Шаг 8. Положить $m_{LK} = 0$. Выполнить обнаружение объектов на области I_{search} . Выбрать ограничивающие прямоугольники, найденные Yolo, с уровнем доверия $\text{conf} \geq 0.1$.

Шаг 9. Если количество ограничивающих прямоугольников, найденных на шаге 8 равно 0, перейти на шаг 14.

Шаг 10. Если в настоящее время объект не отслеживается, т. е. $\dim(H) = 0$, {занести в массив H один из найденных ограничивающих прямоугольников B с наибольшим уровнем доверия conf . Присвоить $m_{nodet} = 0$. Перейти на шаг 2}.

Шаг 11. Среди найденных ограничивающих прямоугольников B выбрать один, удовлетворяющий условию

$$B' = \arg \max_B (IoU(B, B_{prev})).$$

Шаг 12. Если $IoU(B', B_{prev}) = 0$, перейти на шаг 15.

Шаг 13. Добавить B' в массив H , а в историю величин сдвигов S добавить сдвиг между найденным B' и B_{prev} . Присвоить $m_{nodet} = 0$. Перейти на шаг 25.

Шаг 14. Если объект не сопровождается, т. е. $H = \emptyset$, {присвоить $t := t + 1$, перейти на шаг 2}.

Шаг 15. Если $m_{nodet} = b$, {удалить массивы H и S , присвоить $t := t + 1$, перейти на шаг 2}.

Шаг 16. Если счетчик $m_{nodet} = 0$, задать прямоугольную область поиска $B_{search} = B_{prev}$.

Шаг 17. Увеличить длины сторон прямоугольника B_{search} на 100 пикселей в каждую сторону. Положить $m_{nodet} := m_{nodet} + 1$, счетчик $m_{LK} := q - 1$.

Шаг 18. Присвоить $m_{LK} := m_{LK} + 1$. Задать $\Delta_{max} = 0.5 \text{diag}(B_{prev})$. Найти множество P_0 характерных точек p_0 в области предыдущего кадра, ограниченной прямоугольником B_{prev} , для вычисления оптического потока Лукаса–Канаде.

Шаг 19. Если размерность массива P_0 меньше 4, {удалить массивы H и S , увеличить значение счетчика кадров $t := t + 1$, перейти на шаг 2}.

Шаг 20. Найти оптический поток в точках p_0 между предыдущим и текущим кадрами. Удалить из P_0 и P_1 те пары точек, сдвиг оптического потока в которых превышает Δ_{max} .

Шаг 21. Если число оставшихся пар соответствующих точек p_0 и p_1 меньше 4, {удалить массивы H и S , увеличить значение счетчика кадров, положив $t := t + 1$, перейти на шаг 2}.

Шаг 22. Вычислить проективное преобразование на основе найденных оптическим потоком пар соответствующих точек p_0 и p_1 . Найти вектор сдвига Δ центра прямоугольника B_{prev} с помощью вычисленного проективного преобразования.

Шаг 23. Если величина вектора сдвига Δ больше Δ_{max} и среднего значения элементов массива S (если он не пустой), {удалить массивы H и S , увеличить значение счетчика кадров, положив $t := t + 1$, перейти на шаг 2}.

Шаг 24. Сдвинуть B_{prev} на полученный сдвиг Δ и добавить координаты сдвинутого прямоугольника в конец массива H . Добавить величину сдвига Δ в конец массива S .

Шаг 25. Если размер H превышает допустимое значение d , {удалить первые элементы массивов истории ограничивающих прямоугольников H и истории сдвигов S }. Перейти на шаг 2.

Ниже на рис. 1 приведена подробная блок-схема алгоритма.

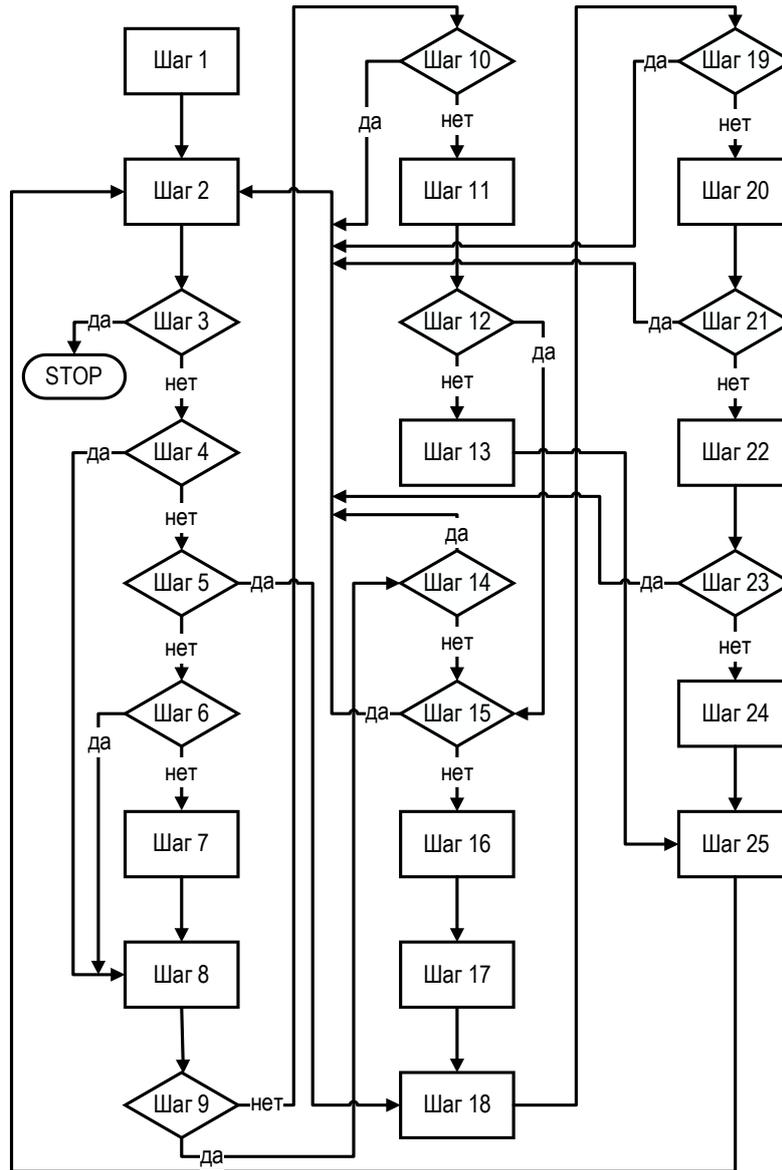


Рис. 1. Блок-схема алгоритма

Fig. 1. Algorithm flowchart

Результаты и их обсуждение. Для исследования характеристик алгоритма (тестирования) использовались три набора данных, созданных и размеченных авторами статьи (так как в открытом доступе отсутствуют наборы данных объектов данного типа). Два из них содержат 1264 и 5861 кадр с коптерами, находящимися в небе, снятых видеокамерой с земной поверхности. Кадры видео представляют собой RGB-изображения размером 1920×1080 пикселей.

На кадрах первого, меньшего, набора данных присутствуют два квадрокоптера. Оба они обнаруживаются детектором. Один из них автоматически захватывается построенным алгоритмом и надежно сопровождается вне зависимости от того, где находится второй квадрокоптер. На кадрах второго, большего, набора данных присутствует один квадрокоптер. Размер квадрокоптера на всех кадрах превосходит 117 пикселей (рис. 2).

Ниже в таблице приведены результаты тестирования. Напомним, что параметр q задает периодичность использования детектора, параметр d – длину массива истории сопровождения на предыдущих кадрах, а b – количество кадров, на которых объект сопровождается оптическим потоком после его пропуска детектором.



Рис. 2. Пример работы алгоритма

Fig. 2. Example of the algorithm

Результаты на первом и втором тестовых наборах видео

Results on the first and second test sets of videos

Видео Video	Кол-во кадров Number of frames	IoU (Average)	Precision (%)	Recall (%)
Два квадрокоптера	1264	0,7415	100	100
Один квадрокоптер	5861	0,5728	99,67	99,67
Объединенное	7125	0,6027	99,76	99,76

Характеристика IoU (Intersection over Union) определяется двумя прямоугольниками, ограничивающими сопровождаемый объект, один из которых, R_1 , найден вручную экспертом (так называемый ground truth прямоугольник), а второй, R_2 , вычислен алгоритмом. Она задается равенством $IoU = |R_1 \cap R_2| / |R_1 \cup R_2|$. Среднее IoU вычисляется по всем кадрам. Значение параметра Δ равно средней длине вектора разности центров прямоугольников R_1 и R_2 .

Результаты, приведенные в таблице, получены при $q = 3$, $d = 5$, $b = 5$.

Алгоритм также был протестирован на третьем наборе данных, составленном из 21-го короткого видео с различными коптерами (не только квадрокоптерами), состоящего из 7489 кадров. На этом наборе данных были получены следующие средние значения характеристик: $IoU = 0,7471$, Precision = 100 % (т. е. коптеры были обнаружены и локализованы корректно на всех кадрах), Recall = 100 %. Относительная погрешность δ оценки центра c_1 ground truth ограничивающего прямоугольника R_1 определялась по формуле $\delta = \|c_1 - c_2\| / \text{diam}(R_1)$, в которой c_2 – центр найденного алгоритмом ограничивающего объект прямоугольника R_2 . Относительная погрешность определения центра $\delta = 0,09465$.

Заключение. В работе представлен алгоритм сопровождения объекта, наблюдаемого на кадрах видео. Построенный алгоритм позволяет автоматически обнаружить и захватить объект одного из заранее заданных типов, наблюдаемых на видео. Для обнаружения и захвата объекта может использоваться подходящий детектор объектов. В представленном алгоритме для этого использовался нейросетевой детектор объектов YOLOv8, хотя допустимо использование и других детекторов. Дальнейшее сопровождение объекта выполняется предложенным алгоритмом сопровождения.

Тестирование построенного алгоритма показало возможность его применения для уверенного автоматического обнаружения объектов (размера, превосходящего 117 пикселей на изображениях размером 1920×1080 пикселей) одного из заранее заданных типов и надежного сопровождения одного из обнаруженных объектов с повторным захватом в случае его потери, перекрытия или временного отсутствия на кадрах видео.

В дальнейшем предполагается усовершенствовать алгоритм для реализации сопровождения объектов меньших размеров.

Благодарности. Авторы благодарят Д. В. Морозова и А. Ю. Сивенкова за любезно предоставленные видео с квадрокоптером, которые были использованы для обучения и тестирования алгоритма.

Acknowledgments. The authors thank D. V. Morozov and A. Yu. Sivenkov for kindly providing videos with a quadcopter, which were used for training and testing the algorithm.

Список использованных источников

1. Object Tracking [Electronic resource]. – Mode of access: <https://paperswithcode.com/task/object-tracking>. – Date of access: 05.01.2024.
2. Proceedings of Conference on Computer Vision and Pattern Recognition 2023. CVPR 2023. Vancouver Jun 18 2023 [Electronic resource]. – Mode of access: <https://openaccess.thecvf.com/CVPR2023>. – Date of access: 05.01.2024.
3. Visual object tracking: A survey / F. Chen [et al.] // Computer Vision and Image Understanding. – 2022. – Vol. 222. – Art. 103508. <https://doi.org/10.1016/j.cviu.2022.103508>
4. Wojke N. Simple online and realtime tracking with a deep association metric / N. Wojke, A. Bewley, D. Paulus // 2017 IEEE International Conference on Image Processing (ICIP), 17–20 September 2017. – Beijing, China, 2017. – P. 3645–3649. <https://doi.org/10.1109/ICIP.2017.8296962>
5. ByteTrack: Multi-Object Tracking by Associating Every Detection Box / Yi Zhang [et al.] // Computer Vision – ECCV 2022. ECCV 2022 / eds.: S. Avidan [et al.]. – Springer, Cham, 2022. – P. 1–21. – (Lecture Notes in Computer Science, vol. 13682). https://doi.org/10.1007/978-3-031-20047-2_1

References

1. *Object Tracking* (2024). Available at: <https://paperswithcode.com/task/object-tracking> (accessed 05 January 2024).
2. *Proceedings of Conference on Computer Vision and Pattern Recognition 2023. CVPR 2023. Vancouver Jun 18 2023*. Available at: <https://openaccess.thecvf.com/CVPR2023> (accessed 05 January 2024).
3. Chen F., Wang X., Zhao Y., Lv Sh., Niu X. Visual object tracking: A survey. *Computer Vision and Image Understanding*, 2022, vol. 222, art. 103508. <https://doi.org/10.1016/j.cviu.2022.103508>
4. Wojke N., Bewley A., Paulus D. Simple online and realtime tracking with a deep association metric. *2017 IEEE International Conference on Image Processing (ICIP), 17–20 September 2017*, Beijing, China, 2017, pp. 3645–3649. <https://doi.org/10.1109/ICIP.2017.8296962>
5. Zhang Y., Sun P., Jiang Y., Yu D., Weng F., Yuan Z., Luo P., Liu W., Wang X. ByteTrack: Multi-Object Tracking by Associating Every Detection Box. Avidan S., Brostow G., Cissé M., Farinella G. M., Hassner T. (eds.). *Computer Vision – ECCV 2022. ECCV 2022. Lecture Notes in Computer Science, vol. 13682*. Springer, Cham, 2022, pp. 1–21. https://doi.org/10.1007/978-3-031-20047-2_1

Информация об авторах

Залесский Борис Андреевич – д-р физ.-мат. наук, заведующий лабораторией. Объединенный институт проблем информатики НАН Беларуси (ул. Сурганова, 6, 220012, Минск, Республика Беларусь). E-mail: zalesky@newman.bas-net.by.

Иванюкович Владимир Александрович – мл. науч. сотрудник. Объединенный институт проблем информатики НАН Беларуси (ул. Сурганова, 6, 220012, Минск, Республика Беларусь).

Information about the authors

Zalesky Boris A. – D. Sc. (Physics and Mathematics), Head of the Laboratory. United Institute of Informatics Problems of the National Academy of Sciences of Belarus (6, Surganov Str., 220012, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: zalesky@newman.bas-net.by.

Ivanyukovich Vladimir A. – Junior Researcher. United Institute of Informatics Problems of the National Academy of Sciences of Belarus (6, Surganov Str., 220012, Minsk, Republic of Belarus).

ФИЗИКА
PHYSICS

UDC 535.34:546.23:546.28

<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-2-112-117>

Received 18.03.2024

Поступило в редакцию 18.03.2024

**Ting Wang¹, Academician Fadei F. Komarov², Irina N. Parkhomenko¹,
Guofeng Yang³, Junjun Xue⁴**¹*Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus*²*A. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of Belarusian State University,
Minsk, Republic of Belarus*³*School of Science, Jiangnan University, Wuxi, China*⁴*College of Electronic and Optical Engineering & College of Flexible Electronics (Future Technology),
Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing, China***SILICON HYPERDOPING USING SELENIUM
AND MANGANESE ION IMPLANTATION AND PULSED LASER ANNEALING**

Abstract. The effect of pulsed laser annealing (PLA) on the structure and optical properties of Mn-, Se- and (Mn+Se)-implanted silicon layers was studied. 95 keV Mn⁺ and 200 keV Se⁺ ions were implanted separately and together into p-type Si wafers up to the fluence $1 \cdot 10^{16}$ cm⁻² at room temperature. Then, the samples were irradiated in the ambient air with a single 2 J/cm² ruby laser pulse. The detailed redistribution of Mn and Se atoms in the implanted layers during PLA was examined using Rutherford backscattering spectroscopy in random and channeling configuration. It was found that a notable percentage of implanted manganese atoms diffuses to the silicon surface, while the Se concentration depth profile broadens in both directions after PLA. Mn co-implantation enhances the Se diffusion to the surface, which leads to a Se decrease in crystalline silicon, but it does improve the crystal structure of the implanted silicon layer due to the increase of diffusion velocity. In contrast to the Mn-implanted sample, Se-implanted and (Mn+Se)-co-implanted samples after PLA exhibit strong optical absorption in the infrared range. The observed band at 0.6 eV is associated with electronic transitions from the intermediate band to the lowest energy levels of the conduction band.

Keywords: silicon, hyperdoping, selenium and manganese implantation, laser annealing, impurity sub-band, absorptance

For citation. Ting Wang, Komarov F. F., Parkhomenko I. N., Guofeng Yang, Junjun Xue. Silicon hyperdoping using selenium and manganese ion implantation and pulsed laser annealing. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2024, vol. 68, no. 2, pp. 112–117. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-2-112-117>

Тин Ван¹, академик Ф. Ф. Комаров², И. Н. Пархоменко¹, Гофэн Ян³, Цзюньцзюнь Сюэ⁴¹*Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь*²*Институт прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко Белорусского государственного университета,
Минск, Республика Беларусь*³*Школа науки, Цзяннаньский университет, Уси, Китайская Народная Республика*⁴*Школа электронной и оптической инженерии и Школа гибкой электроники (Технологии будущего),
Нанкинский университет почты и телекоммуникаций, Нанкин, Китайская Народная Республика***ГИПЕРДОПИРОВАНИЕ КРЕМНИЯ С ПОМОЩЬЮ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ СЕЛЕНА
И МАРГАНЦА И ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ОТЖИГА**

Аннотация. Изучено влияние импульсного лазерного отжига (ИЛО) на структуру и оптические свойства имплантированных ионами Mn-, Se- и (Mn+Se)-слоев кремния. Ионы Mn⁺ с энергией 95 кэВ и Se⁺ с энергией 200 кэВ отдельно и совместно были имплантированы в пластины Si p-типа равными флюенсами $1 \cdot 10^{16}$ см⁻² при комнатной температуре. Затем образцы облучались импульсами рубинового лазера с плотностью энергии 2 Дж/см². Детальное перераспределение атомов Mn и Se в имплантированных слоях при ИЛО исследовалось с помощью случайных и каналированных спектров резерфордовского обратного рассеяния. Было обнаружено, что значительный процент имплантированного марганца диффундирует к поверхности кремния, а концентрационный профиль Se по глубине уширяется как к поверхности, так и в глубь образца в течение ИЛО. Совместная имплантация Mn усиливает диффузию Se к поверхности, уменьшает активацию Se в кристаллическом кремнии, но улучшает кристаллическую

структуру имплантированного слоя кремния. В отличие от образцов, имплантированных только Mn, Se-имплантированные и (Mn+Se)-коимплантированные образцы после ИЛЮ демонстрируют сильное оптическое поглощение в инфракрасном диапазоне. Наблюдаемая полоса поглощения при 0,6 эВ связана с электронными переходами между сформированной подзоной и нижними энергетическими уровнями зоны проводимости.

Ключевые слова: кремний, гипердотирование, имплантация селена и марганца, лазерный отжиг, подзона, поглощение

Для цитирования. Гипердотирование кремния с помощью имплантации ионов селена и марганца и импульсного лазерного отжига / Тин Ван [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2024. – Т. 68, № 2. – С. 112–117. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-2-112-117>

Introduction. Silicon is the most commonly used semiconductor in microelectronics and optoelectronics. Due to the large band gap (1.12 eV), the optical advantages of silicon are eliminated in the IR range ($>1.1 \mu\text{m}$). Specifically, silicon photodetectors are insensitive at three main fiber-optic communication wavelength bands: *S*, *C* and *L* [1]. The equilibrium solubility of chalcogens (S, Se, Te) in silicon is $\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Such concentrations of chalcogen atoms lead to the formation of deep levels in the silicon band gap. However, impurity levels merge into a subband at supersaturation (concentrations exceeded by 4–5 orders above the equilibrium solid solubility concentration). Hyperdoping is currently being used to engineer new materials with unique and exotic properties. Silicon hyperdoped with chalcogens exhibits strong subband gap absorption down to photon energies as low as 0.5 eV [2]. To realize hyperdoping above the solid solubility limits, nonequilibrium methods such as ion implantation followed by femto-, pico-, and nanosecond laser pulses [3–5] or flash-lamp annealing were used.

The properties of 3d transition-metal impurities in silicon have attracted growing interest in recent years. Being fast diffusers in silicon, they influence the performance of silicon devices if introduced unintentionally. Mn is one of the 3d transition metals, and it diffuses interstitially into silicon at a high temperature, and most of it can remain at the interstitial site after quenching from high temperature [6]. On the other hand, higher Mn silicides are promising materials for applications in optoelectronics, spintronics, and thermoelectrics due to their interesting physical and chemical properties, e.g., the direct band gap in the infrared region, ferromagnetism with relatively large magnetic moment, large Seebeck coefficient, and high resistance to oxidation at high temperatures [7].

This work reports on the fabrication of Se-hyperdoped silicon layers using ion implantation followed by pulsed laser annealing (PLA) and with the assist with Mn^+ . We focus on the structural and optical properties of the Mn-implanted and Se-implanted layers and coimplanted with (Mn+Se) ions silicon layers after PLA. These results may contribute to the development of optoelectronic devices and related technologies.

Materials and methods of research. *P*-Si $\langle 111 \rangle$ KDB 10 wafers ($2 \times 2 \text{ cm}^2$) were separately implanted with 200 keV Se^+ and 95 keV Mn^+ ions to the fluence of $1 \cdot 10^{16} \text{ ions/cm}^2$ at room temperature. One of the Mn-implanted samples was then co-implanted with 200 keV Se^+ ions at the same fluence ($1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$). Some of the as-implanted samples were subjected to PLA using a ruby laser single pulse with $\lambda = 694 \text{ nm}$ and a full width at half maximum 70 ns. The laser beam had been homogenized to a beam spot with a diameter of 4 mm. The energy density in the laser pulse was set as 2 J/cm^2 .

The Mn and Se concentration depth distribution profiles, fraction of impurities at lattice sites, and Si crystallinity of the implanted and annealed samples were analyzed by Rutherford backscattering spectroscopy in random (RBS/R) and channeling directions (RBS/C) using 1.5 MeV He^+ ions. The impurity concentration profiles were extracted from the RBS/R spectra using HEAD software. The RBS spectra were simulated using this software stepwise until complete overlap with the experimental spectra was achieved. For comparison the Mn and Se depth profiles were calculated with the SRIM-2013 code [8].

To investigate the crystalline quality of the modified silicon layers, Raman spectroscopy measurements were performed in backscattering geometry with a Ramanor U1000 (Jobin Yvon) spectrometer using a 532 nm laser beam as the excitation source.

The optical properties of the samples were investigated by measurements of the transmittance (*T*) and specular reflectance (*R*) spectra using a Lambda 1050 UV/Vis/NIR spectrometer. The specular reflectance spectra were measured at an 8° incident angle using a Universal Reflectance Accessory with an accuracy of 0.1 %. Absorptance spectra were calculated using the following formula:

$$A = 100 \% - R - T.$$

Results and discussion. Fig. 1 shows the RBS spectra of the annealed implanted samples in random and channeling regimes.

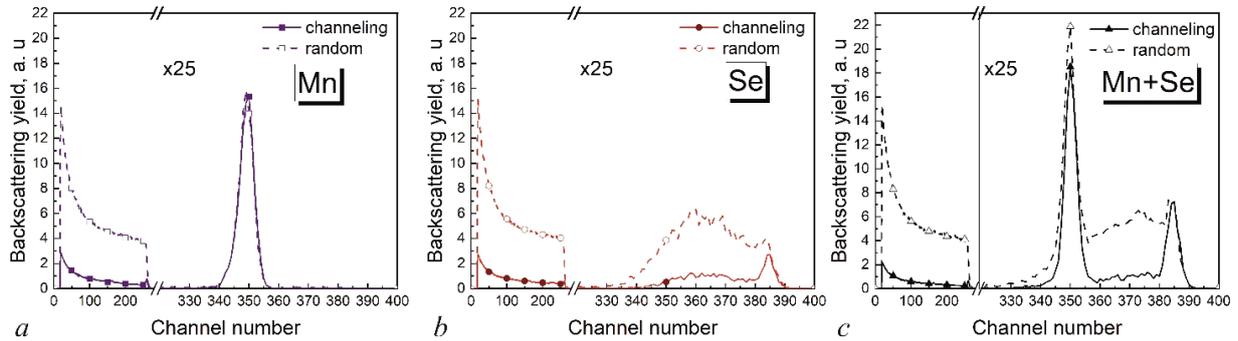


Fig. 1. Channeling and random RBS spectra of the samples implanted with Mn (a), Se (b) and Mn+Se (c) after PLA

To estimate the restoration of disordered implanted silicon surfaces after PLA and the degree of substitution of Se, the values of χ_{Si} and χ_{Se} were used. These values represent integral channeled-to-random ratios in channels associated with Si (channels 150–275) and embedded impurities (Se) (channels 300–400), respectively. For perfect bulk silicon, χ_{min}^{Si} is equal to 0.05. The degree of crystallinity of the implanted layer (f_{cr}) was determined using the formula

$$f_{cr} = \frac{1 - \chi_{Si}}{1 - \chi_{min}^{Si}}. \quad (1)$$

The fraction of impurity atoms in the silicon lattice sites f_{subst} was calculated using the formula from the work [9]:

$$f_{Se\,subst} = \frac{1 - \chi_{Se}}{1 - \chi_{min}^{Se}}. \quad (2)$$

The corresponding calculated values are given in Table.

The degree of Si crystallinity and Se substitutional fraction in silicon for the implanted layers

Implanted ions	$1 - \chi_{Si}$	$1 - \chi_i$	$f_{cr}, \%$	$f_{Se\,subst}, \%$
Mn ⁺	0.893	0.038	94.0	—
Se ⁺	0.888	0.781	93.5	86.0
Mn ⁺ + Se ⁺	0.924	0.634	97.2	67.0

In the case of Mn implantation, PLA causes fast Mn diffusion to the surface, and there is no difference between the aligned and random spectra. This suggests that no lattice Mn incorporation occurs. In contrast to Mn, Se substitutional incorporation occurs after PLA up to 86 and 67 % for the Se- and (Mn+Se)-implanted samples, respectively. Thus, the preliminary Mn implantation affects Se substitution in silicon. However, the annealed (Mn+Se)-implanted sample stands out by the best extent of restoration of the silicon crystal structure.

Fig. 2 shows the Mn and Se depth profiles extracted from the RBS spectra and simulated ones using SRIM code. In the case of the samples as-implanted with one type of ions, the maxima of Mn and Se concentration slightly shift to the surface and deep into, respectively, compared with the corresponding SRIM simulated ones. However, the maximum of the Se concentration profile slightly shifts also to the surface for the sample co-implanted with (Mn+Se).

PLA results in a significant diffusion of Mn to the subsurface layer (50 nm) for Mn-implanted sample. In the case of the sample implanted with (Mn+Se), after PLA, the out-diffusion of Mn increases, but a certain amount of Mn impurities (>0.5 %) remains at a depth of up to 120 nm. In the case of the Se-implanted sample, PLA leads to a considerable Se redistribution toward the surface and into the bulk. The presence of Mn atoms in the implanted sample enhances diffusion of Se atoms to the surface. The

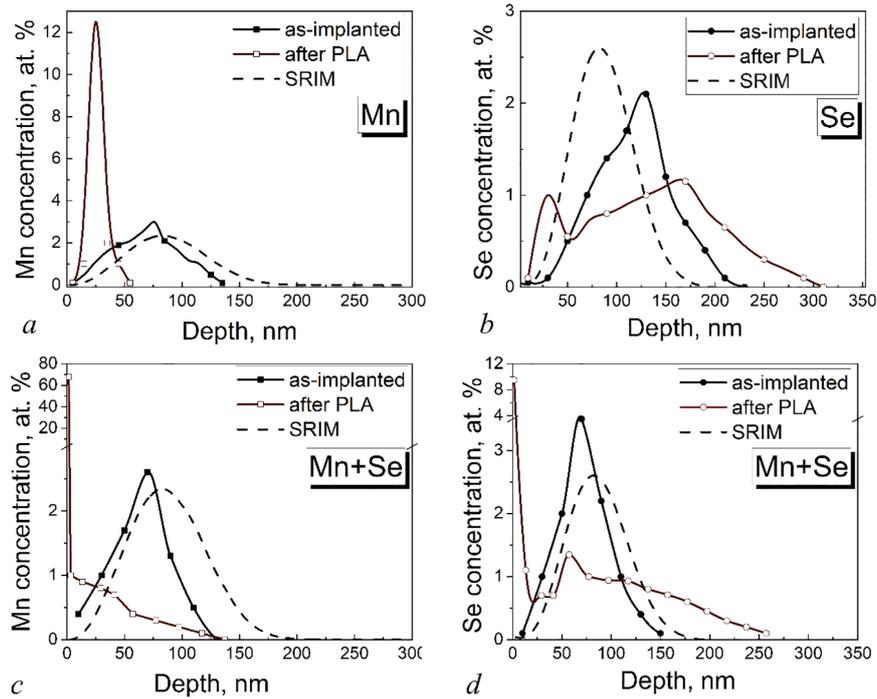


Fig. 2. Depth distribution of Mn (*a, c*) and Se (*b, d*) concentrations of the sample implanted with Mn (*a*), Se (*b*) and Mn+Se (*c, d*)

thickness of layer embedded with Se atoms after PLA extended to 250 and 300 nm depth with and without Mn presence, respectively.

In silicon, Mn atoms have much bigger diffusion coefficient (10^{-6} cm²/s [10]) than Se atoms ($8.6 \cdot 10^{-10}$ cm²/s [11]). As we can see from Fig. 1, the existence of Mn does improve the diffusion velocity of Se in silicon. Although the increase of diffusion coefficient leads to more ions diffuse to the surface, it does bring a more uniform diffusion rate, which makes the ion distribution in silicon more uniform and improves the crystal structure. At the same time, the existence of Se atoms slows down the diffusional mobility of Mn atoms. Therefore, Mn atoms itself diffused deeper in the silicon substrate.

Fig. 3 shows the Raman spectra of the as-implanted and annealed samples. It should be noted that the signal from the amorphous Si at 480 cm⁻¹ did not manifest itself in the spectra of the as-implanted samples. However, in the case of the Se-implanted sample, the Raman spectrum exhibits a band at 509 cm⁻¹ which is attributed to silicon under tensile stress. The stress level is about 5 GPa [12]. The spectrum of the sample implanted with Mn+Se exhibits a band with maximum at 519 cm⁻¹ (~0.7 GPa) with the Si band shoulder at lower wavenumbers. Thus, Mn co-implantation suppresses the formation of Si layer with tensile stress. Subsequent PLA substantially improves the crystallinity of the implanted layers. In contrast to the Mn-implanted sample, the spectra of samples implanted with Se and Mn+Se exhibit Si band shoulder at lower wavenumbers. It assigns with the incorporation of Se in the silicon matrix. Based on the Raman spectra, the perfection of crystal structure of Se and Mn+Se samples after PLA is similar.

According to the RBS data, the average PLA concentration of Se atoms in a 200 nm thick silicon layer after PLA is $\sim 4 \cdot 10^{20}$ cm⁻³ for the Se-implanted sample. The concentration of Se atoms substituting silicon lattice atoms in the doped region is $3.4 \cdot 10^{20}$ cm⁻³. The rest of the implanted impurities is in the form of polyatomic clusters [13] or segregated to the sample surface. We use the Mott theory to estimate the possibility of an acquired concentration of Se atoms to form an impurity sub-band in the silicon [14]. The critical concentration of donor electrons N_{cr} for the insulator-to-metal transition (IMT) in group-IV semiconductors can be estimated using the following formula [15]

$$N_{cr}^{1/3} a_B^* = 0.25,$$

a_H^* is the first Bohr radius of the donor electrons. The first Bohr radius can be represented as [16]

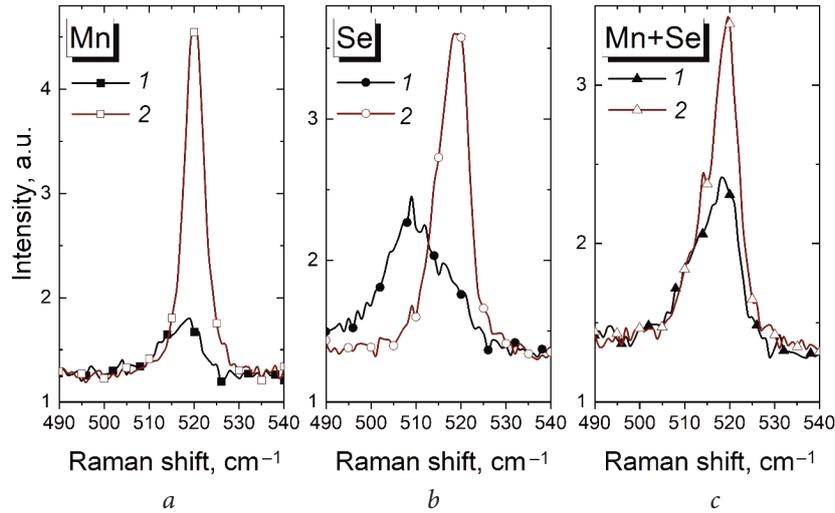


Fig. 3. Raman spectra of the samples implanted with Mn (a), Se (b) and Mn+Se (c) before (1) and after (2) PLA

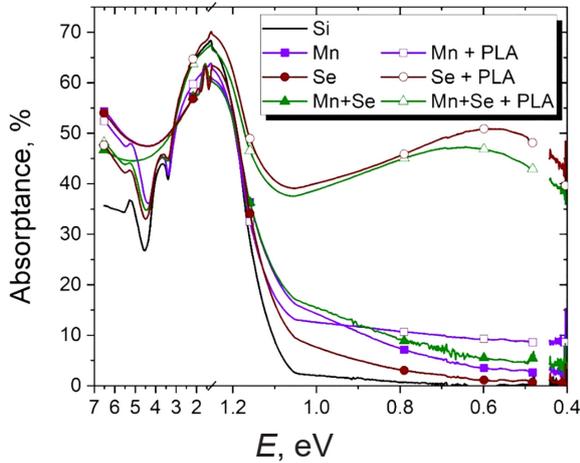


Fig. 4. Absorbance spectra of the sample implanted with Mn, Se and Mn+Se before and after PLA

the Mn-implanted layer, PLA results in the 6–8 % increase of absorbance in NIR spectral range, whereas the absorbance for Se- and (Mn+Se)-implanted silicon increased by up to 50 and 40 %, respectively. As can be seen from this figure, the incorporation of Se after PLA results in the formation of wide band in the NIR range with the maximum at 0.57 and 0.64 eV for Se- and (Mn+Se)-implanted silicon, respectively. It correlates with the activation energy of the Se deep donor level in Si ($E_c - 0.593$ eV) [17]. The smaller energetic position of the maximum of the NIR band for the Se-implanted sample is explained by the higher fraction of Se atoms in substitutional lattice sites.

Conclusions. Se-hyperdoped silicon layers with an average concentration of approximately 1 at.% were formed by the implantation of Se ions and by co-implantation of (Mn+Se) ions followed by nano-second laser annealing at an energy density in pulse of 2 J/cm². Preliminary Mn implantation decreases the Se substitutional fraction in silicon lattice, but enhances the restoration of the Si crystal structure via PLA. Se-hyperdoped silicon layers demonstrate effective absorbance in the NIR range (up to 50 %), which is caused by the formation of an impurity sub-band in the silicon band gap at approximately 0.6 eV below the conduction band. Future experiments will provide additional insights into the unusual optical and electronic properties that can be achieved in silicon supersaturated with Se using ion-implantation and pulsed laser annealing.

$$a_B^* = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r E_d},$$

where e is the electron charge, ϵ_0 is the dielectric permittivity of vacuum, ϵ_r is the high-frequency dielectric permittivity of silicon, and E_d is the activation energy of the localized states. Taking into account the value of activation energy $E_d = 0.307$ eV for selenium atoms in the silicon lattice [1], the isotropic Bohr radius by the Mott criterion is 2.023 Å. Therefore, the critical dopant concentration for providing an insulator-metal transition in Se-hyperdoped silicon is $\sim 9.5 \cdot 10^{20}$ cm⁻³. For the silicon doping level ($4 \cdot 10^{20}$ cm⁻³) obtained in this study, this transition has not yet been reached.

Fig. 4 shows the absorbance spectra of the implanted silicon before and after PLA. In the case of

References

- Carey J. E., Crouch C. H., Shen M., Mazur E. Visible and near-infrared responsivity of femtosecond-laser microstructured silicon photodiodes. *Optics Letters*, 2005, vol. 30, no. 14, pp. 1773–1775. <https://doi.org/10.1364/ol.30.001773>
- Ertekin E., Winkler M. T., Recht D., Said A. J., Aziz M. J., Buonassisi T., Grossman J. C. Insulator-to-metal transition in selenium-hyperdoped silicon: observation and origin. *Physical Review Letters*, 2012, vol. 108, no. 2, art. 026401. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.108.026401>
- Komarov F., Ivlev G., Zayats G., Komarov A., Nechaev N., Parkhomenko I., Vlasukova L., Wendler E., Miskiewicz S. Experimental study and modeling of silicon supersaturated with selenium by ion implantation and nanosecond-laser melting. *Acta Physica Polonica A*, 2019, vol. 136, no. 2, pp. 254–259. <https://doi.org/10.12693/aphyspola.136.254>
- Komarov F. F., Nechaev N. S., Ivlev G. D., Vlasukova L. A., Parkhomenko I. N., Wendler E., Romanov I. A., Berencén Y., Pilko V. V., Zhigulin D. V., Komarov A. F. Structural and optical properties of Si hyperdoped with Te by ion implantation and pulsed laser annealing. *Vacuum*, 2020, vol. 178, art. 109434. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109434>
- Yang W., Lim S. Q., Williams J. S. Chapter 8 – Optical hyperdoping. Cristiano F., La Magna A. (eds.). *Laser Annealing Processes in Semiconductor Technology*. Cambridge, Woodhead Publishing, 2021, pp. 353–356. <https://doi.org/10.1016/c2019-0-01254-x>
- Nakashima H., Hashimoto K. Deep impurity levels and diffusion coefficient of manganese in silicon. *Journal of Applied Physics*, 1991, vol. 69, no. 3, pp. 1440–1445. <https://doi.org/10.1063/1.347285>
- Naito M., Nakanishi R., Machida N., Shigematsu T., Ishimaru M., Valdez J. A., Sickafus K. E. Growth of higher manganese silicides from amorphous manganese-silicon layers synthesized by ion implantation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2012, vol. 272, no. 1, pp. 446–449. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2011.01.120>
- Ziegler J. F., Ziegler M. D., Biersack J. P. SRIM – The stopping and range of ions in matter. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2010, vol. 268, no. 11–12, pp. 1818–1823. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2010.02.091>
- Feldman L. C., Mayer J. W., Picraux S. T. *Materials analysis by ion channeling: submicron crystallography*. Academic Press, 2012. 320 p.
- Weber E. R. Transition metals in silicon. *Applied Physics A*, 1983, vol. 30, pp. 1–22. <https://doi.org/10.1007/bf00617708>
- Stümpel H., Vorderwülbecke M., Mimkes J. Diffusion of selenium and tellurium in silicon. *Applied Physics A*, 1988, vol. 46, pp. 159–163. <https://doi.org/10.1007/bf00939258>
- Poborchii V., Tada T., Kanayama T. Study of stress in a shallow-trench-isolated Si structure using polarized confocal near-UV Raman microscopy of its cross section. *Applied Physics Letters*, 2007, vol. 91, no. 24, art. 241902. <https://doi.org/10.1063/1.2825286>
- Haberfehlner G., Smith M. J., Idrobo J.-C., Auvert G., Sher M.-J., Winkler M. T., Mazur E., Gambacorti N., Gradečak S., Bleuet P. Selenium segregation in femtosecond-laser hyperdoped silicon revealed by electron tomography. *Microscopy and Microanalysis*, 2013, vol. 19, no. 3, pp. 716–725. <https://doi.org/10.1017/s1431927613000342>
- Mott N. F. Metal-insulator transitions. *Contemporary Physics*, 1973, vol. 14, no. 5, pp. 401–413. <https://doi.org/10.1080/00107517308210764>
- Schubert E. F. *Doping in III–V semiconductors*. Cambridge, Cambridge University Press, 1993. 606 p. <https://doi.org/10.1017/cbo9780511599828>
- Zhou S., Liu F., Prucnal S., Gao K., Khalid M., Baecht C., Posselt M., Skorupa W., Helm M. Hyperdoping silicon with selenium: solid vs. liquid phase epitaxy. *Scientific Reports*, 2015, vol. 5, no. 1, pp. 1773–1775. <https://doi.org/10.1038/srep08329>
- Janzén E., Stedman R., Grossmann G., Grimmeiss H. G. High-resolution studies of sulfur- and selenium-related donor centers in silicon. *Physical Review B*, 1984, vol. 29, no. 4, pp. 1907–1918. <https://doi.org/10.1103/physrevb.29.1907>

Information about the authors

Ting Wang – Postgraduate Student. Belarusian State University (4, Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tingwang@bsu.by.

Komarov Fadei F. – Academician, D. Sc. (Physics and Mathematics), Professor. A. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of the Belarusian State University (7, Kurchatov Str., 220045, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: komarovf@bsu.by.

Parkhomenko Irina N. – Ph. D. (Physics and Mathematics), Leading Researcher. Belarusian State University (5, Kurchatov Str., 220108, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: parkhomenko@bsu.by.

Guofeng Yang – D. Sc., Professor. School of Science, Jiangsu Provincial Research Center of Light Industrial Optoelectronic Engineering and Technology, Jiangnan University (1800, Lihu Avenue, 214122, Wuxi, China). E-mail: gfyang@jiangnan.edu.cn.

Junjun Xue – Ph. D., Associate Professor. College of Electronic and Optical Engineering & College of Flexible Electronics (Future Technology), Nanjing University of Posts and Telecommunications (9, Wenyuan Road, 210023, Nanjing, China). E-mail: jjxue@njupt.edu.cn.

Информация об авторах

Ван Тин – аспирант. Белорусский государственный университет (пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: tingwang@bsu.by.

Комаров Фадей Фадеевич – академик, д-р физ.-мат. наук, профессор. Институт прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко БГУ (ул. Курчатова, 7, 220045, Минск, Республика Беларусь). E-mail: komarovf@bsu.by.

Пархоменко Ирина Николаевна – канд. физ.-мат. наук, вед. науч. сотрудник. Белорусский государственный университет (ул. Курчатова, 5, 220045, Минск, Республика Беларусь). E-mail: parkhomenko@bsu.by.

Гофэн Ян – д-р наук, профессор. Школа науки, Провинциальный исследовательский центр оптико-электронной техники и технологий легкой промышленности провинции Цзянсу, Цзяннаньский университет (214122, Уси, Китай, проспект Лиху, 1800). E-mail: gfyang@jiangnan.edu.cn.

Цзюньцзюнь Сюэ – канд. наук, доцент. Школа электронной и оптической инженерии и школа гибкой электроники (Технологии будущего) Нанкинского университета почты и телекоммуникаций (улица Вэньюань, 9, 210023, Нанкин, Китай). E-mail: jjxue@njupt.edu.cn.

ХИМИЯ
CHEMISTRY

УДК 543.54; 544.72; 546

<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-2-118-128>

Поступило в редакцию 12.05.2023

Received 12.05.2023

Член-корреспондент А. И. Иванец, Е. С. Бичёва, В. Г. Прозорович, Т. Ф. Кузнецова

*Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси,
Минск, Республика Беларусь*

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ СИНТЕЗА АДсорбЕНТОВ
НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ И Li_2TiO_3**

Аннотация. С использованием твердофазного, гидротермального и золь-гель методов синтеза получены адсорбенты на основе двойных оксидов Li_2TiO_3 и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Изучено влияние условий синтеза образцов на их фазовый состав, морфологию поверхности, текстуру и адсорбционные свойства. Установлено, что в результате реакций твердофазного синтеза, инициированных нагреванием при 700 и 800 °С, получают однофазные оксиды $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и Li_2TiO_3 , значения параметра a кристаллической решетки которых близки к справочным данным и составляют 8,289 и 5,026 Å соответственно. Образцы имеют макромезопористую текстуру и обладают низкими значениями удельной поверхности (8 и 9 м²/г) и объема мезопор (0,01 и 0,02 см³/г). Адсорбционная емкость полученных оксидов $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и Li_2TiO_3 достигает 7,9 и 6,3 ммоль/г соответственно. Полученные оксиды представляют интерес для дальнейшего исследования в качестве селективных адсорбентов ионов Li^+ .

Ключевые слова: литий, селективные адсорбенты лития, оксиды лития-титана, фазовый состав, текстура

Для цитирования. Исследование закономерностей синтеза адсорбентов на основе оксидов $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и Li_2TiO_3 / А. И. Иванец [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2024. – Т. 68, № 2. – С. 118–128. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-2-118-128>

Corresponding Member Andrei I. Ivanets, Ekaterina S. Bicheva, Vladimir G. Prozorovich, Tatyana F. Kouznetsova

Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

**STUDYING THE SYNTHESIS REGULARITIES OF ADSORBENTS BASED
ON THE OXIDES $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ AND Li_2TiO_3**

Abstract. Using solid-phase, hydrothermal and sol-gel synthesis methods, adsorbents based on double oxides Li_2TiO_3 and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ were obtained. The influence of the synthesis conditions of samples on their phase composition, surface morphology, texture and adsorption properties was studied. It has been established that as a result of solid-phase synthesis reactions initiated by heating at 700 and 800 °C, single-phase oxides $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and Li_2TiO_3 are obtained, the values of the parameter a of the crystal lattice of which are close to the reference data and are 8.289 and 5.026 Å, respectively. The samples have a macromesoporous texture and have a low specific surface area (8 and 9 m²/g) and a mesopore volume (0.01 and 0.02 cm³/g). The adsorption capacity of the obtained oxides $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and Li_2TiO_3 reaches 7.9 and 6.3 mmol/g, respectively. The obtained oxides are of interest for further research as selective adsorbents of Li^+ ions.

Keywords: lithium, selective lithium adsorbents, lithium titanium oxides, phase composition, texture

For citation. Ivanets A. I., Bicheva E. S., Prozorovich V. G., Kouznetsova T. F. Studying the synthesis regularities of adsorbents based on the oxides $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and Li_2TiO_3 . *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2024, vol. 68, no. 2, pp. 118–128 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-2-118-128>

Введение. Перспективным направлением добычи лития является извлечение его из морской воды и гидротермальных рассолов. Металлооксидные адсорбенты относятся к высокоэффективным материалам для извлечения лития. Большое внимание привлекают ионообменники на основе двойных оксидов Li_2TiO_3 и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Данные адсорбенты не требуют сложного и много-

ступенчатого синтеза, обладают стабильной структурой вследствие высокой прочности связи Ti–O, устойчивостью в кислой среде (при $\text{pH} \approx 1,5$) и высокой адсорбционной емкостью относительно ионов Li^+ (до 78 мг/г) [1].

Двойной оксид $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ имеет структуру шпинели пространственной группы $Fd3m$ [2], в которой позиции $8a$ занимают ионы лития, а положения $16d$ являются общими для ионов лития и титана в соотношении 1 : 5. Двойной оксид Li_2TiO_3 кристаллизуется в моноклинную структуру пространственной группы $C2/c$ [3]. Для получения оксидов Li_2TiO_3 и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ применяют различные методы, включая гидролиз *in situ* [4], твердофазный, гидротермальный [5] и золь-гель синтез [6]. Существенным недостатком названных методов является сложность регулирования не только химического состава и кристаллической структуры получаемых оксидов, но и их текстурных характеристик и морфологии.

В [3–6] изучен синтез двойного оксида $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ методом неводного сверхкритического синтеза без процесса отжига. Помимо того, что данный способ требует особых условий, таких как инертная атмосфера, высокие температура и давление, получаемые образцы наряду с оксидом $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ содержат до 20 мас.% примесного оксида титана (IV), который при последующей термообработке превращается в двойной оксид Li_2TiO_3 [7]. Достаточно просто получают литиево-титановые оксиды методом горения растворов, однако при этом в продуктах синтеза также идентифицируется значительное количество исходного прекурсора TiO_2 (от 10 до 40 мас.%) [8]. Гидротермальный синтез позволяет получать однофазные оксиды с минимальным содержанием примесей, но низкий выход продукта не позволяет масштабировать данный процесс. Твердофазный синтез двойных оксидов Li_2TiO_3 и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ осуществляют путем спекания порошков при достаточно высоких температурах, что вследствие длительного отжига может приводить к потере лития и разложению целевых оксидов [9; 10].

Таким образом, представляется актуальным установление закономерностей синтеза оксидов Li_2TiO_3 и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ в зависимости от метода получения и температуры прокаливания, что обуславливает возможность разработки на их основе эффективных селективных адсорбентов ионов Li^+ с заданными физико-химическими и адсорбционными свойствами.

Экспериментальная часть. Для получения двойных оксидов Li_2TiO_3 и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ использовали оксид титана (IV) в модификации рутила, карбонат лития, гидроксид лития, нитрат лития и глицин. Все химические реактивы («5 океанов», Беларусь) были классификации «х. ч.».

При твердофазном синтезе двойных оксидов $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и Li_2TiO_3 карбонат лития и оксид титана (IV) смешивали в молярных соотношениях $n(\text{Li}_2\text{CO}_3) : n(\text{TiO}_2) = 2 : 5$ и $1 : 2$ соответственно. Полученную однородную смесь спрессовывали в цилиндрические таблетки высотой 10 мм и диаметром 19 мм при давлении 12 Н/см², после чего прокаливали в течение 5 ч в электропечи В180 (Nabertherm, Германия) на воздухе при температуре 700–900 °С.

При гидротермальном синтезе двойных оксидов $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и Li_2TiO_3 гидроксид лития растворяли в 120 мл дистиллированной воды, в раствор вносили оксид титана (IV) в молярных соотношениях $n(\text{LiOH}) : n(\text{TiO}_2) = 4 : 5$ и $2 : 1$ соответственно. Полученную смесь помещали в автоклав из нержавеющей стали объемом 200 мл и выдерживали в течение 10 ч при 160 °С. Образовавшийся осадок многократно промывали дистиллированной водой и сушили в течение 5 ч при 70 °С в воздушном стерилизаторе ГП-40-3 (Витязь, Беларусь). Полученные порошки прокаливали в воздушной атмосфере при температуре 700–900 °С.

Золь-гель синтез оксидов $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и Li_2TiO_3 осуществляли методом осаждения из раствора нитрата лития, в который вносили оксид титана (IV) и глицин в молярных соотношениях $n(\text{LiNO}_3) : n(\text{TiO}_2) : n(\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2) = 4 : 5 : 2$ и $2 : 1 : 1$ соответственно. Полученную смесь перемешивали и упаривали на магнитной мешалке Yellow Mag HS 7 (ИКА, Германия) в течение 10 мин при 350 °С до образования вязкого геля. Дальнейшее нагревание гелеобразной массы свыше 400 °С приводило к ее самовоспламенению. Полученные образцы прокаливали в воздушной атмосфере при температуре 700–900 °С.

Дифференциально-термический (ДТА) и термогравиметрический анализ образцов проводили на дериватографе STA 409 PC/PG (Netzsch, Германия) в интервале температур 20–1000 °С в потоке аргона. Масса навески составляла 50 мг.

Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных образцов осуществляли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 (Буревестник, Россия) с CuK_α -излучением ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Регистрацию дифрактограмм проводили в интервале $2\Theta = 10\text{--}75^\circ$. Для идентификации кристаллических фаз использовали программу Match! версия 3.13 (Crystal Impact GbR, Германия) и базу данных COD_20211214 (ICDD PDF-2).

Расчет средних размеров кристаллитов (d , нм), параметра кристаллической решетки (a , Å), объема элементарной ячейки (V , Å^3) осуществляли по уравнениям Вульфа–Брэгга и Шеррера:

$$d = (n\lambda) / (2 \sin \Theta),$$

где n – порядок дифракционного максимума; λ – длина волны рентгеновского излучения, нм; Θ – угол дифракции, рад;

$$D = (K\lambda) / (\beta \cos \Theta),$$

где K – постоянная Шеррера; λ – длина волны рентгеновского излучения, нм; β – ширина рефлекса на полувысоте; Θ – угол дифракции, рад.

ИК-спектры полученных образцов записывали на ИК-спектрометре с фурье-преобразователем Tensor-27 (Bruker Optik GmbH, Германия) в диапазоне частот $4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$. Предварительно образцы измельчали в агатовой ступке и прессовали в таблетки с KBr в массовом соотношении $3 \text{ мг}/800 \text{ мг}$. Скорость сканирования составляла $10\text{--}20 \text{ см}^{-1}/\text{мин}$, спектральная ширина щели во всем диапазоне не превышала 3 см^{-1} .

Адсорбционные и текстурные свойства двойных оксидов $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и Li_2TiO_3 изучали методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на анализаторе поверхности и пористости ASAP 2020 MP (Micromeritics, США). Удельную поверхность определяли методом БЭТ ($A_{\text{БЭТ}}$). Методом Барретта–Джойнера–Халенды (ВЖН) рассчитывали десорбционный объем мезопор ($V_{\text{ВЖН des}}$) и десорбционный средний диаметр мезопор ($D_{\text{ВЖН des}}$). Перед анализом образцы вакуумировали в течение 1 ч при температуре $150 \text{ }^\circ\text{C}$ и остаточном давлении $133,3 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$.

Морфологию поверхности образцов исследовали на растровом электронном микроскопе ZEISS EVO (Германия).

Сорбционные свойства полученных образцов изучали в статических условиях при $V / m = 250 \text{ см}^3/\text{г}$ с использованием модельного раствора лития ($C(\text{Li}^+) = 1,0 \text{ г/л}$, $\text{pH} = 12,0$).

Исходную ($C_0(\text{Li})$, мг/л) и равновесные ($C_{\text{eq}}(\text{Li})$, мг/л) концентрации ионов Li^+ определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на атомно-абсорбционном спектрометре SpectrAA 220 FS (Varian, Австралия).

Сорбционную емкость (q , мг/г) рассчитывали по уравнению

$$q = (C_0 - C_{\text{eq}})(V / m),$$

где C_0 и C_{eq} (мг/л) – исходная и равновесная концентрация ионов Li^+ ; V (л) – объем модельного раствора; m (г) – масса навески адсорбента.

Результаты и их обсуждение. Согласно термоаналитическим данным образца $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, полученного твердофазным методом, нагревание реагентной смеси сопровождается эндотермическими эффектами, связанными, во-первых, с удалением физически адсорбированной воды в интервале температур до $120 \text{ }^\circ\text{C}$ (потеря массы $2,55 \%$), во-вторых, с разложением карбонатных прекурсоров при $400\text{--}700 \text{ }^\circ\text{C}$ (потеря массы $11,95 \%$) и, в-третьих, с формированием Li–Ti шпинели при $800 \text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 1, а). ДТА–ТГ-кривые прекурсоров $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, полученных гидротермальным методом, существенно отличаются от анализа термохимических процессов продуктов твердофазного синтеза. Так, на ТГ-кривой образца $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (рис. 1, с) в интервале $25\text{--}1000 \text{ }^\circ\text{C}$ присутствуют две ступени незначительного изменения массы образца от $0,82$ до $1,27 \text{ мас.}\%$. Данные процессы обусловлены удалением физически и химически связанной воды при нагревании до $250 \text{ }^\circ\text{C}$. Эндотермический эффект при $770 \text{ }^\circ\text{C}$ относится к образованию шпинели. На ТГ-кривой образца $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, полученного золь-гель методом, в интервале $25\text{--}1000 \text{ }^\circ\text{C}$ присутствуют три эндоэффекта с потерей массы образца от $0,43$ до $1,74 \%$ (рис. 1, с). Наблюдаемые изменения массы обусловлены удалением физически и химически связанной воды до $250 \text{ }^\circ\text{C}$, а также разложением

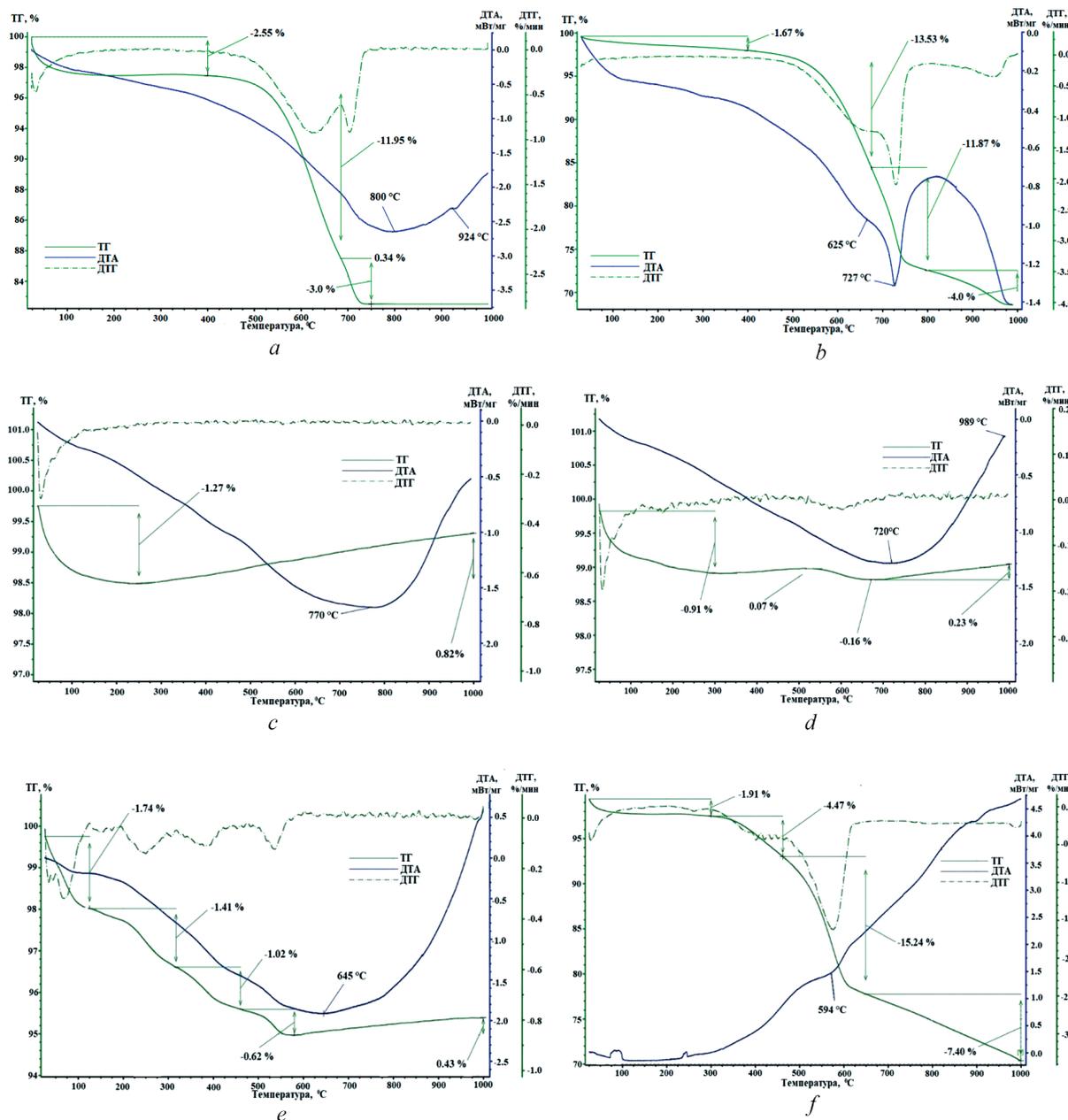


Рис. 1. Дериватогаммы оксидов $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (a, c, e) и Li_2TiO_3 (b, d, f), полученных твердофазным (a, b), гидротермальным (c, d) и золь-гель (e, f) методами

Fig. 1. Derivatograms of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (a, c, e) and Li_2TiO_3 (b, d, f) oxides obtained by solid-phase (a, b), hydrothermal (c, d) and sol-gel (e, f) methods

нитратного прекурсора LiNO_3 при 575 °C и глицина при 290 °C. Эндотермический эффект при 645 °C относится к образованию шпинельной структуры.

В ходе синтеза образца Li_2TiO_3 твердофазным методом (рис. 1, b) термохимический процесс происходит с некоторым смещением соответствующих максимумов эндотермических эффектов при 300, 625 и 727 °C. Одновременно увеличивается потеря массы образца Li_2TiO_3 , что обусловлено составом исходной смеси карбоната лития и оксида титана (IV). Образование структуры шпинели происходит при 727 °C. На ТГ-кривой двойного оксида Li_2TiO_3 , полученного методом гидротермального синтеза (рис. 1, d), обнаруживается потеря массы от 0,16 до 0,91 мас.% в интервале температур 25–1000 °C, при этом удаляется физически и химически связанная вода. Фаза шпинели формируется при температуре 700 °C. Для образца Li_2TiO_3 (рис. 1, f) ТГ-кривая

свидетельствует о потере массы от 1,91 до 15,24 мас.% в интервале температур 25–1000 °С. Данные эндотермические эффекты обусловлены удалением физически и химически связанной воды, разложением глицина при 290 °С (потеря массы 1,91 %) и нитрата лития при 650 °С (потеря массы 15,24 %). Образование структуры шпинели происходит при 645 °С.

Анализ данных РФА показывает, что фазы двойных оксидов лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и Li_2TiO_3 образуются в результате твердофазного синтеза при температуре спекания 800 °С, о чем свидетельствуют интенсивные дифракционные пики при $2\Theta^\circ$ с соответствующими индексами Миллера – 17 (111), 36 (310), 44 (311), 47 (400), 58 (331), 64,5 (511) и 66 (400) для структуры $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, а также при 2Θ с индексами 14,5 (002), 33 (110), 42 (131), 46 (133), 53,5 (204), 56,5 (006), 62 (206) и 66,5 (062) для оксида Li_2TiO_3 . На рентгенограммах образцов, полученных гидротермальным и золь-гель методами, присутствуют примесные фазы TiO_2 в полиморфной модификации рутила. Данное обстоятельство обусловлено частично непрореагировавшим прекурсором (рис. 2). Для образцов титаната лития, полученных при 700 °С, наличие дифракционных пиков (111), (310), (311), (400) и (511) при $2\Theta = 14, 25, 35,$ и 50° индицирует фазу $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, однако в образце, полученном твердофазным методом, фиксируется 12 мас.% TiO_2 . Образцы, полученные путем гидротермального и золь-гель синтеза, содержат 18 и 26 мас.% TiO_2 . Низкая интенсивность основных пиков указывает на низкую окристаллизованность структуры.

Похожие закономерности термических превращений наблюдаются при анализе рентгеновских дифрактограмм образцов Li_2TiO_3 (рис. 2, *b*). В образце, полученном твердофазным методом, содержится 8 мас.% TiO_2 , в образцах, полученных гидротермальным и золь-гель синтезом, – до 13 и 24 мас.% соответственно. Данные характеристики обусловлены низкой температурой спекания образцов в воздушной атмосфере, а также инертностью оксида титана (IV) в рутильной модификации.

Для образцов Li–Ti шпинели, полученных при 900 °С, наличие дифракционных пиков (111), (310), (311), (400) и (511) при $2\Theta = 15, 23, 35, 43$ и 53° доказывает образование фазы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, однако в некоторых образцах идентифицируется фаза непрореагировавшего прекурсора. Так, в двойном оксиде $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, полученном твердофазным методом, присутствие TiO_2 не идентифицируется,

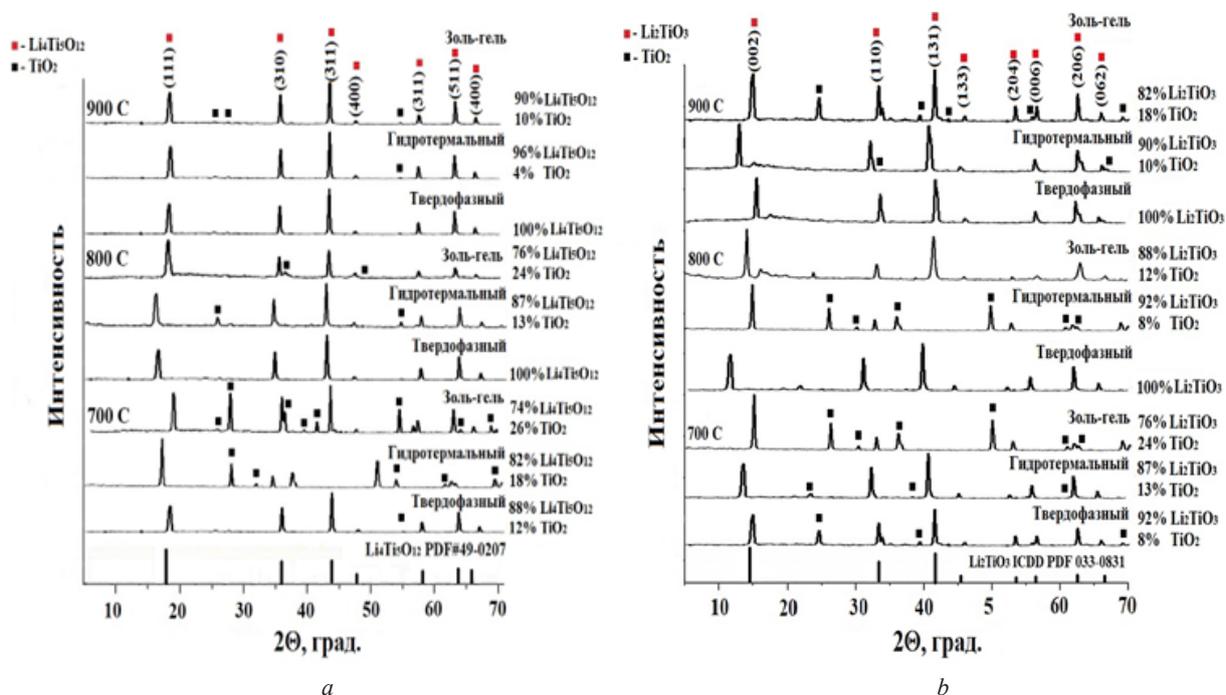


Рис. 2. Рентгенограммы образцов $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (*a*) и Li_2TiO_3 (*b*), полученных различными методами при температуре прокалывания 700–900 °С

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of samples $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (*a*) and Li_2TiO_3 (*b*) obtained by various methods at a calcination temperature of 700–900 °С

а при гидротермальном и золь-гель синтезе фиксируется примесь TiO_2 концентрацией 4 и 10 мас.% соответственно. В образце Li_2TiO_3 , полученном твердофазным методом, примесные фазы TiO_2 не регистрируются, а в образцах, сформированных гидротермальным или золь-гель методами, содержание TiO_2 достигает 10 и 18 мас.% соответственно.

Параметр элементарной ячейки a двойного оксида $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ изменяется в диапазоне от 7,737 до 8,401 Å, что соответствует справочному значению 8,358 Å. Похожие закономерности наблюдаются для Li_2TiO_3 , справочное значение параметра элементарной ячейки которого составляет 5,027 Å. Приведенные в табл. 1 размеры элементарной ячейки структуры Li_2TiO_3 находятся в диапазоне от 4,715 до 5,288 Å, что свидетельствует о получении многофазных продуктов. Объем ячейки незначительно изменяется в зависимости от способа формирования структуры. Так, наибольший объем ячейки, $V = 592,9 \text{ \AA}^3$, зафиксирован в структуре $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, полученной твердофазным методом при 900 °С, наименьший, равный $V=162,3 \text{ \AA}^3$, – для образца, прокаленного при 700 °С. Данное обстоятельство обусловлено различиями в температурах спекания. Для образца Li_2TiO_3 , полученного твердофазным способом при 900 °С, максимальный объем ячейки составляет $136,6 \text{ \AA}^3$, а минимальный – $127,0 \text{ \AA}^3$.

Т а б л и ц а 1. Параметры кристаллической структуры двойных оксидов $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и Li_2TiO_3 , полученных различными методами

Table 1. Parameters of the crystal structure of double oxides $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and Li_2TiO_3 obtained by various methods

Метод синтеза Synthesis method	Образец Sample	Температура прокаливания, °С Calcination temperature, °С	Параметры кристаллической структуры Crystal structure parameters		
			d , нм	a , Å	V , Å ³
Твердофазный	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	700	26,5	7,822	478,6
		800	26,6	8,289	569,7
		900	26,5	8,401	592,9
	Li_2TiO_3	700	26,8	5,539	169,9
		800	23,9	5,027	127,0
		900	27,0	5,026	136,6
Гидротермальный	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	700	26,5	7,731	462,1
		800	26,4	8,762	672,7
		900	26,4	8,031	517,9
	Li_2TiO_3	700	27,1	4,859	114,7
		800	23,7	5,610	176,6
		900	23,7	4,957	121,8
Золь-гель	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	700	25,5	5,455	162,3
		800	23,4	7,906	494,4
		900	23,4	8,283	568,3
	Li_2TiO_3	700	27,2	4,715	104,8
		800	23,4	5,252	144,9
		900	23,4	8,283	147,8

С увеличением температуры синтеза образцов расчет параметров кристаллической структуры усложняется, что обусловлено протеканием параллельных процессов формирования двойных оксидов Li_2TiO_3 и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и их кристаллизацией. В зависимости от метода синтеза титанатов лития размеры кристаллитов изменяются в диапазоне от 25,5 до 26,4 нм у двойного оксида $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и от 26,5 до 27,0 нм у двойного оксида Li_2TiO_3 .

Для подтверждения образования фазы титанатов лития были проанализированы ИК-фурье-спектры прокаленных при 800 °С образцов. На рис. 3 представлены фрагменты спектров среднего ИК-диапазона, измеренные для образцов Li_2TiO_3 (а) и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (б), полученных различными методами. Пики, находящиеся в диапазоне волновых чисел 400–900 см^{-1} , соответствуют симметричным валентным колебаниям октаэдрических групп. Образцы оксидов Li_2TiO_3 (а) и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (б), полученные твердофазным методом, показывают два сильных диапазона 416–429 и 660–661 см^{-1} , соответствующие асимметричным валентным колебаниям связей титан-кислород

в октаэдрической позиции. Полосы, появившиеся при 1504 см^{-1} , относятся к антисимметричным валентным колебаниям анионов CO_3^{2-} . Образцы, полученные гидротермальным и золь-гель методом, демонстрируют дополнительные более слабые полосы на 471 , 513 , 531 см^{-1} . Наличие дополнительных полос и их уширение возникает из-за беспорядка в структуре, частичной инверсии или частичного замещения ионов Li-Ti и появления фазы рутила.

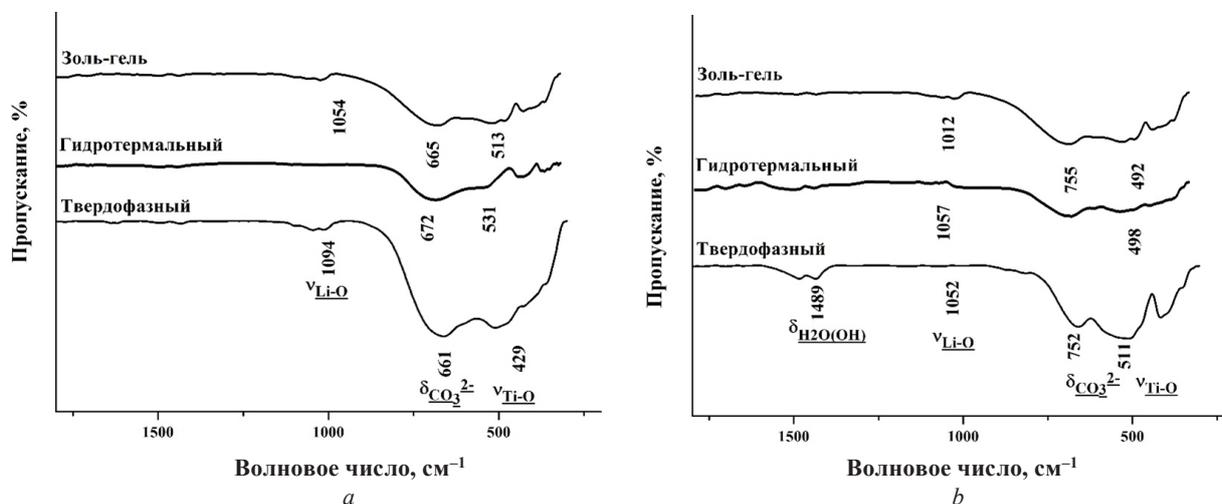


Рис. 3. Фрагменты ИК-фурье-спектров прокаленных при 800 °C образцов $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (a) и Li_2TiO_3 (b), полученных различными методами

Fig. 3. Fragments of IR Fourier spectra of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (a) and Li_2TiO_3 (b) samples calcined at 800 °C , obtained by various methods

Данные сканирующей электронной микроскопии оксидных образцов $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ приведены на рис. 4 (a, c, e), Li_2TiO_3 – на рис. 4 (b, d, f). Анализ приведенных изображений доказывает, что выбор метода синтеза существенно влияет на морфологию получаемых образцов.

Из рис. 4 видно, что, меняя условия синтеза, можно варьировать морфологию образцов, включая различные элементы их текстуры, такие как сферы, червеобразные волокна или пористые губки. В образце $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, полученном твердофазным методом (рис. 4, a), преобладают достаточно однородные монолитные сферообразные частицы с размером около 250 нм , агрегированные в скопления частиц неправильной формы микронного размера. Похожую тенденцию демонстрируют частицы Li_2TiO_3 , полученные твердофазным методом (рис. 4, b). Образцам $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и Li_2TiO_3 , произведенным гидротермальным методом (рис. 4, c, d), помимо достаточно однородной морфологии плотных частиц размером около 300 нм , свойственна двухуровневая иерархическая организации. Образцы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и Li_2TiO_3 , полученные золь-гель методом (рис. 4, e, f), имеют сросшуюся, извилистую червеобразную текстуру, напоминающую губчатую, с поперечным диаметром элементов около 1 мкм , что может быть результатом химических превращений, например, растворения компонентов исходной системы или обезвоживания гидроксидов металлов. Поры данных образцов представляют собой полости, каналы, щели и пористые губки в твердой матрице.

На изотермах низкотемпературной адсорбции-десорбции азота образцами двойных оксидов $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (рис. 5, a, c, e) и Li_2TiO_3 (рис. 5, b, d, f) имеются черты изотерм типа IVa, характерные для мезопористых материалов, по классификации ИЮПАК. Однако поскольку петли гистерезиса на изотермических кривых соответствуют типу H3, измеренные изотермы можно отождествлять с изотермами псевдотипа II, присущими макропористым телам. Петли H3 имеют две особенности: во-первых, адсорбционные ветви напоминают изотермы II типа, и, во-вторых, нижний предел ветвей десорбции расположен на уровне относительного давления p/p_0 , вызываемого кавитацией, связанной, как правило, с образованием макропор, пустот или каверн, не полностью заполненных конденсатом.

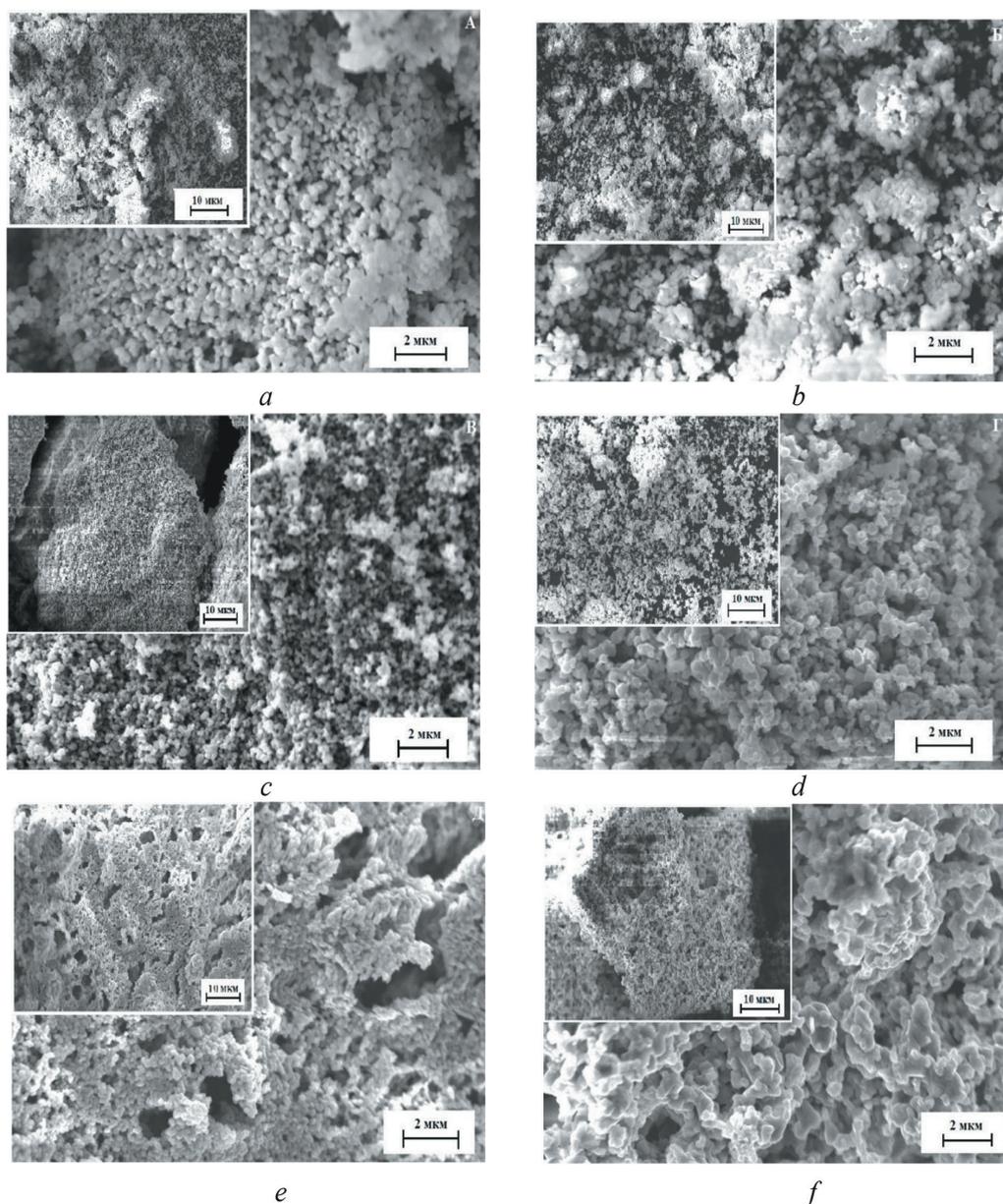


Рис. 4. Изображения СЭМ частиц оксида $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (*a, c, e*) и образцов оксида состава Li_2TiO_3 (*b, d, f*), полученных твердофазным (*a, b*), гидротермальным (*c, d*) и золь-гель (*e, f*) методами ($T_{\text{синтеза}} 800\text{ }^\circ\text{C}$)

Fig. 4. SEM images of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ oxide particles (*a, c, e*) and Li_2TiO_3 oxide samples (*b, d, f*), obtained by solid-phase (*a, b*), hydrothermal (*c, d*) and sol-gel (*e, f*) methods ($T_{\text{synthesis}} 800\text{ }^\circ\text{C}$)

Кривые распределения объема пор по размерам (рис. 5, *a, b, c, f*) демонстрируют нисходящие ветви в области диаметров пор более 1,7 нм и размытые максимумы в области диаметров пор около 30–50 нм. Интенсивность максимумов незначительна, что соответствует низким значениям удельных объемов мезопор образцов, равных 0,01–0,03 $\text{см}^3/\text{г}$ (табл. 2). На кривых распределения мезопор по размерам (рис. 5, *d, e*) максимумы отсутствуют.

Значения удельной площади поверхности литиево-титановых оксидов, полученных разными методами, невысоки и составляют 7–16 $\text{м}^2/\text{г}$ (табл. 2). Немногоим более других развита удельная поверхность двойного оксида $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, синтезированного золь-гель методом (16 $\text{м}^2/\text{г}$), а самое низкое значение, равное 7 $\text{м}^2/\text{г}$, имеет оксид Li_2TiO_3 , полученный гидротермальным методом. Средние размеры мезопор синтезированных образцов, определенные методом ВЖН по результатам капиллярно-конденсационных измерений, составляют 4–10 нм.

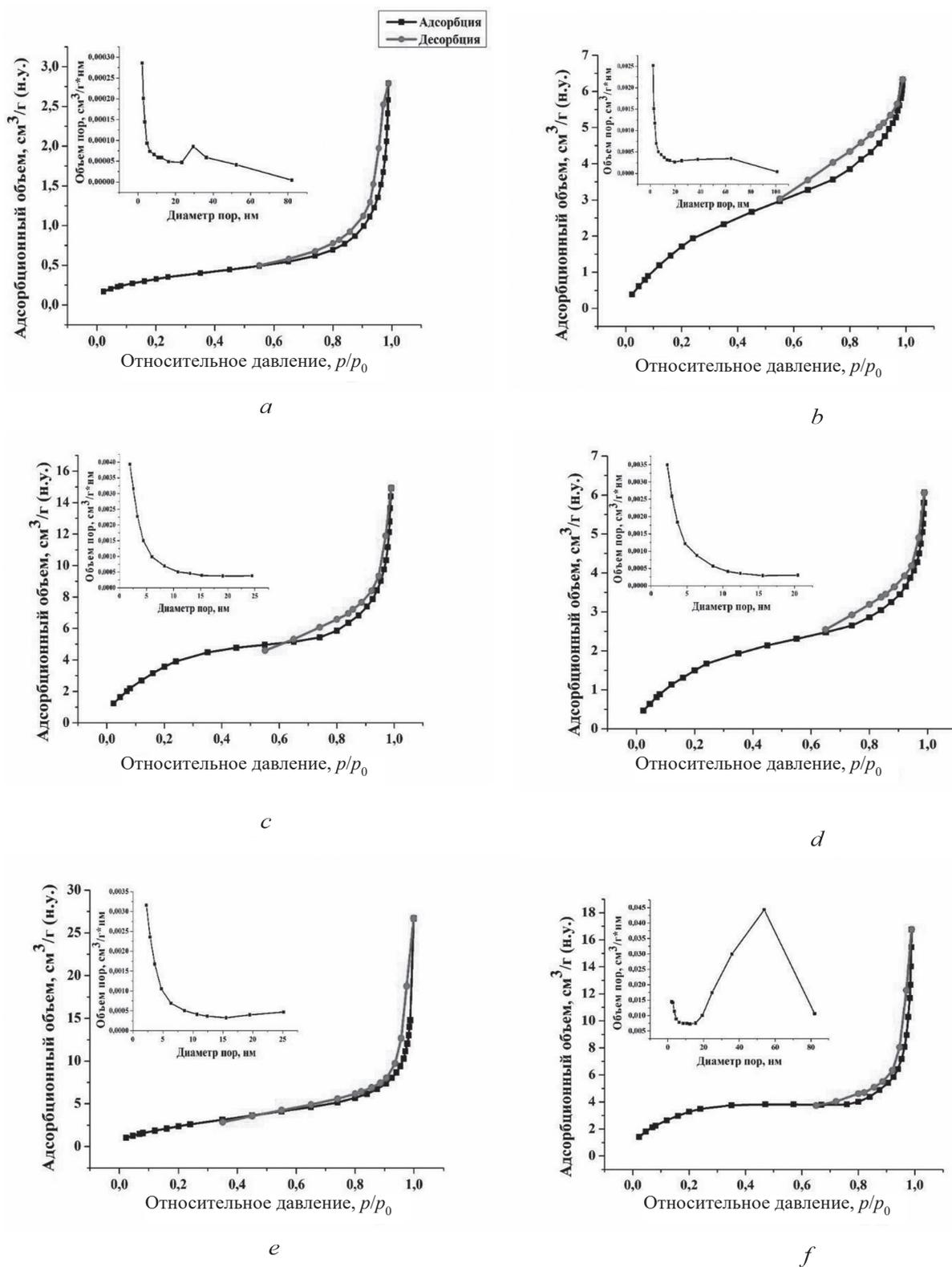


Рис. 5. Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и кривые распределения объема пор по размерам оксидов $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (a, c, e) и Li_2TiO_3 (b, d, f), полученных твердофазным (a, b), гидротермальным (c, d) и золь-гель (e, f) методами и температуре прокаливания 800 °C

Fig. 5. Isotherms of low-temperature nitrogen adsorption-desorption and pore volume distribution curves for oxides $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (a, c, e) and Li_2TiO_3 (b, d, f), obtained by solid phase (a, b), hydrothermal (c, d) and sol-gel (e, f) methods and calcination temperature 800 °C

Т а б л и ц а 2. Текстурные и адсорбционные характеристики прокаленных при 800 °С двойных оксидов $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и Li_2TiO_3 , полученных различными методамиT a b l e 2. Texture and adsorption characteristics of double oxides $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and Li_2TiO_3 calcined at 800 °C, obtained by various methods

Метод синтеза Synthesis method	Образец Sample	$A_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г $A_{\text{ВЕТ}}$, m ² /g	$V_{\text{ВН des}}$, см ³ /г $V_{\text{ВН des}}$, cm ³ /g	$D_{\text{ВН des}}$, нм $D_{\text{ВН des}}$, nm	Адсорбционная емкость ионов лития, ммоль/г Adsorption capacity of lithium ions, mmol/g
Твердофазный	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	8	0,02	8	7,9
	Li_2TiO_3	9	0,01	4	6,3
Гидротермальный	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	10	0,03	8	4,3
	Li_2TiO_3	7	0,01	6	3,7
Золь-гель	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	16	0,03	6	3,1
	Li_2TiO_3	13	0,03	10	2,7

Итак, в целом, учитывая форму изотерм и петель гистерезиса, а также низкие значения удельной площади поверхности и объема пор, текстуру полученных образцов двойных оксидов $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и Li_2TiO_3 , следует определять, как макромезопористую.

Наибольшей адсорбционной емкостью обладают образцы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и Li_2TiO_3 , полученные твердофазным методом – 7,9 и 6,3 ммоль/г соответственно. Образцы, полученные гидротермальным методом, имеют значение адсорбционной емкости в пределах 3,7–4,3 ммоль/г. Адсорбционная емкость для образцов $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и Li_2TiO_3 составила 3,1 и 2,7 ммоль/г соответственно. Таким образом, двойные оксиды лития-титана, полученные из анатаза, характеризуются в 1,2–1,3 раза более высокой адсорбционной емкостью по сравнению с полученными из рутила адсорбентами.

Заключение. Методами твердофазного, гидротермального и золь-гель синтеза получены двойные литиево-титановые оксиды составов $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и Li_2TiO_3 . Установлены закономерности изменения параметров кристаллической структуры в зависимости от условий получения. Показано, что фаза двойного оксида $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ образуется в результате твердофазного синтеза при 800 °С. Образец имеет макромезопористую текстуру ($A_{\text{ВЕТ}} = 8 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\text{sp des}} = 0,02 \text{ см}^3/\text{г}$, $D_{\text{ВН des}} = 8 \text{ нм}$) и характеризуется наименьшим значением размера кристаллитов, равным 26,4 нм, и параметром a кристаллической решетки, равным 8,358 Å. Аналогичные закономерности характерны для двойного оксида Li_2TiO_3 , полученного твердофазным способом при 800 °С. Рассчитанный параметр кристаллической решетки (5,027 Å) близок к справочному значению, а средний размер кристаллитов составляет 23,9 нм, что доказывает высокое содержание кристаллической фазы. При отсутствии примесных фаз увеличение температуры прокаливания от 700 до 900 °С повышает степень кристалличности структуры. Образец Li_2TiO_3 имеет макромезопористую текстуру ($A_{\text{ВЕТ}} = 9 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\text{sp des}} = 0,01 \text{ см}^3/\text{г}$, $D_{\text{ВН des}} = 4 \text{ нм}$). Оксиды $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и Li_2TiO_3 , полученные твердофазным и гидротермальным методами, обладают однородной морфологией и состоят из монолитных сферообразных частиц размером около 250 нм. Образцы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и Li_2TiO_3 , полученные золь-гель методом, имеют сросленную извилистую текстуру, напоминающую губчатую, с поперечным диаметром элементов около 1 мкм. Показано, что полученные твердофазным методом образцы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и Li_2TiO_3 имеют наиболее высокую адсорбционную емкость 7,9 и 6,3 ммоль/г соответственно.

Список использованных источников

1. Extraction of lithium from salt lake brine / X. Zhao [et al.] // Progress in Chemistry. – 2017. – Vol. 29, N 7. – P. 796–808. <https://doi.org/10.7536/PC170313>
2. Study on adsorption extraction process of lithium ion from West Taijinar brine by shaped titanium-based lithium ion sieves / X. Zhu [et al.] // Separation and Purification Technology. – 2021. – Vol. 274. – Art. 119099. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119099>
3. Lithium Recovery from Aqueous Resources and Batteries: A Brief Review / L. Li [et al.] // Johnson Matthey Technology Rev. – 2018. – Vol. 62, N 2. – P. 161–176. <https://doi.org/10.1595/205651317x6966676>
4. A review of lithium-ion battery for electric vehicle applications and beyond / W. Chen [et al.] // Energy Procedia. – 2019. – Vol. 158. – P. 4363–4368. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2019.01.783>
5. A review of rechargeable batteries for portable electronic devices / Ye. Liang [et al.] // InfoMat. – 2019. – Vol. 1, N 1. – P. 6–32. <https://doi.org/10.1002/inf2.12000>

6. Introduction of manganese based lithium-ion Sieve – A review / D. Weng [et al.] // *Progress in Natural Science: Materials International*. – 2020. – Vol. 30, N 2. – P. 139–152. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2020.01.017>
7. Swain, B. Separation and purification of lithium by solvent extraction and supported liquid membrane, analysis of their mechanism: a review / B. Swain // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* – 2016. – Vol. 91, N 10. – P. 2549–2562. <https://doi.org/10.1002/jctb.4976>
8. Applications of lithium-ion batteries in grid-scale energy storage systems / T. Chen [et al.] // *Transactions of Tianjin University*. – 2020. – Vol. 26. – P. 208–217. <https://doi.org/10.1007/s12209-020-00236-w>
9. Hydrothermal Synthesis and Pseudocapacitance Properties of MnO₂ Nanostructures / V. Subramanian [et al.] // *J. Phys. Chem. B*. – 2005. – Vol. 109, N 43. – P. 20207–20214. <https://doi.org/10.1021/jp0543330>
10. Preparation of carbon encapsulated Li₄Ti₅O₁₂ anode material for lithium ion battery through pre-coating method / Q. Cheng [et al.] // *Ionics*. – 2017. – Vol. 23. – P. 3031–3036. <https://doi.org/10.1007/s11581-017-2093-y>

References

1. Zhao X., Wu H., Hao X., Wang L. Extraction of lithium from salt lake brine. *Progress in Chemistry*, 2017, vol. 29, no. 7, pp. 796–808. <https://doi.org/10.7536/PC170313>
2. Zhu X., Yue H., Sun W., Zhang L., Cui Q., Wang H. Study on adsorption extraction process of lithium ion from West Tajinar brine by shaped titanium-based lithium ion sieves. *Separation and Purification Technology*, 2021, vol. 274, art. 119099. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119099>
3. Li L., Deshmane V. G., Paranthaman M. P., Bhave R., Moyer B. A., Harrison S. Lithium Recovery from Aqueous Resources and Batteries: A Brief Review. *Johnson Matthey Technology Review*, 2018, vol. 62, no. 2, pp. 161–176. <https://doi.org/10.1595/205651317x696676>
4. Chen W., Liang J., Yang Zh., Li G. A review of lithium-ion battery for electric vehicle applications and beyond. *Energy Procedia*, 2019, vol. 158, pp. 4363–4368. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2019.01.783>
5. Liang Ye., Zhao Ch.-Z., Yuan H., Chen Yu., Zhang W., Huang J.-Q., Yu D., Liu Yi., Titirici M.-M., Chueh Yu-L., Yu H., Zhang Q. A review of rechargeable batteries for portable electronic devices. *InfoMat*, 2019, vol. 1, no. 1, pp. 6–32. <https://doi.org/10.1002/inf2.12000>
6. Weng D., Duan H., Hou Y., Huo J., Chen L., Zhang F., Wang J. Introduction of manganese based lithium-ion Sieve – A review. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2020, vol. 30, no. 2, pp. 139–152. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2020.01.017>
7. Swain B. Separation and purification of lithium by solvent extraction and supported liquid membrane, analysis of their mechanism: a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2016, vol. 91, no. 10, pp. 2549–2562. <https://doi.org/10.1002/jctb.4976>
8. Chen T., Jin Y., Lv H., Yang A., Liu M., Chen B., Xie Y., Chen Q. Applications of lithium-ion batteries in grid-scale energy storage systems. *Transactions of Tianjin University*, 2020, vol. 26, pp. 208–217. <https://doi.org/10.1007/s12209-020-00236-w>
9. Subramanian V., Zhu H., Vajtai R., Ajayan P., Wei B. Hydrothermal Synthesis and Pseudocapacitance Properties of MnO₂ Nanostructures. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, vol. 109, no. 43, pp. 20207–20214. <https://doi.org/10.1021/jp0543330>
10. Cheng Q., Tang S., Liu C., Lan Q., Zhao J., Liang J., Wei F., Liu Z.-Q., Cao Y.-C. Preparation of carbon encapsulated Li₄Ti₅O₁₂ anode material for lithium ion battery through pre-coating method. *Ionics*, 2017, vol. 23, pp. 3031–3036. <https://doi.org/10.1007/s11581-017-2093-y>

Информация об авторах

Иванец Андрей Иванович – член-корреспондент, д-р хим. наук, профессор, вед. науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: andreiivanets@yandex.ru. ORCID: 0000-0002-3053-317x.

Бичёва Екатерина Сергеевна – аспирант, мл. науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: biolog.ketri@yandex.ru.

Прозорович Владимир Геннадьевич – науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: vladimirprozorovich@gmail.com.

Кузнецова Татьяна Федоровна – канд. хим. наук, доцент, заведующий лабораторией. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: tatyana.fk@gmail.com.

Information about the authors

Ivanets Andrei I. – Corresponding Member, D. Sc. (Chemistry), Professor, Leading Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: andreiivanets@yandex.ru. ORCID: 0000-0002-3053-317x.

Bicheva Ekaterina S. – Postgraduate Student, Junior Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: biolog.ketri@yandex.ru.

Prozorovich Vladimir G. – Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vladimirprozorovich@gmail.com.

Kouznetsova Tatyana F. – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Head of the Laboratory. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tatyana.fk@gmail.com.

ISSN 1561-8323 (Print)
ISSN 2524-2431 (Online)

БИОЛОГИЯ
BIOLOGY

УДК 639.517:591.526
<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-2-129-137>

Поступило в редакцию 16.05.2023
Received 16.05.2023

А. П. Голубев¹, Е. А. Улащик¹, О. А. Бодиловская¹, Ю. Г. Гигиняк²

¹Международный государственный экологический институт имени А. Д. Сахарова
Белорусского государственного университета, Минск, Республика Беларусь
²Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по биоресурсам,
Минск, Республика Беларусь

**ОЦЕНКА ИНВАЗИВНОГО ПОТЕНЦИАЛА ПАРТЕНОГЕНЕТИЧЕСКОГО
МРАМОРНОГО РАКА *PROCAMBARUS VIRGINALIS* LYKO, 2017
(DECAPODA, ASTACIDEA) В ВОДОЕМАХ УМЕРЕННОЙ ЗОНЫ ЕВРОПЫ**

(Представлено членом-корреспондентом В. П. Семенченко)

Аннотация. В эксперименте исследовано воздействие температуры на параметры размножения и роста у самок мраморного рака. При температурах, близких к 20 °С, самки начинали размножаться в возрасте 10–11 месяцев при массе тела 0,84–1,20 г, однако до 80 % их кладок яиц были нежизнеспособными. Длительность эмбриогенеза яиц при повышении температуры от 16–17 до 26–27 °С снижалась от 66–69 до 21–24 суток при нижнем температурном пороге развития, равном 13,1 °С. Аналогичный показатель для частоты линек, которая определяет скорость роста особей, у молоди массой до 0,34 г составлял 13–14 °С, но у половозрелых самок он снижается до 5 °С. В водоемах умеренной зоны с коротким сезоном вегетации самки способны достичь половой зрелости лишь на третье лето жизни и произвести за жизненный цикл не более двух кладок яиц. Отсюда инвазивный потенциал мраморного рака в умеренной зоне Европы весьма ограничен.

Ключевые слова: речные раки, мраморный рак, биологические инвазии, партеногенез, температура, длительность эмбриогенеза, частота линек

Для цитирования. Оценка инвазивного потенциала партеногенетического мраморного рака *Procambarus virginalis* Lyko, 2017 (Decapoda, Astacidea) в водоемах умеренной зоны Европы / А. П. Голубев [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2024. – Т. 68, № 2. – С. 129–137. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-2-129-137>

Alexander P. Golubev¹, Ekaterina A. Ulashchik¹, Olga A. Bodilovskaya¹, Yuri G. Giginjak²

¹International Sakharov Environmental Institute of Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus

²Scientific and Practical Center of the National Academy of Sciences of Belarus for Bioresources,
Minsk, Republic of Belarus

**ASSESSING THE INVASIVE POTENTIAL OF PARTHENOGENETIC MARBLED CRAYFISH
PROCAMBARUS VIRGINALIS LYKO, 2017 (DECAPODA, ASTACIDEA) IN THE WATER BODIES
OF THE TEMPERATE ZONE OF EUROPE**

Abstract. The experiment examined the effect of temperature on the parameters of reproduction and growth in female marbled crayfish. At temperatures close to 20 °C, females began to reproduce at 10–11 months with a body weight of 0.84–1.20 g, but up to 80 % of their egg clutches were nonviable. The duration of egg embryogenesis with an increase in temperature from 16–17 to 26–27 °C decreased from 66–69 days to 21–24 days with a lower temperature development threshold equal to 13.1 °C. A similar molting value that determined the growth rate of individuals in juveniles weighing up to 0.34 g was 13–14 °C, but in sexually mature females it decreased to 5 °C. In water bodies of the temperate zone with a short growing season, females were able to reach sexual maturity only in the third summer of life and produced no more than two clutches of eggs during their life cycle. Hence, the invasive potential of marbled crayfish in the temperate zone of Europe is very limited.

Keywords: crayfish, marble crayfish, invasive species, parthenogenesis, temperature, duration of embryogenesis, moult frequency

For citation. Golubev A. P., Ulashchik E. A., Bodilovskaya O. A., Giginjak Y. G. Assessing the invasive potential of parthenogenetic marbled crayfish *Procambarus virginalis* Lyko, 2017 (Decapoda, Astacidea) in the water bodies of the temperate zone of Europe. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2024, vol. 68, no. 2, pp. 129–137 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-2-129-137>

Введение. В конце XX в. в Германии было впервые обнаружено, что популярный среди аквариумистов стран Европы мраморный рак (Marmorkrebs) неясной видовой принадлежности в аквариумах размножается исключительно посредством партеногенеза, что представляет уникальное явление в инфраотряде Astacidea. Последующие исследования показали, что все аквариумные особи мраморного рака являются триплоидными самками, произошедшими от единственной особи субтропического североамериканского речного рака *Procambarus fallax* (семейство Cambaridae) в результате геномной мутации [1]. Небольшой природный ареал *P. fallax* охватывает лишь бассейн небольшой реки Сатилла в штатах Джорджия и Флорида (США), а все особи в нем размножаются исключительно двуполом размножением. После установления в эксперименте репродуктивной изоляции между самцами *P. fallax* и самками мраморного рака последний был признан отдельным видом *Procambarus virginalis* [2].

С начала XXI в. *P. virginalis* из аквариумов в результате случайного или преднамеренного заноса широко расселился по водоемам многих стран Европы – от Бельгии до Румынии и до Эстонии и от Швеции до Украины и Хорватии. За пределами Европы он обитает в водоемах острова Мадагаскар, Туниса, Израиля, Китая, Тайваня и Японии [3; 4]. В водоемах Беларуси по состоянию на 2022 г. этот вид не обнаружен. Однако он и здесь является достаточно популярным аквариумным видом, что не исключает его проникновение в природную среду. Широкомасштабная экспансия *P. virginalis* по водоемам многих регионов планеты представляет серьезный фактор риска для аборигенных видов речных раков, поскольку все представители Astacidea в водоемах разных регионов занимают сходные экологические ниши. При совместном обитании инвазивные виды вступают в острые конкурентные отношения с аборигенными, которые чаще всего заканчиваются исчезновением последних [3].

Успешная инвазия тех или иных видов во многом определяется степенью соответствия диапазонов изменений биотических и абиотических условий в новых местах обитания пределам зон толерантности к ним у потенциальных вселенцев. Одним из важнейших лимитирующих факторов среды для речных раков является температурный режим водоемов, который оказывает значительное влияние не только на их выживаемость и сезонность размножения, но и на длительность эмбриогенеза и межлиночных интервалов. Увеличение массы речных раков, обладающих твердыми внешними покровами, происходит лишь в первые несколько суток после линьки, пока новые покровы не затвердеют. Поэтому частота линек напрямую определяет и скорость весового роста речных раков. Отсутствие соответствующих литературных данных по влиянию температуры на указанные показатели у *P. virginalis* обусловило необходимость специальных экспериментальных исследований.

Материалы и методы исследования. Исследования были проведены в 2015–2022 гг. на особях из лабораторной культуры *P. virginalis*, содержащейся в МГЭИ им. А. Д. Сахарова БГУ. Культура, полученная от единственной материнской особи, по необходимости находилась в плохо отапливаемом зимой и сильно прогреваемом летом помещении. В течение года температура в нем изменялась от 13–16 °С в декабре-феврале и до 28–32 °С в июле-августе. Однако это же обстоятельство позволило оценить воздействие температурного фактора на исследуемые показатели.

Ювенильные особи в возрасте 2–3 недель рассаживались поодиночке в сосуды объемом 1 л. Затем по мере роста их переводили в аквариумы с объемом воды до 5 л. Все емкости с животными проверялись не реже 1–2 суток для регистрации дат отдельных линек, вымета самками яиц на плеоподы, выхода из них личинок во внешнюю среду, а также для оценки состояния яиц в кладках (живые или погибшие). Всех особей после каждой линьки и выхода молоди из яиц взвешивали. Для дальнейшего анализа использовали лишь значения длительности промежутков времени между двумя последовательными линьками, в течение которых самки не выметывали яиц и не вынашивали молодь.

Ежесуточно в сосудах определяли температуру воды для расчетов средних температур за отдельные периоды эмбрионального развития и межлиночных интервалы. Животных в экспери-

менте кормили живыми личинками хирономид *Chironomus* sp. и молодью дафнии *Daphnia magna*, задаваемыми с избытком. Не реже двух раз в неделю проводили полную смену воды во всех емкостях. Все расчеты статистических показателей проведены в пакете программ Statistica 8.

Результаты и их обсуждение. Самки *P. virginialis* в эксперименте производили кладки круглогодично, однако $\approx 80\%$ из них было произведено в период с ноября по январь. Длительность эмбриогенеза в кладках яиц, произведенных в разные месяцы года, сокращалась от 66–69 суток при 16–17 °С до 21–24 суток при 26–27 °С (рис. 1). Молодь, отрожденная при 16–17 °С, была жизнеспособной, хоть и отличалась замедленным ростом. Напротив, при 26–27 °С новорожденная молодь выживала не более нескольких суток. При этом особи старших возрастов в лабораторной культуре могли существовать неопределенно долгое время даже при годовых колебаниях температуры в пределах от 12 до 32 °С.

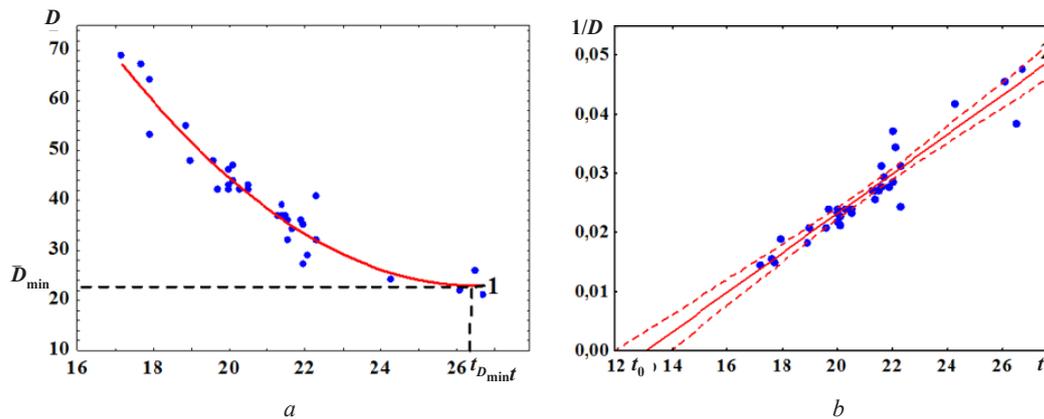


Рис. 1. Зависимость длительности эмбрионального развития (D , сутки) у *Procambarus virginialis* от температуры (t , °С) (а): 1 – линия уравнения (2); зависимость скорости эмбрионального развития ($1/D$, сутки⁻¹) у *Procambarus virginialis* от температуры (t , °С) (б): 2 – линия уравнения (5).

Пунктирные линии – доверительный интервал 95 %

Fig. 1. Dependence of the duration of embryonic development (D , days) in *Procambarus virginialis* on temperature (t , °С) (а): 1 – is the line of equation (2); dependence of the rate of embryonic development ($1/D$, day⁻¹) in *Procambarus virginialis* on temperature (t , °С) (б): 2 – is the line of equation (5). Dashed lines – 95 % confidence interval

Поэтому не случайно, что в эксперименте большинство кладок было произведено в период с декабря по февраль. В таком случае яйца развивались, а новорожденная молодь росла в более благоприятных температурных условиях. Скорее всего, это является своеобразной «генетической памятью», унаследованной *P. virginialis* от своего предкового вида *P. fallax*, в природном ареале последнего летняя температура водоемов может достигать 33–36 °С.

Зависимость длительности эмбриогенеза у *P. virginialis* (D , сутки) от средней температуры за этот период (t , °С) по нашим данным может быть описана уравнением полинома второй степени (рис. 1, а):

$$D = at^2 + bt + D_0, \tag{1}$$

где D_0 – условное значение D при $t = 0$ °С; a и b – эмпирические коэффициенты.

Координаты вершины кривой (1), соответствующие температуре, при которой длительность развития яиц минимальна ($t_{D_{\min}}$) и минимальной длительности эмбриогенеза (D_{\min}), рассчитываются согласно

$$t_{D_{\min}} = \frac{-b}{2a} \text{ и } D_{\min} = D_0 - \frac{b^2}{4a}.$$

Уравнение (1) в численной форме имеет вид:

$$D = 0,51t^2 - 27,06t + 381,6. \tag{2}$$

Из (2) следует, что $t_{D_{\min}} \approx 26,5$ °С и $D_{\min} \approx 22,7$ суток.

Скорость эмбриогенеза *P. virginalis* ($1 / D$, сутки⁻¹) линейно снижается с уменьшением средней температуры (t , °C) за период эмбриогенеза (рис. 1, *b*). Отсюда связь между D и t следует «правилу суммы эффективных температур»:

$$S = D(t - t_0), \quad (3)$$

где S – сумма эффективных температур (градусо-дни), являющаяся постоянной величиной; t_0 – температура биологического нуля, или нижний температурный порог развития, также являющаяся константой.

Из (3) выводится уравнение линейной зависимости $1 / D$ от t

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{S}t - \frac{t_0}{S}, \quad (4)$$

которое в численной форме имеет вид

$$1 / D = 0,00335t - 0,0439. \quad (5)$$

Коэффициент корреляции Спирмена (r) между $1 / D$ и t в (5) достигает 0,9424. Исходя из (5) получаем, что $S = 1 : 0,00335 \approx 298,5$ градусо-дней, а $t_0 = 0,0439 \cdot 298,5 \approx 13,1$ °C.

Исходя из уравнений (2) и (5), температурный диапазон, в котором возможно успешное эмбриональное развитие и рост новорожденной молоди *P. virginalis*, достаточно узок – в пределах от 13 до 27 °C. Значение $t_0 \approx 13,1$ °C, соответствующее нижней температурной границе для эмбрионального развития у *P. virginalis*, очень близко к аналогичному показателю у субтропического североамериканского красного болотного рака *Procambarus clarkii* ($\approx 14,5$ °C), но значительно выше, чем у европейского длиннопалого рака *Astacus leptodactylus* ($\approx 0,5$ °C). (Рассчитано нами по данным [5] и [6].)

Однако в водоемах г. Днепр (Украина) яйценосные самки *P. virginalis* были обнаружены даже в конце октября, когда температура воды опустилась ниже 10 °C [7]. Скорее всего, их яйца были выметаны в конце лета – начале осени, когда температура водоема еще превышала t_0 . В таком случае в конце октября яйца *P. virginalis* могли уже находиться в стадии зимней эмбриональной диапаузы, типичной для речных раков умеренной зоны. Однако остается неясным, способны ли такие яйца пережить продолжительный и холодный зимний период.

Аналогичный подход был применен и для определения нижних температурных границ протекания линек у *P. virginalis*, фактически, нижнего температурного предела для его соматического роста. Линька у десятиногих раков – сложный процесс, находящийся в антагонистических отношениях с процессом размножения [8]. Процесс линьки у речных раков инициируется гормоном экдизоном, который вырабатывает Y-орган, находящийся в глазном стебельке. Там же расположена и синусовая железа (X-орган), которая выделяет гонадостимулирующий гормон (ГСГ). Он активизирует деятельность гонад, развитие яйцеклеток и вымет яиц на плеоподы, но ингибирует активность экдизона. Мраморный рак при температуре, близкой к 20 °C, начинает производить первые кладки яиц в возрасте 10–12 месяцев при массе тела 0,84–1,20 г. При этом яйценосные самки не линяют, поскольку сброс экзоскелета неизбежно привел бы к гибели кладки яиц. Поэтому длительность межлиночных интервалов у яйценосных самок речных раков выше, чем у нежйценосных.

Длительность интервалов между двумя последовательными линьками (D_m) даже у одноразмерных особей при равных температурах изменяется в достаточно широких пределах в зависимости от физиологического состояния животных, фотопериода, обеспеченности пищей и пр. Тем не менее, для молоди, половозрелых самцов и нежйценосных самок десятиногих раков установлена статистически значимая положительная зависимость между D_m и массой их тела (W):

$$D_m = pW^q, \quad (6)$$

где p и q – эмпирические коэффициенты. Степенные коэффициенты q в уравнении (6) не превышают 0,2–0,3, что говорит о весьма слабом возрастании D_m с массой особей. Поэтому при оценке воздействия температуры на частоту линек для нивелировки влияния массы тела на

D_m особи в эксперименте были разделены на четыре размерно-возрастные группы, в пределах которых масса тела изменялась приблизительно в 2,5 раза. Первые две группы включали ювенильных особей с еще неразвитой половой системой. Первую из них составили особи массой от 0,05 до 0,13 г и возрастом до 4 месяцев, а вторую – особи массой от 0,14 до 0,32 г в возрасте 4–6 месяцев. В третью группу вошли особи, достигшие предрепродуктивного возраста (6–10 месяцев), с массой в пределах от 0,33 до 0,83 г. Четвертую группу образовали особи в возрасте 10–14 месяцев, находившиеся в начале репродуктивного периода; их масса изменялась от 0,84 до 2,08 г. В этой группе для дальнейшего анализа использованы значения D_m лишь у самок, которые в промежутках между двумя последовательными линьками не производили яйца (таблица).

Коэффициенты уравнения (7) для разных размерно-возрастных групп *Procambarus virginalis*

Coefficients of equation (7) for different size-age groups *Procambarus virginalis*

Размерная группа Size group	Диапазон массы тела, мг Body weight range, mg	S_m , градусо-дни S_m , degree days	t_0 , °C	r	Номер уравнения* Equation number*
1	0,05–0,13	87,1	14,1	0,6435	7а
2	0,14–0,32	141,4	13,0	0,6539	7б
3	0,33–0,83	632,9	≈0	0,3443	7в
4	0,84–2,08	483,1	5,0	0,3871	7г

Пр и м е ч а н и е. * – линии регрессии уравнений 7а–7г для разных размерных групп представлены на рис. 2.
N o t e. * – regression lines of equations 7a–7g for different size groups are presented in Fig. 2.

Зависимость частоты линек ($1 / D_m$, сутки⁻¹) от температур (t , °C) в первых двух группах имеет линейный характер (рис. 2, а, б). Отсюда связь между этими показателями следует уравнению, аналогичному (4), т. е. подчиняется «правилу суммы эффективных температур»:

$$\frac{1}{D_m} = \frac{1}{S_m} t - \frac{t_0}{S_m}. \tag{7}$$

В уравнении (7) S_m – сумма эффективных температура (градусо-дни) за межлиночный период, являющаяся для особей данной размерной группы постоянной величиной; t_0 – температура биологического нуля, или нижний температурный порог протекания линек, также являющаяся константой. Значения коэффициентов уравнения (7) для разных размерно-возрастных групп *P. virginalis* представлены в таблице.

Значения t_0 для первой и второй групп *P. virginalis* равны соответственно 14,1 и 13,0 °C, что близко к аналогичному показателю для скорости эмбрионального развития у этого вида. Значения t_0 для роста ювенильных особей субтропического по происхождению вида *P. virginalis* оказались существенно выше аналогичных данных для молоди близкородственных видов речных раков умеренной зоны. Рассчитанные нами по данным [9] значения t_0 для удельной скорости роста и частоты линек у сеголетков длиннопалого *A. leptodactylus* и сигнального *Pacifastacus leniusculus* раков в возрасте до 80 суток находятся в пределах 5–8 °C.

Для третьей размерной группы (0,320–0,830 г) (рис. 2, в) статистически значимой связи между $1 / D_m$ и t не установлено ($r = 0,3443$). Это объясняется тем, что у особей этой возрастной группы синусовая железа уже начинает вырабатывать ГСГ. Увеличение содержания ГСГ в организме постепенно ингибирует активность экдизона, что нарушает нормальное течение процесса линек и вызывает незакономерные колебания интервалов между ними. Эти процессы у разных особей происходят с неодинаковой скоростью, что нарушает выявленную в младших возрастных группах линейную связь (7) между $1 / D_m$ и t .

Для самок 4-й возрастной группы (рис. 2, д), у которых было возможно выделить межлиночные интервалы без образования яйцеклеток и вымет яиц, выявлена определенная тенденция к уменьшению $1 / D_m$ при снижении температуры со значением $t_0 = 5,0$. Следовательно, нижний температурный предел зоны соматического роста половозрелых особей данного вида значительно ниже, чем для их развивающихся яиц.

По нашим данным (таблица) у начавших размножаться особей мраморного рака нижний температурный порог для протекания процесса линек, а следовательно, и соматического роста

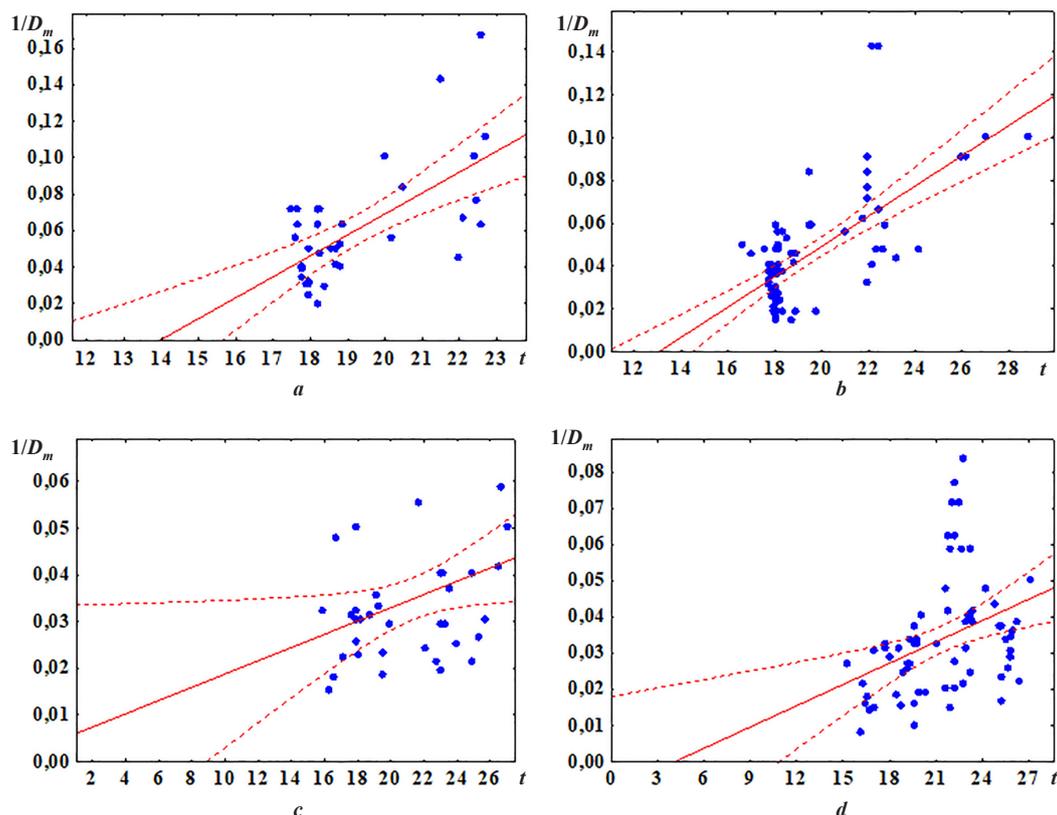


Рис. 2. Зависимость частоты линек ($1/D_m$, сутки⁻¹) от температуры (t , °C) у разных размерно-возрастных групп *Procambarus virginalis*: *a* – ювенильные особи, масса 0,05–0,13 г; прямая – линия уравнения (7а); *b* – ювенильные особи, масса 0,14–0,32 г; прямая – линия уравнения (7б); *c* – особи на стадии перехода в половой зрелости, масса 0,33–0,83 г; прямая – линия уравнения (7в); *d* – половозрелые особи, масса 0,84–2,08 г; прямая – линия уравнения (7г). Параметры уравнений (7а)–(7г) представлены в таблице

Fig. 2. Dependence of the frequency of molts ($1/D_m$, day⁻¹) on temperature (t , °C) in different size-age groups of *Procambarus virginalis*: *a* – juveniles, weight 0.05–0.13 g; the straight line – is the line of equation (7a); *b* – juveniles, weight 0.14–0.32 g; the straight line is the line of equation (7b); *c* – individuals at the stage of transition to puberty, weight 0.33–0.83 g; the straight line – is the line of equation (7v); *d* – sexually mature individuals, weight 0.84–2.08 g; the straight line – is the line of equation (7r). The parameters of equations (7a)–(7r) are presented in Table

теоретически может снижаться до 5 °C, что находится в хорошем соответствии с данными других авторов. Так, значение t_0 для удельной скорости роста этого вида, рассчитанное нами по [10], составляет 7,5 °C.

В экспериментах, проведенных в Эстонии с половозрелыми самками *P. virginalis*, содержащимися зимой в емкости на открытом воздухе, по меньшей мере, одна особь облыняла за 30-дневный период, когда температура воды изменялась в пределах 5,1–9,5 °C. Половозрелые самки *P. virginalis* (средняя масса 2,1 г), содержащиеся в период с сентября по апрель в бассейне на открытом воздухе, успешно пережили зиму, даже когда температура воды в бассейне в январе снизилась до 2 °C. Их выживаемость к апрелю составляла 60 %, тогда как у более мелких особей (средняя масса 0,9 г) в таких же условиях, она не превысила 8 % [11].

Согласно [12], выживаемость *P. virginalis* в природном водоеме за 240-дневный период, целиком включающий зимние месяцы, составляла 25 %. При этом большинство случаев гибели особей приходилось именно на холодный период года, когда температура воды снижалась до 2–3 °C. При этом все выжившие особи зимой не питались [11; 12], находясь без движения фактически в состоянии анабиоза. Выход из него происходил лишь при весеннем прогреве воды в апреле до 5–7 °C.

Следовательно, половозрелые особи *P. virginalis* в водоемах умеренной зоны вполне способны пережить холодный период года, даже когда температура воды снижается до 2 °C. По нашим данным нижний температурный предел протекания процесса линек у половозрелых особей

P. virginalis не превышает 5 °С. Поэтому их соматический рост, хоть в первое время и с малой скоростью, возобновляется уже в начале апреля и вполне может продлиться до конца октября (сезон вегетации), т. е. в течение почти семи месяцев.

Период времени с температурой, благоприятной для эмбрионального развития яиц у этого вида, превышающей $t_0 = 13,0$ °С, (сезон размножения) в водоемах умеренной зоны значительно короче. Например, в прибрежной зоне озера Мясстро с типичным для озер Беларуси терморезимом он длится не более 5 месяцев – с начала мая до конца сентября [13]. За сезон размножения кумулятивная сумма эффективных для эмбриогенеза *P. virginalis* температур (S_{sum}):

$$S_{\text{sum}} = \sum_{i=1}^n (t - 13,1 \text{ °С}),$$

где t – температура в каждые последовательные сутки этого сезона (°С), равна 753 градусо-дня.

Согласно (5), сумма эффективных температур за период эмбриогенеза у *P. virginalis* составляет 298,5 градусо-дней, отсюда при 20 °С значение D равно приблизительно 43 сут. В наших экспериментах самки вскоре после выхода молоди из яиц линяли, однако новую кладку яиц они производили, и то далеко не всегда, лишь после еще одной линьки. Средняя длительность последующего межлиночного интервала у особей массой 2 г составляет еще 44 сут. Поэтому в реальности половозрелые самки в водоемах умеренной зоны за сезон размножения успевают в лучшем случае выносить не более двух кладок. Но если отрождение молоди даже из первой кладки произойдет в первой половине сезона размножения, молодь до его окончания не успеет достичь размеров половозрелых особей. Отсюда их смертность в последующем зимнем периоде будет особенно высокой.

В наших экспериментах свыше 70 % произведенных кладок являлись нежизнеспособными, в т. ч. большинство первых кладок у особей, достигающих половой зрелости. Жизнеспособные кладки чаще всего производили самки в возрасте свыше 14–15 месяцев. В водоемах умеренной зоны это соответствует третьему лету жизни, учитывая два продолжительных зимних периода. Поэтому в водоемах умеренной зоны время генерации *P. virginalis* достигает двух календарных лет, как и у значительно более крупного (минимальная масса половозрелых особей ≈ 12 г), но холодоустойчивого длиннопалого рака.

Облигатный партеногенез значительно повышает потенциал роста численности природных популяций *P. virginalis*, поскольку все особи (а не половина, как в двуполых популяциях) в них являются самками. Теоретически, новую инвазивную популяцию этого вида может основать даже единственная особь, произведшая за жизненный цикл хотя бы одну кладку. Однако низкая жизнеспособность кладок и очень высокая смертность молоди в холодный период года репродуктивный потенциал существенно снижают. Поэтому скорость расселения *P. virginalis* по Европе значительно ниже, чем других североамериканских инвазивных видов – сигнального *P. leniusculus* и полосатого *Faxonius (Orconectes) limosus* раков. Оба вида происходят из умеренной зоны Северной Америки и потому хорошо адаптированы к низким зимним температурам.

Сигнальный рак среди всех инвазивных видов речных раков Европы имеет самый обширный ареал. Он обитает во многих странах Западной и Центральной Европы, Балтии, а в Скандинавии распространен вплоть до Северного Полярного круга, образуя повсеместно устойчивые популяции с высокой численностью [3]. Полосатый рак, впервые обнаруженный на северо-западе Беларуси в 1997 г., за 20 лет распространился от ее западной границы к востоку на 200 км, а в 2022 г. он был найден и в водоемах Минска.

В противоположность этим видам *P. virginalis* хоть и имеет в Европе достаточно большой ареал, но в нем он обнаружен лишь в небольшом числе водоемов. В некоторых из них единоразово были найдены лишь единичные особи, дальнейшая судьба которых осталась неизвестной. Известен и ряд популяций этого вида, существующих достаточно продолжительный срок. Они находятся, преимущественно, в южных частях ареала с более теплым климатом и продолжительными сезонами вегетации и размножения. В их числе – популяция в соединяющемся с Дунаем канале вблизи г. Братислава (Словакия) [14].

Относительно долговременного существования самовоспроизводящихся популяций *P. virginalis* в северных районах европейского ареала (Германия, Эстония, Швеция) существуют обоснованные сомнения [15] по упомянутым выше причинам. Наилучшими потенциальными

местами обитания *P. virginalis* в Центральной и Северной Европе являются подогреваемые водоемы, где температура, по меньшей мере, в местах сброса подогретых вод, в течение года не падает ниже 5–8 °С. Например, в Беларуси ими являются водоемы-охладители Березовской и Лукомльской ГРЭС. Однако устойчивый тренд повышения температуры водоемов умеренной зоны Европы, заданный глобальным потеплением, со временем будет создавать все более благоприятные условия для существования в них инвазивных популяций *P. virginalis*.

В настоящее время оптимальными для инвазии *P. virginalis* являются водоемы в субтропических и тропических регионах Азии и Африки. Так, этот вид, проникший на Мадагаскар, очень быстро расселился по всему острову, став здесь массовым и даже промысловым видом [4]. Однако тем самым он поставил под угрозу существование эндемичных видов речных раков семейства Parastacidae, которые к тому же являются единственными аборигенными видами Astacidea во всей Африке.

В водоемах умеренной зоны Европы популяции *P. virginalis* существуют не более немногих десятков поколений. Возможно, за такой короткий срок у них еще не в полной мере выработались физиологические и биохимические механизмы адаптации к низким зимним температурам. Однако поскольку некоторая часть ювенильных особей все же оказалась способной пережить зимний период, она может стать исходным материалом для естественного отбора на повышение устойчивости к зимним температурам.

Природные популяции партогенетических видов представляют собой совокупность генетически различных клонов, которые могут отличаться по разным признакам, в том числе и по границам зон температурной толерантности. Тогда в процессе естественного отбора определенное селективное преимущество будут получать клоны с повышенной устойчивостью ювенильных особей к зимним температурам. Это в конечном итоге может вывести всю популяцию *P. virginalis* на более высокий уровень устойчивости к зимним температурам и увеличит ее шансы на выживание и в более высоких широтах. Это станет дополнительным фактором риска для аборигенной фауны водоемов Европы.

Список использованных источников

1. The enigmatic Marmorkrebs (marbled crayfish) is the parthenogenetic form of *Procambarus fallax* (Hagen, 1870) / P. Martin [et al.] // Contributions to Zoology. – 2010. – Vol. 79, N 3. – P. 107–118. <https://doi.org/10.1163/18759866-07903003>
2. The marbled crayfish as a paradigm for saltational speciation by autopolyploidy and parthenogenesis in animals / G. Vogt [et al.] // Biology Open. – 2015. – Vol. 4, N 11. – P. 1583–1594. <https://doi.org/10.1242/bio.014241>
3. Kouba, A. Continental-wide distribution of crayfish species in Europe: update and maps / A. Kouba, A. Petrussek, P. Kozák // Knowledge and Management of Aquatic Ecosystems. – 2014. – Vol. 413. – Art. 5. <https://doi.org/10.1051/kmae/2014007>
4. Ecological plasticity and commercial impact of invasive marbled crayfish populations in Madagascar / R. Andriantsoa [et al.] // BMC Ecology. – 2019. – Vol. 19. – Art. 8. <https://doi.org/10.1186/s12898-019-0224-1>
5. Optimizing reproductive performance and embryonic development of red swamp crayfish *Procambarus clarkii* by manipulating water temperature / S. Jin [et al.] // Aquaculture. – 2019. – Vol. 510. – P. 32–42. <https://doi.org/10.1016/j.aquaculture.2019.04.066>
6. Aydın, H. Effects of different water temperatures on the hatching time and survival rates of the freshwater crayfish *Astacus leptodactylus* (Esch., 1823) eggs / H. Aydın, M. K. Dilek // Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences. – 2004. – Vol. 4, N 2. – P. 75–79.
7. Novitsky, R. The first records of Marmorkrebs [*Procambarus fallax* (Hagen, 1870) f. *virginalis*] (Crustacea, Decapoda, Cambaridae) in Ukraine / R. Novitsky, M. Son // Ecol. Montenegrina. – 2016. – Vol. 5. – P. 44–46. <https://doi.org/10.37828/em.2016.5.8>
8. Transcriptomic analysis of crustacean molting gland (Y-organ) regulation via the mTOR signaling pathway / S. Shyamal [et al.] // Scientific Reports. – 2018. – Vol. 8. – Art. 7307. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-25368-x>
9. Hargioğly, M. M. A comparison of the growth and survival of two freshwater crayfish species, *Astacus leptodactylus* Eschscholtz and *Pacifastacus leniusculus* (Dana), under different temperature and density regimes / M. M. Hargioğly // Aquaculture International. – 2009. – Vol. 17. – P. 31–43. <https://doi.org/10.1007/s10499-008-9177-7>
10. Ontogeny of the Marmorkrebs (marbled crayfish): a parthenogenetic crayfish with unknown origin and phylogenetic position / R. Seitz [et al.] // Journal of Experimental Zoology. – 2005. – Vol. 303, N 5. – P. 393–405. <https://doi.org/10.1002/jez.a.143>
11. Kaldre, K. Invasive non-indigenous crayfish species as a threat to the noble crayfish (*Astacus astacus* L.) populations in Estonia / K. Kaldre. – Tallinn, 2018. – 124 p.
12. Veselý, L. Hardy exotics species in temperate zone: can “warm water” crayfish invaders establish regardless of low temperatures? / L. Veselý, M. Buřič, A. Kouba // Scientific Reports. – 2015. – Vol. 5. – Art. 16340. <https://doi.org/10.1038/srep16340>
13. Бюллетень экологического состояния озер Нарочь, Мясстро, Баторино (2015 год) / Т. В. Жукова [и др.]; под общ. ред. Т. М. Михеевой. – Минск, 2016. – 99 с.

14. Slovak section of the Danube has its well-established breeding ground of marbled crayfish *Procambarus fallax* f. *virginalis* / B. Lipták [et al.] // Knowledge and Management of Aquatic Ecosystems. – 2017. – Vol. 418. – Art. 40. <https://doi.org/10.1051/kmae/2017029>

15. The first record of the parthenogenetic Marmorkrebs (Decapoda, Astacida, Cambaridae) in the wild in Saxony (Germany) raises the question of its actual threat to European freshwater ecosystems / P. Martin [et al.] // Aquatic Invasions. – 2010. – Vol. 5, N 4. – P. 397–403. <https://doi.org/10.3391/ai.2010.5.4.09>

References

1. Martin P., Dorn N. J., Kawai T., van der Heiden C., Scholtz G. The enigmatic Marmorkrebs (marbled crayfish) is the parthenogenetic form of *Procambarus fallax* (Hagen, 1870). *Contributions to Zoology*, 2010, vol. 79, no. 3, pp. 107–118. <https://doi.org/10.1163/18759866-07903003>

2. Vogt G., Falckenhayn C., Schrimpf A., Schmid K., Hanna K., Panteleit J., Helm M., Schulz R., Lyko F. The marbled crayfish as a paradigm for saltational speciation by autopolyploidy and parthenogenesis in animals. *Biology Open*, 2015, vol. 4, no. 11, pp. 1583–1594. <https://doi.org/10.1242/bio.014241>

3. Kouba A., Petrušek A., Kozák P. Continental-wide distribution of crayfish species in Europe: update and maps. *Knowledge and Management of Aquatic Ecosystems*, 2014, vol. 413, art. 5. <https://doi.org/10.1051/kmae/2014007>

4. Andriantsoa R., Tönges S., Panteleit J., Theissingner K., Carneiro V. C., Rasamy J., Lyko F. Ecological plasticity and commercial impact of invasive marbled crayfish populations in Madagascar. *BMC Ecology*, 2019, vol. 19, art. 8. <https://doi.org/10.1186/s12898-019-0224-1>

5. Jin Sh., Jacquín L., Huang F., Xiong M., Li R., Lek S., Li W., Liu J., Zhang T. Optimizing reproductive performance and embryonic development of red swamp crayfish *Procambarus clarkii* by manipulating water temperature. *Aquaculture*, 2019, vol. 510, pp. 32–42. <https://doi.org/10.1016/j.aquaculture.2019.04.066>

6. Aydın H., Kamil Dilek M. Effects of different water temperatures on the hatching time and survival rates of the freshwater crayfish *Astacus leptodactylus* (Esch., 1823) eggs. *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 2004, vol. 4, pp. 75–79.

7. Novitsky R., Son M. The first records of Marmorkrebs [*Procambarus fallax* (Hagen, 1870) f. *virginalis*] (Crustacea, Decapoda, Cambaridae) in Ukraine. *Ecologica Montenegrina*, 2016, vol. 5, pp. 44–46. <https://doi.org/10.37828/em.2016.5.8>

8. Shyamal S., Das S., Guruacharya A., Mykles D. L., Durica D. S. Transcriptomic analysis of crustacean molting gland (Y-organ) regulation via the mTOR signaling pathway. *Scientific Reports*, 2018, vol. 8, art. 7307. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-25368-x>

9. Hargiögly M. M. A comparison of the growth and survival of two freshwater crayfish species, *Astacus leptodactylus* Eschscholtz and *Pacifastacus leniusculus* (Dana), under different temperature and density regimes. *Aquaculture International*, 2009, vol. 17, pp. 31–43. <https://doi.org/10.1007/s10049-008-9177-7>

10. Seitz R., Vilpoux K., Hopp U., Harzsch S., Maier G. Ontogeny of the Marmorkrebs (marbled crayfish): a parthenogenetic crayfish with unknown origin and phylogenetic position. *Journal of Experimental Zoology*, 2005, vol. 303, no. 5, pp. 393–405. <https://doi.org/10.1002/jez.a.143>

11. Kaldre K. *Invasive non-indigenous crayfish species as a threat to the noble crayfish (Astacus astacus L.) populations in Estonia*. Tallinn, 2018. 124 p.

12. Veselý L., Buřič M., Kouba A. Hardy exotics species in temperate zone: can “warm water” crayfish invaders establish regardless of low temperatures? *Scientific Reports*, 2015, vol. 5, art. 16340. <https://doi.org/10.1038/srep16340>

13. Zhukova T. V. [et al.]. *Bulletin of the ecological state of lakes Naroch, Myastro, Batorino (2015)*. Minsk, 2016. 99 p. (in Russian).

14. Lipták B., Mojžičsová M., Grulfa D., Christophoryová J., Jablonski D., Bláha M., Petrušek A., Kouba A. Slovak section of the Danube has its well-established breeding ground of marbled crayfish *Procambarus fallax* f. *virginalis*. *Knowledge and Management of Aquatic Ecosystems*, 2017, vol. 418, art. 40. <https://doi.org/10.1051/kmae/2017029>

15. Martin P., Shen H., Füllner G., Scholtz G. The first record of the parthenogenetic Marmorkrebs (Decapoda, Astacida, Cambaridae) in the wild in Saxony (Germany) raises the question of its actual threat to European freshwater ecosystems. *Aquatic Invasions*, 2010, vol. 5, no. 4, pp. 397–403. <https://doi.org/10.3391/ai.2010.5.4.09>

Информация об авторах

Голубев Александр Петрович – д-р биол. наук, доцент, профессор кафедры. Международный государственный экологический институт им. А. Д. Сахарова БГУ (ул. Долгобродская, 23/1, 220070, Минск, Республика Беларусь). E-mail: algiv@rambler.ru.

Улащик Екатерина Александровна – аспирант. Международный государственный экологический институт им. А. Д. Сахарова БГУ (ул. Долгобродская, 23/1, 220070, Минск, Республика Беларусь). E-mail: ulasikekaterina@gmail.com.

Бодиловская Ольга Александровна – канд. биол. наук, доцент. Международный государственный экологический институт им. А. Д. Сахарова БГУ (ул. Долгобродская, 23/1, 220070, Минск, Республика Беларусь). E-mail: olga_iseu@tut.by. ORCID: 0000-0001-5781-6973.

Гигиняк Юрий Григорьевич – канд. биол. наук, доцент, вед. науч. сотрудник. НИЦ НАН Беларуси по биоресурсам (ул. Академическая, 27, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: antarctida_2010@mail.ru.

Information about the authors

Golubev Alexander P. – D. Sc. (Biology), Associate Professor, Professor of the Department. International Sakharov Environmental Institute of Belarusian State University (23/1, Dolgobrodskaya Str., 220070, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: algiv@rambler.ru.

Ulashchik Ekaterina A. – Postgraduate Student. International Sakharov Environmental Institute of Belarusian State University (23/1, Dolgobrodskaya Str., 220070, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ulasikekaterina@gmail.com.

Bodilovskaya Olga A. – Ph. D. (Biology), Associate Professor. International Sakharov Environmental Institute of Belarusian State University (23/1, Dolgobrodskaya Str., 220070, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: olga_iseu@tut.by. ORCID: 0000-0001-5781-6973.

Giginjak Yuri G. – Ph. D. (Biology), Associate Professor, Leading Researcher. Scientific and Practical Center of the National Academy of Sciences of Belarus for Bioresources (27, Akademicheskaya Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: antarctida_2010@mail.ru.

ISSN 1561-8323 (Print)
ISSN 2524-2431 (Online)

МЕДИЦИНА
MEDICINE

УДК [615-454.1:611.018.52]:616-089.844
<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-2-138-147>

Поступило в редакцию 16.02.2024
Received 16.02.2024

**В. Г. Богдан¹, А. С. Доронькина², И. П. Жаворонок², Е. В. Федорова²,
Т. А. Филиппович², С. Г. Лепешко², С. В. Маньковская²**

¹Отделение медицинских наук Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь
²Институт физиологии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь

**АНГИОГЕННЫЕ И АНТИНОЦИЦЕПТИВНЫЕ ЭФФЕКТЫ
ГЕНОТЕРАПЕВТИЧЕСКОЙ КОНСТРУКЦИИ pcDNA_VEGF165 В УСЛОВИЯХ
ХРОНИЧЕСКОЙ ИШЕМИИ КОНЕЧНОСТИ В ЭКСПЕРИМЕНТЕ *IN VIVO***

(Представлено академиком В. А. Кульчицким)

Аннотация. Впервые в эксперименте *in vivo* установлен положительный сочетанный (ангиогенный и антиноцицептивный) эффект применения отечественной генноинженерной конструкции pcDNA_VEGF165 в условиях моделированной ишемии мышц конечности. Плазмида с геном, кодирующим белок VEGF165 (pcDNA_VEGF165), может являться основой для создания первых в Республике Беларусь генотерапевтических лекарственных средств.

Ключевые слова: хроническая ишемия нижних конечностей, генная терапия, плазмида, фактор роста эндотелия сосудов, VEGF

Для цитирования. Ангиогенные и антиноцицептивные эффекты генотерапевтической конструкции pcDNA_VEGF165 в условиях хронической ишемии конечности в эксперименте *in vivo* / В. Г. Богдан [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2024. – Т. 68, № 2. – С. 138–147. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-2-138-147>

**Vasiliy G. Bogdan¹, Anastasiya S. Doronkina², Irina P. Zhavoronok², Ekaterina V. Fedorova²,
Tatyana A. Filippovich², Stanislav G. Lepeshko², Svetlana V. Mankovskaya²**

¹Department of Medical Sciences of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus
²Institute of Physiology of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

**ANGIOGENIC AND ANTINOCICEPTIVE EFFECTS OF THE GENOTHERAPY CONSTRUCTION
pcDNA_VEGF165 IN THE CONDITIONS OF CHRONIC LIMB ISCHEMIA IN AN *IN VIVO* EXPERIMENT**

(Communicated by Academician Vladimir A. Kulchitsky)

Abstract. For the first time, an *in vivo* experiment has established a positive combined (angiogenic and antinociceptive) effect of using the domestic genetically engineered construction pcDNA_VEGF165 under conditions of simulated limb muscle ischemia. A plasmid with a gene encoding the protein VEGF165 (pcDNA_VEGF165) may be the basis for creating the first gene therapy drugs in the Republic of Belarus.

Keywords: chronic ischemia complications of the extremities, gene therapy, plasmid, vascular endothelial growth, VEGF

For citation. Bogdan V. G., Doronkina A. S., Zhavoronok I. P., Fedorova E. V., Filippovich T. A., Lepeshko S. G., Mankovskaya S. V. Angiogenic and antinociceptive effects of the genotherapy construction pcDNA_VEGF165 in the conditions of chronic limb ischemia in an *in vivo* experiment. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2024, vol. 68, no. 2, pp. 138–147 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-2-138-147>

Введение. В настоящее время хроническая ишемия нижних конечностей (ХИНК) является одной из самых распространенных патологий сердечно-сосудистой системы среди населения старше 50 лет. Несмотря на применение современных методов лекарственного, хирургического

и эндоваскулярного лечения, ампутация конечности часто оказывается единственной возможностью продлить жизнь пациенту [1–4]. В связи с этим разработка и интеграция в клиническую практику новых эффективных медицинских технологий не теряет своей актуальности.

Одним из способов решения этой проблемы является терапевтический ангиогенез, основанный на стимуляции роста новых сосудов в ишемизированных мышцах путем введения ангиогенных факторов роста, их генов или стволовых/прогениторных клеток. В последние годы именно генная терапия считается наиболее перспективной стратегией лечения пациентов, страдающих ХИНК. При этом векторные конструкции на основе кольцевой ДНК (плазмиды), кодирующие в своей последовательности определенный белок или несколько белков, обладающих терапевтическими эффектами, привлекают все больше внимания ученых в качестве наиболее безопасного технологического инструмента для доставки целевого продукта. В мире проводится ряд экспериментальных и клинических исследований различных ДНК-препаратов, применяемых при ишемии нижних конечностей [5–9]. Значительная часть работ посвящена использованию генотерапевтических конструкций с фактором роста эндотелия сосудов (от англ. Vascular Endothelial Growth Factor; VEGF) и его изоформами (VEGF165 и VEGF121) [6; 9–11]. Механизм ангиогенного эффекта данного белка обусловлен его способностью селективно стимулировать миграцию и пролиферацию эндотелиальных клеток, экспрессию в них активаторов плазминогена, увеличивать сосудистую проницаемость [10].

Целью работы является оценка ангиогенных и антиноцицептивных эффектов применения отечественной генно-инженерной плазмидной конструкции pcDNA_VEGF165 в условиях моделированной хронической ишемии конечности у экспериментальных животных.

Материалы и методы исследования. Исследование проведено на 90 половозрелых крысах Wistar возрастом 8 месяцев, содержащихся в условиях вивария ГНУ «Институт физиологии НАН Беларуси» при температуре $22,0 \pm 1,0$ °C и 12/12 ч цикле ночь/день со свободным доступом к воде и пище. Протокол исследования одобрен Комитетом по биоэтике (протокол № 1 от 26.01.2023).

Генотерапевтическая конструкция – плазида с геном, кодирующим белок VEGF165 (pcDNA_VEGF165), разработана в ГНУ «Институт биоорганической химии НАН Беларуси». Субстанция передана в ГНУ «Институт физиологии НАН Беларуси» в виде стерильного раствора для инъекций.

Моделирование хронической недостаточности артериального кровоснабжения (ишемии) задней конечности у крыс выполняли по разработанному нами способу [уведомление о положительном результате предварительной экспертизы по заявке на выдачу патента на изобретение № а20230305 от 26.01.2024]. В стерильных условиях под внутривенным тиопенталовым наркозом (30 мг/кг массы животного) крысу фиксировали за лапки с помощью четырех держалок. После этого выполняли местное обезболивание (40 мкл 1 %-ного раствора лидокаина гидрохлорида, подкожно) вдоль места предполагаемого разреза. Затем производили рассечение кожи в проекции прохождения сосудисто-нервного пучка на внутренней поверхности бедра с последующим выделением, перевязыванием бедренной артерии двумя лигатурами под паховой связкой и выше места ее подколенной бифуркации. После этого участок бедренной артерии между лигатурами длиной не менее 12 мм иссекали. После операции в течение 28 суток лабораторную крысу размещали в индивидуальной клетке в условиях ограничения подвижности.

На 28-е сутки после моделирования патологии животных методом рандомизации распределили на 3 группы (по 30 крыс в каждой). В качестве критериев приемлемости рандомизации считали отсутствие внешних признаков заболеваний и гомогенность групп по массе тела (± 10 %). Животные первой группы (группа «Ишемия») не получали специального лекарственного лечения. Во второй группе на 28-е сутки в ишемизированную мышцу бедра осуществляли однократное введение физиологического раствора в объеме 200 мкл (группа «Ишемия + ФР»). В третьей группе в этот же временной срок в пораженную мышцу однократно внутримышечно вводили раствор pcDNA_VEGF165 в дозе 100 мкг (группа «Ишемия + VEGF165»). Общий период наблюдения составил 70 суток.

Оценку ангиогенного эффекта проводили на основании сравнительного морфометрического исследования скелетных мышц конечности у лабораторных крыс до лечения, а также на 7, 14, 28 и 42 сутки после генной терапии/введения физиологического раствора (соответственно на 28, 35,

42, 56 и 70 сутки моделирования ишемии). Животных всех групп (по 6 особей) выводили из эксперимента в вышеуказанные сроки.

Для гистологического исследования проводили забор мышц бедра и голени оперированной и здоровой задней конечности. Фрагменты тканей фиксировали в 10 %-ном нейтральном забуференном растворе формалина в течение не менее 24 ч. Далее осуществляли гистологическую подготовку в вакуумном тканевом процессоре KD-TS6B (Китай) и заливку в парафин. Парафиновые срезы толщиной 4–5 мкм, полученные при помощи ротационного микротомы CUT 5062 (SLEE medical, Германия), наносили на предметные стекла с адгезивным покрытием. После депарафинизации в ксилоле и обезживания в растворах этилового спирта возрастающей концентрации гистологические срезы окрашивали гематоксилином и эозином по стандартной методике. Для объективной оценки состояния артериального кровоснабжения мышц проводили морфометрический анализ соотношения количества кровеносных сосудов, приходящихся на одно мышечное волокно, в 10 полях зрения при увеличении $\times 400$.

Исследование функций ишемизированных мышц задних конечностей у экспериментальных животных во всех группах выполняли путем измерения порога ноцицептивной реакции, паттернов походки до-, а также на 7, 14, 21, 28, 35, 42, 56 и 70 сутки после оперативного вмешательства.

Оценку порога ноцицептивной реакции (ПНР) у экспериментальных животных проводили с помощью теста «Рандалла-Селитто» [12]. Процедуру осуществляли поочередно на обеих задних конечностях для каждой особи с применением аппарата PanLab (Испания).

Изменения паттернов походки изучали используя аппаратно-программный комплекс CatWalk ХТ версии 10.6 (Noldus, Голландия). Каждое животное тестировали до получения трех адекватных пробежек (вариация < 75 %, время пробежки < 5 с).

Площадь отпечатка оценивали в квадратных сантиметрах (см^2), а интенсивность отпечатка – в абсолютных единицах измерения (абс. ед.).

Статистическую обработку полученных результатов исследования выполняли с помощью программ Statistica 10. При нормальном распределении признака данные представлены в виде среднего значения \pm стандартного отклонения ($M \pm Sd$), при распределении признака, отличного от нормального, – в виде медианы и межквартильного интервала ($Me [Q25 \%; Q75 \%]$). Оценку статистической значимости количественных признаков определяли с помощью t -критерия Стьюдента и критериев Вилкоксона для зависимых и Манна–Уитни для независимых выборок в парных сравнениях.

Результаты и их обсуждение. До проведения терапии (на 28-е сутки после выполнения оперативного вмешательства) в ишемизированных мышцах бедра и голени во всех трех опытных группах зафиксировано снижение более чем в 2 раза количества кровеносных сосудов по сравнению со здоровой конечностью, при $p = 0,001$ для всех групп (таблица).

В группе «Ишемия» у животных в скелетных мышцах *бедра* количество сосудов на 7-е сутки наблюдения продолжало оставаться сниженным в сравнении со здоровой конечностью на 54,30 %, на 14-е – на 46,95 %, на 28-е – на 43,76 %, на 42-е – на 43,24 % ($p = 0,001$ для всех групп). В мышцах *голени* – на 49,37 %, на 14-е – на 54,18 %, на 28-е – на 53,06 %, на 42-е – на 41,06 % ($p = 0,001$ для всех групп).

При введении физиологического раствора у лабораторных животных второй группы на протяжении всего эксперимента отмечено стабильно низкое количество кровеносных сосудов в скелетных мышцах бедра и голени оперированной конечности в сравнении с исследуемыми мышцами здоровой конечности. Указанные показатели были сопоставимы со значениями группы «Ишемия» ($p > 0,05$).

Морфометрический анализ мышечной ткани бедра и голени группы «Ишемия + VEGF165» на 7-е и 14-е сутки после лечения показал, что введение раствора pcDNA_VEGF165 крысам не приводило к значимым различиям между количеством сосудов, приходящихся на одно мышечное волокно, по сравнению с группами «Ишемия» и «Ишемия + ФР» ($p > 0,05$).

Вместе с тем введение раствора модифицированной плазмиды лабораторным животным сопровождалось достоверным увеличением количества сосудов в ишемизированных мышцах *бедра* относительно группы «Ишемия» на 28-е сутки на 55,24 % и на 42-е – на 71,03 % ($p = 0,001$).

Динамика изменения количества кровеносных сосудов в скелетных мышцах задних конечностей крыс
Dynamics of changes in the number of blood vessels in the skeletal muscles of the hindlimbs of rats

Задняя конечность Hindlimb		Срок наблюдения, сутки Observation period, days				
		до введения / 28 после операции	7 после введения / 35 после операции	14 после введения / 42 после операции	28 после введения / 56 после операции	42 после введения / 70 после операции
Здоровая	бедро	4,39 ± 0,82	4,42 ± 0,82	4,43 ± 0,80	4,41 ± 0,81	4,44 ± 0,79
	голень	3,98 ± 0,70	3,97 ± 0,69	3,98 ± 0,71	3,97 ± 0,76	3,97 ± 0,69
Ишемия	бедро	1,96 ± 0,80*	2,02 ± 0,79*	2,35 ± 1,01*	2,48 ± 0,97*	2,52 ± 0,79*
	голень	1,99 ± 0,90*	2,01 ± 0,94*	2,03 ± 0,86*	2,07 ± 0,95*	2,34 ± 1,10*
Ишемия + ФР	бедро	1,92 ± 0,87*	1,91 ± 0,88*	2,24 ± 0,88*	2,50 ± 0,96*	2,56 ± 1,12*
	голень	1,88 ± 0,90*	1,91 ± 0,90*	2,10 ± 0,91*	2,19 ± 0,69*	2,55 ± 0,86*
Ишемия + VEGF	бедро	1,97 ± 0,74*	2,01 ± 0,73*	2,52 ± 0,80*	3,85 ± 1,19*#^	4,31 ± 1,31#^
	голень	1,99 ± 0,77*	2,02 ± 0,79*	2,17 ± 0,72*	4,00 ± 1,23#^	4,35 ± 1,23#^

Примечание: * – наличие статистически значимых отличий средних значений относительно здоровой конечности ($p < 0,05$); # – наличие статистически значимых отличий средних значений относительно группы «Ишемия» ($p < 0,05$); ^ – наличие статистически значимых отличий средних значений относительно группы «Ишемия + ФР» ($p < 0,05$).

Note: * – the presence of statistically significant differences in the average values relative to a healthy limb ($p < 0.05$); # – the presence of statistically significant differences in the average values relative to the “Ischemia” group ($p < 0.05$); ^ – the presence of statistically significant differences in the average values relative to the “Ischemia + FR” group ($p < 0.05$).

для обеих групп). При этом по отношению к показателям для мышц здоровой конечности лабораторных животных количество капилляров оставалось сниженным на 7-е сутки – на 54,52 % ($p = 0,001$), на 14-е – на 43,11 % ($p = 0,001$), на 28-е – на 12,70 % ($p = 0,04$). К 42-м суткам количество сосудов в мышечной ткани бедра оперированной конечности соответствовало значениям, характерным для здоровой конечности животного ($p = 0,31$), что указывало на процесс восстановления кровоснабжения в ишемизированной мышце.

После введения pcDNA_VEGF165 в мышечных волокнах голени крыс количество сосудов также увеличивалось относительно группы «Ишемия» на 28-е – на 93,24 %, на 42-е – на 85,90 % ($p = 0,001$ для обеих групп). Однако показатели не достигали значений для аналогичных мышц здоровой конечности крыс и оставались сниженными на 7-е сутки – на 49,11 % ($p = 0,001$), на 14-е – на 45,48 % ($p = 0,001$). Вместе с тем на 28-е и 42-е сутки наблюдения установлено, что количество сосудов в ишемизированных мышцах голени достигло значений, полученных при исследовании мышц здоровой конечности и даже имело тенденцию к увеличению на 0,75 % ($p = 0,75$) и 9,57 % ($p = 0,021$) соответственно. Это подтверждало выраженный стимулирующий ангиогенный эффект генно-инженерной плазмидной конструкции.

Морфологическая картина скелетных мышц (бедра и голени) здоровой конечности крыс на 28-е, 42-е и 70-е сутки эксперимента представлена плотными пучками миоцитов, в толще которых проходили полнокровные венулы и артериолы, содержавшие единичные эритроциты. Просветы сосудов были широкими, эндотелиальные клетки – без патологических изменений (рис. 1, a–f).

При гистологическом исследовании мышц бедра и голени на 28-е сутки наблюдений в группах «Ишемия» и «Ишемия + VEGF165» зафиксировано отсутствие существенных различий в морфологической картине. В обоих случаях зарегистрированы ишемические и атрофические изменения мышечных клеток, пролиферация клеток эндо- и перимизия (рис. 1, g, j, m, p).

При микроскопическом исследовании мышц бедра задней конечности лабораторных животных из группы «Ишемия» на 42-е сутки эксперимента прогрессировали ишемические изменения миоцитов, появлялись единичные очаги регенерации миобластов; на 70-е сутки – выявляли нарастание атрофических изменений мышечных клеток, фиброз стромы (рис. 1, h, i). В скелетных мышцах голени грызунов после моделирования хронической ишемии нижней конечности на 42-е сутки после моделирования прогрессировали атрофические и ишемические изменения мышечных клеток; на 70-е – нарастали атрофические изменения миоцитов, выявляли пролиферацию микрососудов и признаки гиперплазии соединительной ткани (рис. 1, k, l).

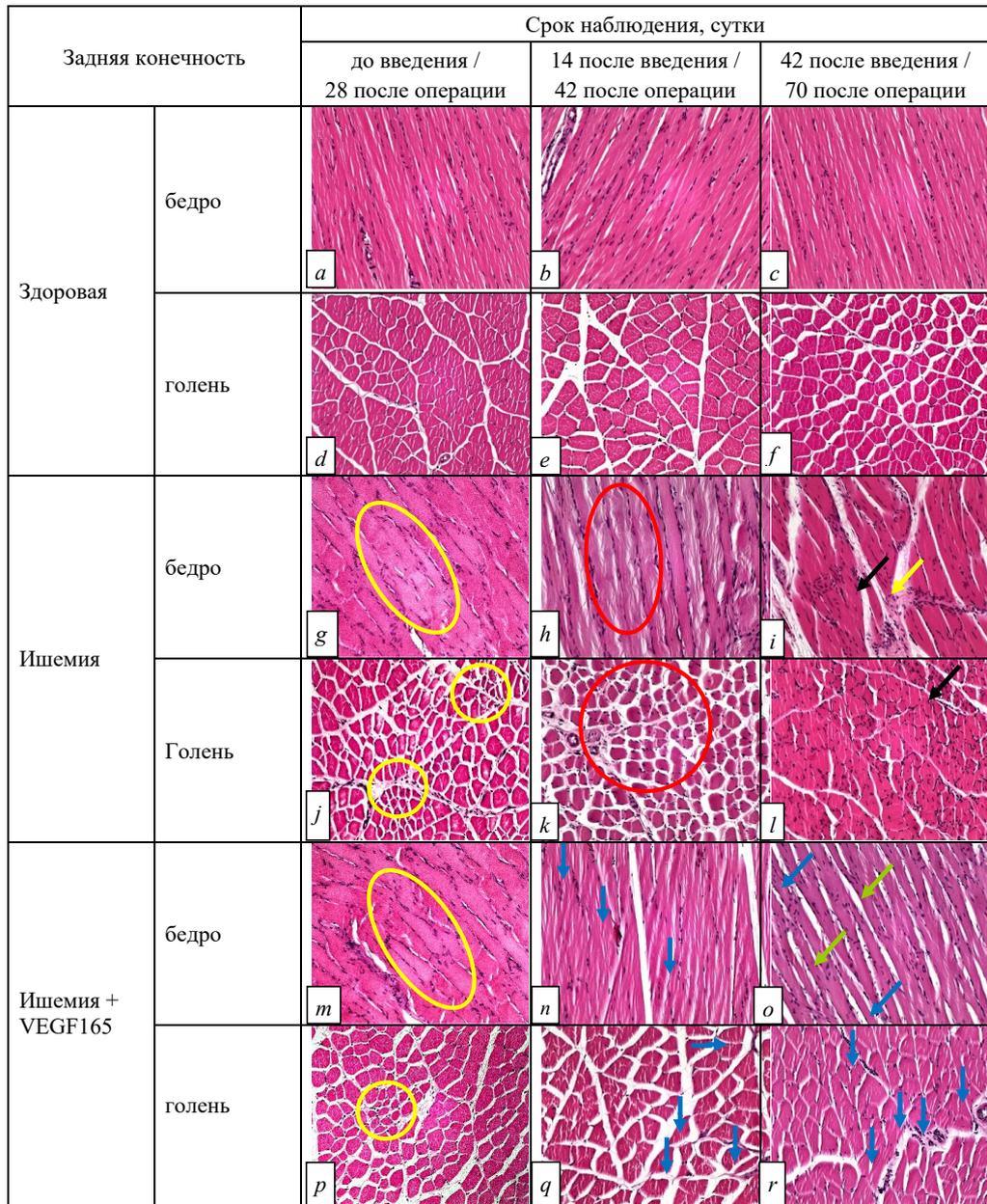


Рис. 1. Морфологическая структура скелетных мышц бедра и голени опытных крыс (окраска гематоксилином и эозином, увеличение $\times 200$): *a–f* – гистологическая картина без особенностей; *g, j, m, p* – мышечные волокна с признаками ишемии и атрофии (желтый овал); *h, k* – мышечные волокна с признаками ишемии (красный овал); *i, l* – мышечные волокна с признаками ишемии и атрофии (черная стрелка), фиброз стромы (желтая стрелка); *n, q, o, r* – пролиферация сосудов (синяя стрелка), очаги регенерирующих миобластов (зеленая стрелка)

Fig. 1. Morphological structure of skeletal muscles of the thigh and lower leg of experimental rats (stained with hematoxylin and eosin, magnification $\times 200$): *a–f* – histological picture without features; *g, j, m, p* – muscle fibers with signs of ischemia and atrophy (yellow oval); *h, k* – muscle fibers with signs of ischemia (red oval); *i, l* – muscle fibers with signs of ischemia and atrophy (black arrow), stroma fibrosis (yellow arrow); *n, q, o, r* – vascular proliferation (blue arrow), foci of regenerating myoblasts (green arrow)

Введение раствора плазмидной конструкции с участком гена VEGF165 лабораторным крысам с хронической ишемией на 14-е сутки после терапии приводило к уменьшению очагов некроза и очаговой пролиферации микрососудов в мышцах бедра; на 42-е – усиленному новообразованию сосудов микроциркуляторного русла, ослаблению ишемических и фибротических изменений мышечной ткани, регенерации миобластов (рис. 1, *n, o*). В мышцах голени грызунов

наблюдалась аналогичная морфологическая картина: на 14-е сутки выявлялась очаговая пролиферация микрососудов среди мышечных волокон; на 42-е – усиленное новообразование кровеносных сосудов капиллярного типа, ослабление ишемических и фибротических изменений мышечной ткани, регенерация миобластов (рис. 1, *q, r*).

В гистологических препаратах мышечной ткани голени и бедра группы «Ишемия + VEGF165» на 14-е сутки после локального введения плазмидной конструкции отмечена активная пролиферация сосудов с увеличением их количества к 42-м суткам наблюдения.

Моделирование ишемии правой задней конечности у крыс приводило к развитию механической гипералгезии на 7-е сутки после операции, что выражалось в снижении значений ПНР оперированной конечности на 32,4 % (с 132,5 [129,5; 138,8] до 89,5 [83,0; 92,0] г; $p = 0,0015$) по сравнению со значениями до операции. Последующий 3-недельный мониторинг показал незначительное снижение параметров ПНР у экспериментальных животных. На 35-е и 42-е сутки после операции (7-е и 14-е сутки после введения препарата соответственно) при межгрупповом сравнении зафиксировано отсутствие статистически значимых различий ПНР ($p \geq 0,05$). На 56-е сутки наблюдения (28-е сутки после введения препарата) в группе «Ишемия + VEGF165» зарегистрировано статистически значимое увеличение показателя ПНР оперированной конечности на 18,2 и 19,5 % относительно значений, зафиксированных в группах «Ишемия» и «Ишемия + ФР» ($p = 0,023$ и $p = 0,012$ соответственно). К 70-м суткам исследования (42-е сутки после введения препарата) отмечали дальнейшее статистически значимое увеличение ПНР у животных из группы, получивших генную терапию, хотя он не достиг значений до операции ($p = 0,012$; рис. 2).

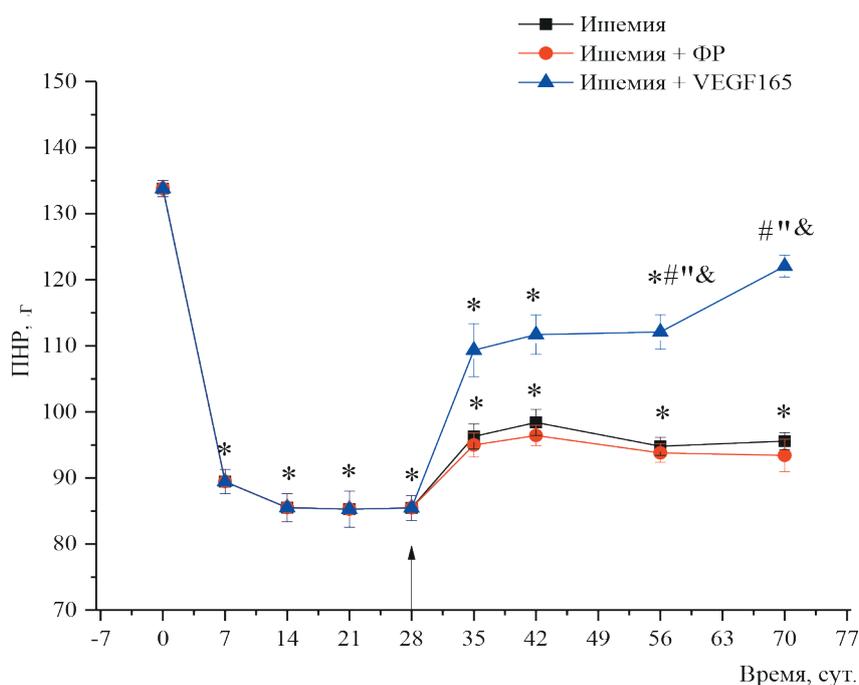


Рис. 2. Изменения порога ноцицептивной реакции (ПНР) оперированной конечности крыс на механический стимул:

* – $p < 0,05$ по сравнению со значениями до операции, # – $p < 0,05$ по сравнению со значениями на 28-е сутки,
" – $p < 0,05$ по сравнению с группой «Ишемия», & – $p < 0,05$ по сравнению с группой «Ишемия + ФР»

Fig. 2. Changes in the threshold of nociceptive response (NPR) of the operated limb of rats to a mechanical stimulus:

* – $p < 0.05$ compared to the values before surgery, # – $p < 0.05$ compared to the values on day 28, " – $p < 0.05$ compared to the "Ischemia" group, & – $p < 0.05$ compared to the "Ischemia + SS" group

У лабораторных животных с ишемией правой задней конечности были зарегистрированы статистически значимые изменения исследуемых показателей походки с использованием аппаратно-программного комплекса CatWalk TX. На 7-е сутки после операции выявляли снижение значений площади отпечатка на 68,8 % (с 1,6 [1,4; 1,8] до 0,5 [0,4; 0,7] см²; $p = 0,002$) относительно

значений до операции. При дальнейшем мониторинге наблюдали незначительные колебания данного параметра и к 28-м суткам площадь отпечатка оперированной конечности составила 61,6 % относительно данных до операции ($p = 0,0015$). На 35-е и 42-е сутки после операции (7-е и 14-е сутки после введения препарата соответственно) статистически значимых различий в изучаемом параметре между группами животных не обнаружено, что согласуется с данными при анализе ПНР. На 56-е сутки эксперимента (28-е сутки после введения препарата) в третьей группе, получивших генную терапию, регистрировали увеличение значений площади отпечатка на 88,1 и 83,5 % относительно групп «Ишемия» ($p = 0,023$) и «Ишемия + ФР» ($p = 0,025$). На 70-е сутки после операции (42-е сутки после введения препарата) в группе «Ишемия + VEGF165» площадь отпечатка оперированной конечности увеличилась у крыс с 0,6 [0,5; 0,8] до 1,1 [0,9; 1,4] см² ($p = 0,0277$), относительно 28-х суток после операции, и практически достигла значений до операции (1,1 [0,9; 1,4] и 1,6 [1,4; 1,8] см² соответственно; $p = 0,046$; рис. 3).

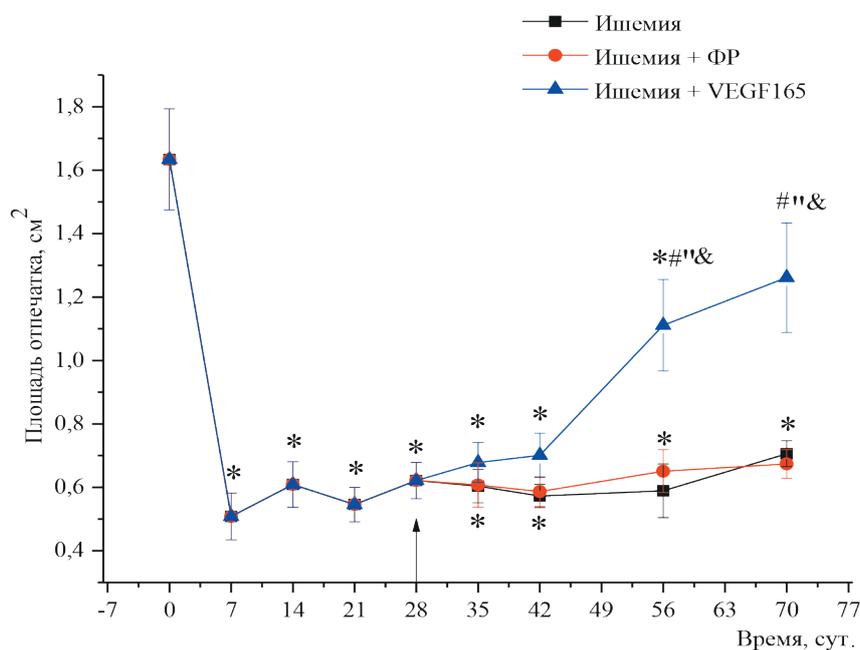


Рис. 3. Изменение площади отпечатка оперированной конечности крыс: * – $p < 0,05$ по сравнению со значениями до операции, # – $p < 0,05$ по сравнению со значениями на 28-е сутки, " – $p < 0,05$ по сравнению с группой «Ишемия», & – $p < 0,05$ по сравнению с группой «Ишемия + ФР»

Fig. 3. Change in the footprint of the operated limb of rats: * – $p < 0.05$ compared to the values before surgery, # – $p < 0.05$ compared to the values on day 28, " – $p < 0.05$ compared to the "Ischemia" group, & – $p < 0.05$ compared to the "Ischemia + SS" group

На 7-е сутки после моделирования ишемии задней конечности регистрировали статистически значимое снижение интенсивности отпечатка оперированной конечности на 50,2 % (с 140,7 [126,4; 145,8] до 70,1 [64,1; 80,4] абс. ед; $p = 0,007$) относительно значений до операции (рис. 4).

В последующий 3-недельный период данный параметр составил 46–48 % относительно значений до моделирования патологии. На 35-е и 42-е сутки после операции (7-е и 14-е сутки после введения препарата соответственно) у крыс с ишемией правой задней конечности достоверных различий относительно 7-х суток после операции не получено. На 56-е сутки эксперимента (28-е сутки после введения препарата) в группе «Ишемия + VEGF165» регистрировали увеличение значений интенсивности отпечатка на 22,4 и 17,9 % относительно значений, зафиксированных в группах «Ишемия» и «Ишемия + ФР» ($p = 0,002$ и $p = 0,038$ соответственно). К 70-м суткам (42-е сутки после введения препарата) вышеупомянутый показатель составил 104,1 [95,5; 115,9], отмечено снижение на 25,6 % по отношению до операции ($p = 0,012$).

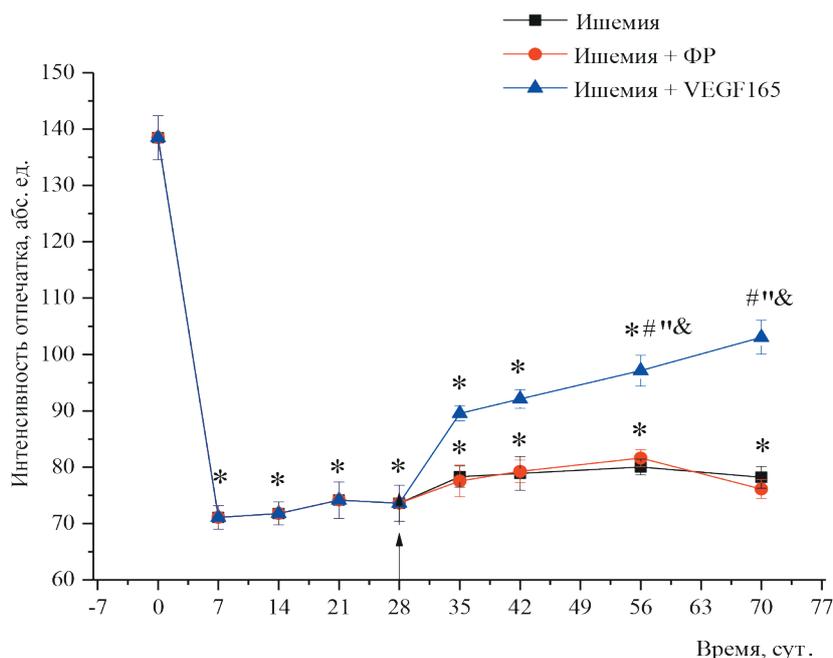


Рис. 4. Изменение интенсивности отпечатка оперированной конечности крыс: * – $p < 0,05$ по сравнению со значениями до операции, # – $p < 0,05$ по сравнению со значениями на 28-е сутки, " – $p < 0,05$ по сравнению с группой «Ишемия», & – $p < 0,05$ по сравнению с группой «Ишемия + ФР»

Fig. 4. Change in the intensity of the imprint of the operated limb of rats: * – $p < 0.05$ compared to the values before surgery, # – $p < 0.05$ compared to the values on the 28th day, " – $p < 0.05$ compared to the "Ischemia" group, & – $p < 0.05$ compared to the "Ischemia + SS" group

Предполагаемой причиной этого явления, возможно, является активация пролиферации капилляров с улучшением кровоснабжения скелетных мышц и периферических нервов.

Выводы.

1. Впервые в эксперименте *in vivo* установлен положительный сочетанный (ангиогенный и антиноцицептивный) эффект применения отечественной генно-инженерной плазмидной конструкции pcDNA_VEGF165 в условиях моделированной ишемии мышц конечности.

2. Локальное введение pcDNA_VEGF165 при хронической недостаточности артериального кровоснабжения конечности обладает выраженным стимулирующим образованием сосудов микроциркуляторного русла действием, статистически значимым увеличением количества капилляров в ишемизированной скелетной мышце лабораторных животных на 28-е сутки после терапии. При этом в мышцах бедра восстановление данного показателя до уровня здоровой ткани зарегистрировано на 42-е сутки наблюдения, а в мышцах голени – на 28-е сутки. Причем в мышцах голени исследуемый параметр на 42-е сутки превысил значения для здоровой конечности на 9,57 %.

3. Доказано, что введение крысам с мышечной ишемией раствора плазмидной ДНК (pcDNA_VEGF165) в дозе 100 мкг приводит к протекторному плеiotропному антиноцицептивному эффекту на 28-е и 42-е сутки после терапии с достоверным повышением значений порога ноцицептивной реакции, площади и интенсивности отпечатка оперированной конечности.

Плазмидная конструкция pcDNA_VEGF165 может являться основой для создания первых в Республике Беларусь генотерапевтических лекарственных средств.

Список использованных источников

1. Adam, D. J. Bypass versus angioplasty in severe ischaemia of the leg (BASIL): multicentre, randomised controlled trial / D. J. Adam, J. D. Beard, T. Cleveland // *Lancet*. – 2005. – Vol. 366, N 9501. – P. 1925–1934. [https://doi.org/10.1016/s0140-6736\(05\)67704-5](https://doi.org/10.1016/s0140-6736(05)67704-5)

2. Григорьева, А. И. Хронические облитерирующие заболевания артерий нижних конечностей. Современное амбулаторное лечение / А. И. Григорьева // Моск. хирург. журн. – 2022. – Спецвыпуск. – С. 43–51. <https://doi.org/10.17238/2072-3180-2022-43-51>
3. Скворцов, В. В. Современные аспекты диагностики и лечения облитерирующего атеросклероза артерий нижних конечностей / В. В. Скворцов, А. В. Сабанов, А. А. Еременко // Лечащий врач. – 2023. – Т. 26, № 6. – С. 55–60. <https://doi.org/10.51793/os.2023.26.6.008>
4. Богдан, В. Г. Стимуляция ангиогенеза в комплексном лечении пациентов с хронической артериальной недостаточностью нижних конечностей / В. Г. Богдан, С. Г. Лепешко // Военная медицина. – 2017. – № 2. – С. 117–119.
5. Safety and efficacy of plasmid DNA expressing two isoforms of hepatocyte growth factor in patients with critical limb ischemia / M. R. Kibbe [et al.] // *Gene Therapy*. – 2016. – Vol. 23, N 3. – P. 306–312. <https://doi.org/10.1038/gt.2015.110>
6. Червяков, Ю. В. Эффективность генной терапии и стандартного консервативного лечения хронической ишемии нижних конечностей атеросклеротического генеза / Ю. В. Червяков, О. Н. Власенко // Вестн. хирургии им. И. И. Грекова. – 2018. – Т. 177, № 2. – С. 64–69. <https://doi.org/10.24884/0042-4625-2018-177-2-64-69>
7. Gene-based therapies in patients with critical limb ischemia / P. Kitrou [et al.] // *Expert Opin. Biol. Ther.* – 2017. – Vol. 17, N 4. – P. 449–456. <https://doi.org/10.1080/14712598.2017.1289170>
8. Phase I/IIa clinical trial of therapeutic angiogenesis using hepatocyte growth factor gene transfer to treat critical limb ischemia / R. Morishita [et al.] // *Arterioscler. Thromb. Vasc. Biol.* – 2011. – Vol. 31, N 3. – P. 713–720. <https://doi.org/10.1161/atvbaha.110.219550>
9. Double VEGF/HGF gene therapy in critical limb ischemia complicated by diabetes mellitus / P. Barc [et al.] // *J. Cardiovasc. Transl. Res.* – 2021. – Vol. 14, N 3. – P. 409–415. <https://doi.org/10.1007/s12265-020-10066-9>
10. Giacca, M. VEGF gene therapy: therapeutic angiogenesis in the clinic and beyond / M. Giacca, S. Zacchigna // *Gene Ther.* – 2012. – Vol. 19, N 6. – P. 622–629. <https://doi.org/10.1038/gt.2012.17>
11. Опыт применения терапевтического ангиогенеза препаратом «Неоваскулген» у пациентов с нешунтабельным поражением артерий нижних конечностей / В. Ю. Михайличенко [и др.] // Тавр. мед.-биол. вестн. – 2022. – Т. 25, № 2. – С. 55–60.
12. Randall, L. O. A method for measurement of analgesic activity on inflamed tissue / L. O. Randall, J. J. Selitto // *Arch. Int. Pharmacodyn. Ther.* – 1957. – Vol. 111, N 4. – P. 409–419.

References

1. Adam D. J., Beard J. D., Cleveland T. Bypass versus angioplasty in severe ischaemia of the leg (BASIL): multicentre, randomised controlled trial. *Lancet*, 2005, vol. 366, no. 9501, pp. 1925–1934. [https://doi.org/10.1016/s0140-6736\(05\)67704-5](https://doi.org/10.1016/s0140-6736(05)67704-5)
2. Grigorieva A. I. Chronic obliterating diseases of the arteries of the lower extremities. Modern polyclinic treatment. *Moskovskiy khirurgicheskii zhurnal = Moscow Surgical Journal*, 2022, special iss., pp. 43–51 (in Russian). <https://doi.org/10.17238/2072-3180-2022-43-51>
3. Skvortsov V. V., Sabanov A. V., Eremenko A. A. Modern aspects of diagnosis and treatment of obliterating atherosclerosis of the lower extremities. *Lechaschi Vrach = Attending doctor*, 2023, vol. 26, no. 6, pp. 55–60 (in Russian). <https://doi.org/10.51793/os.2023.26.6.008>
4. Bogdan V. G., Lepeshko S. G. Stimulation of angiogenesis in treatment of patients with chronic arterial insufficiency of the lower limbs. *Voennaya meditsina = Military medicine*, 2017, no. 2, pp. 117–119 (in Russian).
5. Kibbe M. R., Hirsch A. T., Mendelsohn F. O., Davies M. G., Pham H., Saucedo J., Marston W., Pyun W.-B., Min S.-K., Peterson B. G., Comerota A., Choi D., Ballard J., Bartow R. A., Losordo D. W., Sherman W., Driver V., Perin E. C. Safety and efficacy of plasmid DNA expressing two isoforms of hepatocyte growth factor in patients with critical limb ischemia. *Gene Therapy*, 2016, vol. 23, no. 3, pp. 306–312. <https://doi.org/10.1038/gt.2015.110>
6. Chervyakov Yu. V., Vlasenko O. N. Comparison of the effectiveness of gene therapy and standard conservative therapy for patients with chronic lower limb ischemia due to atherosclerosis. *Vestnik khirurgii imeni I. I. Grekova = Grekov's Bulletin of Surgery*, 2018, vol. 177, no. 2, pp. 64–69 (in Russian). <https://doi.org/10.24884/0042-4625-2018-177-2-64-69>
7. Kitrou P., Karnabatidis D., Brountzos E., Katsanos K., Reppas L., Spiliopoulos S. Gene-based therapies in patients with critical limb ischemia. *Expert Opinion on Biological Therapy*, 2017, vol. 17, no. 4, pp. 449–456. <https://doi.org/10.1080/14712598.2017.1289170>
8. Morishita R., Makino H., Aoki M., Hashiya N., Yamasaki K., Azuma J., Taniyama Y., Sawa Y., Kaneda Y., Ogihara T. Phase I/IIa clinical trial of therapeutic angiogenesis using hepatocyte growth factor gene transfer to treat critical limb ischemia. *Arteriosclerosis, Thrombosis, and Vascular Biology*, 2011, vol. 31, no. 3, pp. 713–720. <https://doi.org/10.1161/atvbaha.110.219550>
9. Barć P., Antkiewicz M., Śliwa B., Frączkowska K., Guziński M., Dawiskiba T., Małodobra-Mazur M., Witkiewicz W., Kupczyńska D., Strzelec B., Janczak D., Skóra J. P. Double VEGF/HGF gene therapy in critical limb ischemia complicated by diabetes mellitus. *Journal of Cardiovascular Translational Research*, 2021, vol. 14, no. 3, pp. 409–415. <https://doi.org/10.1007/s12265-020-10066-9>
10. Giacca M., Zacchigna S. VEGF gene therapy: therapeutic angiogenesis in the clinic and beyond. *Gene Therapy*, 2012, vol. 19, no. 6, pp. 622–629. <https://doi.org/10.1038/gt.2012.17>
11. Mykhaylichenko V. Yu., Tsaturyan A. B., Khizriev S. M., Pilipchuk A. A., Letyuk D. V., Samarin S. A. Experience with therapeutic angiogenesis in patients with non-by passable lesion of arteries of lower extremities. *Tavrisheskii mediko-biologicheskii vestnik = Tauric Medical-biological Newsletter*, 2022, vol. 25, no. 2, pp. 55–60 (in Russian).
12. Randall L. O., Selitto J. J. A method for measurement of analgesic activity on inflamed tissue. *Archives Internationales de Pharmacodynamie et de Thérapie*, 1957, vol. 111, no. 4, pp. 409–419.

Информация об авторах

Богдан Василий Генрихович – д-р мед. наук, профессор, академик-секретарь. Отделение медицинских наук НАН Беларуси (пр-т Независимости, 66, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: medic@presidium.bas-net.by.

Доронькина Анастасия Сергеевна – науч. сотрудник. Институт физиологии НАН Беларуси (ул. Академическая, 28, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: doronkina_nastasya1995@mail.ru.

Жаворонок Ирина Петровна – канд. биол. наук, заведующий центром. Институт физиологии НАН Беларуси (ул. Академическая, 28, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: iri8308@yandex.ru.

Федорова Екатерина Викторовна – науч. сотрудник. Институт физиологии НАН Беларуси (ул. Академическая, 28, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: katerina.minsk@mail.ru.

Филипович Татьяна Александровна – ст. науч. сотрудник. Институт физиологии НАН Беларуси (ул. Академическая, 28, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: semionik88@mail.ru.

Лепешко Станислав Геннадьевич – мл. науч. сотрудник. Институт физиологии НАН Беларуси (ул. Академическая, 28, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: beetrostan@live.come.

Маньковская Светлана Владимировна – заместитель директора. Институт физиологии НАН Беларуси (ул. Академическая, 28, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: mankovskaya_svet@mail.ru.

Information about the authors

Bogdan Vasily G. – D. Sc. (Medicine), Professor, Academician-Secretary. Department of Medical Sciences of the National Academy of Sciences of Belarus (66, Nezavisimosti Ave., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: medic@presidium.bas-net.by.

Doronkina Anastasya S. – Researcher. Institute of Physiology of the National Academy of Sciences of Belarus (28, Akademicheskaya Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: doronkina_nastasya1995@mail.ru.

Zhavoronok Irina P. – Ph. D. (Biology), Head of the Center. Institute of Physiology of the National Academy of Sciences of Belarus (28, Akademicheskaya Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: iri8308@yandex.ru.

Fedorova Ekaterina V. – Researcher. Institute of Physiology of the National Academy of Sciences of Belarus (28, Akademicheskaya Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: katerina.minsk@mail.ru.

Filipovich Tatsiana A. – Senior Researcher. Institute of Physiology of the National Academy of Sciences of Belarus (28, Akademicheskaya Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: semionik88@mail.ru.

Lepeshko Stanislav G. – Junior Researcher. Institute of Physiology of the National Academy of Sciences of Belarus (28, Akademicheskaya Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: beetrostan@live.come.

Mankovskaya Svetlana V. – Deputy Director. Institute of Physiology of the National Academy of Sciences of Belarus (28, Akademicheskaya Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: mankovskaya_svet@mail.ru.

ISSN 1561-8323 (Print)

ISSN 2524-2431 (Online)

УДК 616.24-002:579.842.16.063.8:579.252.55:577.182.088.7

Поступило в редакцию 07.07.2023

<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-2-148-155>

Received 07.07.2023

О. О. Янович, академик Л. П. Титов*Республиканский научно-практический центр эпидемиологии и микробиологии,
Минск, Республика Беларусь***РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ ГЕНОВ СЕРИНОВЫХ КАРБАПЕНЕМАЗ
СРЕДИ МНОЖЕСТВЕННО-РЕЗИСТЕНТНЫХ ШТАММОВ
KLEBSIELLA PNEUMONIAE, ВЫДЕЛЕННЫХ У ПАЦИЕНТОВ
ОТДЕЛЕНИЙ ХИРУРГИИ И РЕАНИМАЦИИ**

Аннотация. Оценена распространенность и сочетание генов сериновых карбапенемаз среди фенотипически множественно-резистентных штаммов *K. pneumoniae*, выделенных у пациентов отделений хирургии и реанимации различных регионов Республики Беларусь. Методом ПЦР было проведено определение наличия генов сериновых карбапенемаз (KPC, OXA-48, OXA-23, OXA-24) у 115 штаммов фенотипически множественно-резистентных *K. pneumoniae*. Среди изолятов *K. pneumoniae* чаще всего выявлялся ген *blaOXA-48* – 70 %, гены карбапенемаз *blaKPC* и *blaOXA-24* были детектированы с практически равной частотой 43,6 и 39,1 %. Показано, что у 23,5 % штаммов *K. pneumoniae* выявлены гены сериновых бета-лактамаз в качестве единственной детерминанты резистентности, а в остальных случаях клебсиеллы являлись носителями генов нескольких типов бета-лактамаз.

Ключевые слова: сериновые карбапенемазы, *Klebsiella pneumoniae*, множественная резистентность

Для цитирования. Янович, О. О. Распространенность генов сериновых карбапенемаз среди множественно-резистентных штаммов *Klebsiella pneumoniae*, выделенных у пациентов отделений хирургии и реанимации / О. О. Янович, Л. П. Титов // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2024. – Т. 68, № 2. – С. 148–155. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-2-148-155>

Olga O. Yanovich, Academician Leonid P. Titov*Republican Research and Practical Center for Epidemiology and Microbiology, Minsk, Republic of Belarus***PREVALENCE OF SERINE CARBAPENEMASE GENES AMONG MULTI-RESISTANT *KLEBSIELLA PNEUMONIAE* STRAINS ISOLATED FROM PATIENTS IN THE DEPARTMENTS OF SURGERY AND INTENSIVE CARE UNITS**

Abstract. The frequency of serine carbapenemases in phenotypically multi-drug resistant *K. pneumoniae* obtained from patients of surgery and intensive care units in Belarus was assessed. Beta-lactamase genes KPC, OXA-48, OXA-23, and OXA-24 were detected by PCR in 115 phenotypically multi-drug resistant *K. pneumoniae*. The most common carbapenemase gene was *blaOXA-48* (70 %). The genes KPC and *blaOXA-24* were identified in 43.6 and 39.1 % isolates, respectively. Single serine carbapenemase gene was detected in 23.5 % strains. On other strains, the molecular analysis determined double or triple carbapenemase gene combinations.

Keywords: serine carbapenemases, *Klebsiella pneumoniae*, multi-drug resistance

For citation. Yanovich O. O., Titov L. P. Prevalence of serine carbapenemase genes among multi-resistant *Klebsiella pneumoniae* strains isolated from patients in the departments of surgery and intensive care units. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2024, vol. 68, no. 2, pp. 148–155 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-2-148-155>

Введение. *Klebsiella pneumoniae* является грамотрицательной палочкой, принадлежащей к семейству *Enterobacteriaceae*. Микроб относится к группе условно-патогенных бактерий и способен вызывать широкий спектр инфекций, ассоциированных с оказанием медицинской помощи. К ним относятся инфекции кровотока, ран, мочевыводящих и дыхательных путей, которые обычно лечат бета-лактамами и другими антибиотиками, активными в отношении энтеробактерий. Устойчивость к противомикробным препаратам – это глобальная проблема, угрожающая прогрессу в различных областях медицины [1].

По данным отчета EARS-Net (European Antimicrobial Resistance Surveillance Network) в 2020 г. процент резистентности к карбапенемам *K. pneumoniae* был низким в странах северного и запад-

ного Европейского региона ВОЗ. 14 стран (31 %) из 45 сообщили об уровне резистентных штаммов ниже 1 %. Однако в семи странах Центральной Азии и Восточной Европы резистентность к карбапенемам *K. pneumoniae* оказалась выше 25 %, а у восьми стран – выше 50 %¹. Согласно данным мониторинга резистентности в странах проекта CAESAR по уровню резистентности *K. pneumoniae*, выделенных из крови, Беларусь относится к группе стран с уровнем резистентности выше 50 %².

K. pneumoniae обладает исключительной способностью приобретать множественную резистентность к антимикробным препаратам. Устойчивость к карбапенемам в клинических штаммах опосредуется главным образом КРС (*Klebsiella pneumoniae* carbapenemase), NDM (New Delhi metallo-beta-lactamase) и OXA-48-(oxacillinase) подобными карбапенемазами, которые переносятся мобильными элементами, включая плазмиды и транспозоны [2]. В настоящее время КРС и OXA-48 являются наиболее клинически важными сериновыми карбапенемазами и их быстрое распространение в популяциях бактерий по всему миру представляется существенной угрозой для здравоохранения.

Наиболее распространенным blaКРС-содержащим мобильным элементом является транспозон на основе Tn3-Tn4401. Tn4401 имеет длину 10 т. п. н., ограничен двумя последовательностями несовершенных инвертированных повторов длиной 39 п. н. Транспозон является основной генетической структурой, усиливающей распространение генов blaКРС-типа на плазмиды с разными типами репликонов (IncF, IncL/M, ColE1, IncR и IncX3) [2].

Быстрое распространение гена *blaOXA-48* в основном связано с плазмидой pOXA-48a типа IncL/M длиной 62 т. п. н. Анализ последовательности плазмиды pOXA-48a показал, что ген *blaOXA-48* заключен между двумя копиями IS1999 с формированием сложного транспозона, названного Tn1999 [3].

Карбапенемазы класса D представляют собой ферменты OXA, гидролизующие оксациллин, а также клоксациллин. Эти бета-лактамазы кодируются плазмидными генами и обнаруживаются в основном у *Pseudomonas aeruginosa*, *Acinetobacter baumannii* и реже среди представителей семейства *Enterobacteriaceae*. Особенностью генов OXA-карбапенемаз является их способность быстро мутировать и расширять спектр биологической активности [4].

Цель исследования – оценить распространенность и сочетание генов сериновых карбапенемаз среди фенотипически множественно-резистентных штаммов *K. pneumoniae*, выделенных у пациентов отделений хирургии и реанимации регионов Республики Беларусь.

Материалы и методы исследования. Материалом для молекулярно-генетического анализа являлись 115 штаммов фенотипически множественно-резистентных *K. pneumoniae*, выделенных у взрослых пациентов хирургических отделений и отделений реанимации различных областей Республики Беларусь в 2019–2020 гг.

Источниками выделения микроорганизмов были: раневое отделяемое (47,8 %), мокрота (23,5 %), кровь (13 %), смывы с катетеров (5,2 %). Первичный посев полученных культур осуществляли из транспортной среды на мясо-пептонный агар (МПА). Идентификацию микроорганизмов проводили с помощью бактериологического автоматизированного анализатора VITEK-2 Compact. Выделение ДНК проводили из суточной культуры, выращенной на МПА, с помощью набора «РИБО-преп» (Россия) согласно инструкции производителя. Заключительная идентификация полученных чистых культур микроорганизмов проводилась методом ПЦР в режиме реального времени по наличию гена *khe*, кодирующего специфический для *K. pneumoniae* гемолизин.

Тест на чувствительность к антибиотикам для всех изолятов *K. pneumoniae* был проведен с использованием диско-диффузионного метода. Для тестирования чувствительности клебсиелл были использованы наборы антибиотиков, рекомендованные в практическом руководстве CAESAR³. Чувствительность к антибактериальным препаратам определялась к амоксициллин-клавулановой кислоте (20/10 мкг), ампициллину (10 мкг), цефепиму (30 мкг), цефотаксиму (5 мкг),

¹ Surveillance of antimicrobial resistance in Europe, 2021 data. Executive Summary. Stockholm: European Centre for Disease Prevention and Control, 2022. – 6 p.

² Там же.

³ Эпиднадзор за устойчивостью к противомикробным препаратам в Центральной Азии и Европе: CAESAR практическое пособие: версия 3.0, 2019. – 116 p.

цефтазидиму (10 мкг), цефокситину (30 мкг), меропенему (10 мкг), ципрофлоксацину (5 мкг), гентамицину (10 мкг) (Россия). Результаты интерпретировали в соответствии с критериями Европейского комитета по определению чувствительности к антибиотикам (EUCAST, 2022).

Для выявления распространенности сериновых карбапенемаз были исследованы следующие гены:

молекулярного класса A – KPC;

молекулярного класса D – OXA-23, OXA-24, OXA-48.

Праймеры для проведения реакций представлены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1. Последовательность праймеров для детекции генов сериновых карбапенемаз

Table 1. Primers for serine carbapenemase genes detection

Мишень Target	Последовательность, 5'-3' Sequence, 5'-3'	Температура отжига, °C Annealing temperature, °C
KPC	F – 5'-CCTTCATGCGCTCTATCG-3' R – 5'-TTTGTAAGCTTTCCGTCACG-3' FAM – CGCCATCCCAGGCGATGCGGCG-BHQ1	58
OXA-48-родственные гены	5'-CTTAAACGGGCGAACCAAGC-3' 5'-GTTCATCCTTAACCACGCCC-3' FAM – TTCCCAATAGCTTGATCGCCCTCGATT-BHQ1	52
OXA23-родственные гены RT	5'-CCTCAGGTGTGCTGGTTATTCA-3' 5'-CTCCAATCCGATCAGGGCAT-3' FAM – CCGCGCAAATACAGAATATGTGCCAGCC-BHQ1	60
OXA24-родственные гены RT	5'-GCAGAAAGAAGTAAAGCGGGTTA-3' 5'-AGGTAATCGGTTATGTGCAAGGT-3' HEX – AGGTCGATAATTTTGGTTAGTTGGCCCCC-BHQ1	60

Аmplification проводилась в автоматическом режиме с температурой отжига праймеров, представленной в табл. 1.

ПЦР смеси объемом 25 мкл включали: 10 пмоль праймеров, 2,5 мкл 10 х ПЦР-буфера, 1,2 мкл 50 ммоль раствора MgCl₂, 0,5 мкл раствора дНТФ и 0,2 мкл 5 ед/мкл Taq-полимеразы, вода до объема 25 мкл. Смесь для проведения ПЦР в режиме реального времени включала по 10 пмоль праймеров и зонда, 2 мкл 10 х ПЦР-буфера, 1 мкл 50 ммоль раствора MgCl₂, 0,4 мкл раствора дНТФ и 0,18 мкл 5 ед/мкл Taq-полимеразы, вода до объема 20 мкл.

Статистическую обработку полученных данных проводили с помощью компьютерных программ Statistica 8.0 и Microsoft Excel.

Результаты и их обсуждение. Проведенное исследование фенотипической резистентности среди множественно-резистентных бактерий показало, что 100 % изолятов клебсиелл были резистентными к антибиотикам пенициллинового ряда – ампициллину и тикарциллин-клавулановой кислоте, более 98 % оказались резистентными к защищенным препаратам ампициллин-сульбактаму и амоксиклаву. Штаммы характеризовались 100 %-ным уровнем резистентности к цефалоспоринам: второго поколения – цефуроксиму и третьего поколения – цефтазидиму. Резистентность к цефалоспорину четвертого поколения цефепиму составила 99,1 % (рис. 1).

Доля резистентных к карбапенемам клинических изолятов штаммов составила для имипенема 93,0 %, а для меропенема – 82,6 %. Резистентность клебсиелл к препаратам аминогликозидного ряда также была высокой и составила более 85 %. Все исследованные штаммы клебсиелл обладали 100 %-ной резистентностью к фторхинолонам. Установлено, что среди множественно-резистентных штаммов клебсиелл сохраняется чувствительность к хлорамфениколу и триметоприм-сульфаметоксазолу (79,5 и 78,7 % соответственно).

На рис. 2 представлены данные определения методом ПЦР в изолятах *K. pneumoniae* наличия генов сериновых карбапенемаз.

В популяции исследованных штаммов *K. pneumoniae* чаще всего обнаруживался ген *blaOXA-48* – у 70 %. Гены карбапенемаз *blaKPC* и *blaOXA-24* были детектированы среди изолятов с практически равной частотой – 43,6 и 39,1 %. Реже других выявлялся ген *blaOXA-23* – у 11,8 % штаммов.

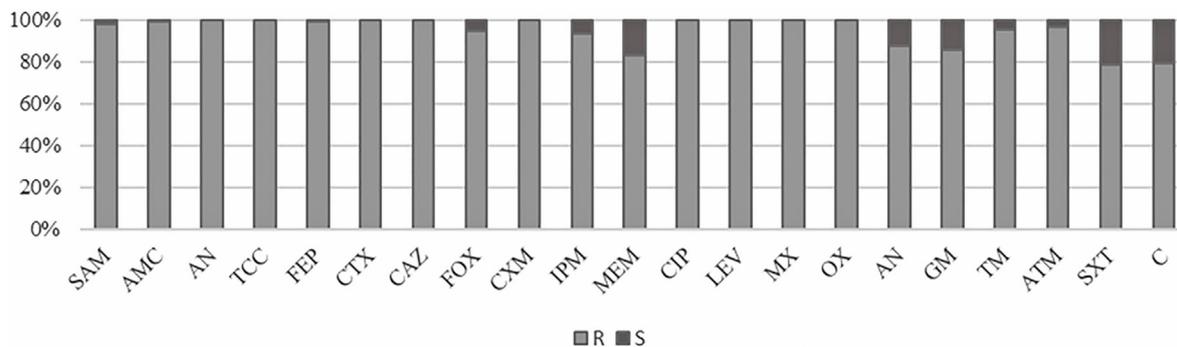


Рис. 1. Резистентность изолятов *K. pneumoniae* к антибиотикам основных классов: R – резистентные, S – чувствительные

Fig. 1. Resistance of *K. pneumoniae* isolates to antibiotics of the main classes: R – resistant, S – sensitive

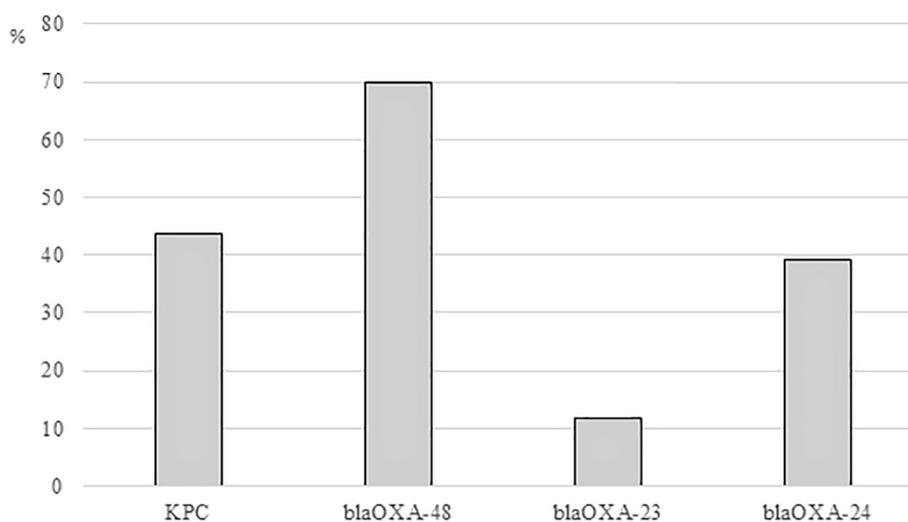


Рис. 2. Частота распределения генов карбапенемаз в исследуемых штаммах *K. pneumoniae*

Fig. 2. Distribution of carbapenemase genes in *K. pneumoniae* strains

У 16 изолятов резистентных *K. pneumoniae* не было выявлено генов сериновых карбапенемаз.

Показано, что у 4 штаммов *K. pneumoniae* ген *blaKPC* и у 23 штаммов ген *blaOXA-48* присутствовали в качестве единственной детерминанты резистентности, а в остальных случаях изоляты *K. pneumoniae* являлись носителями генов сериновых карбапенемаз нескольких типов. Установлено, что 5,5 % изолятов несут комбинацию из четырех генов карбапенемаз: *blaKPC/blaOXA-48/blaOXA-24/blaOXA-23* (табл. 2).

Показано, что ген *KPC* выявлен с наибольшей частотой вне зависимости от источника выделения клебсиелл (рис. 3), но его обладателями чаще являлись штаммы, выделенные из раневого отделяемого (53 %). Продукция *OXA-48* была выявлена с наибольшей частотой у клебсиелл, выделенных из раневого отделяемого, и составила 33,3 %. Частота гена *OXA-24* составила 26,7, 29,6 и 53,0 % у штаммов из крови, мокроты и раневого отделяемого соответственно.

Показано, что у клебсиелл, выделенных из ран и крови, ген *blaOXA-23* выявляется с частотой около 7 %. С другой стороны, у клебсиелл, полученных из мокроты, частота детекции гена *blaOXA-23* выше по сравнению с другими группами.

Анализ частоты выявления генов сериновых карбапенемаз среди штаммов, распространенных в лечебных учреждениях в различных областях Беларуси, показал, что ген *blaKPC* чаще выявляется в Гомельской, Минской областях и Минске (рис. 4). Штаммы-носители гена *blaOXA-48* с высокой частотой выделялись у пациентов Минска, Гомельской и Могилевской областей (93,8, 77,8 и 68,2 % соответственно). Ген *OXA-23* в штаммах клебсиелл был выявлен в Гомельской,

Т а б л и ц а 2. Частота выявления комбинаций генов групп OXA и KPC в исследуемых штаммах *K. pneumoniae*

Table 2. Frequency of OXA and KPC genes combinations in the studied *K. pneumoniae* strains

Ген карбапенемаз Carbapenemase gene	<i>n</i>	%
Только <i>blaKPC</i>	4	3,6
Только <i>blaOXA-48</i>	23	20,9
Только <i>blaOXA-24</i>	5	4,5
<i>blaKPC/blaOXA-48</i>	14	12,7
<i>blaOXA-48/blaOXA-24</i>	11	10,0
<i>blaOXA-48/blaOXA-23</i>	4	3,6
<i>blaKPC/blaOXA-24</i>	5	4,5
<i>blaKPC/blaOXA-48/blaOXA-24</i>	16	14,5
<i>blaKPC/blaOXA-48/blaOXA-23</i>	3	2,7
<i>blaKPC/blaOXA-48/blaOXA-24/blaOXA-23</i>	6	5,5

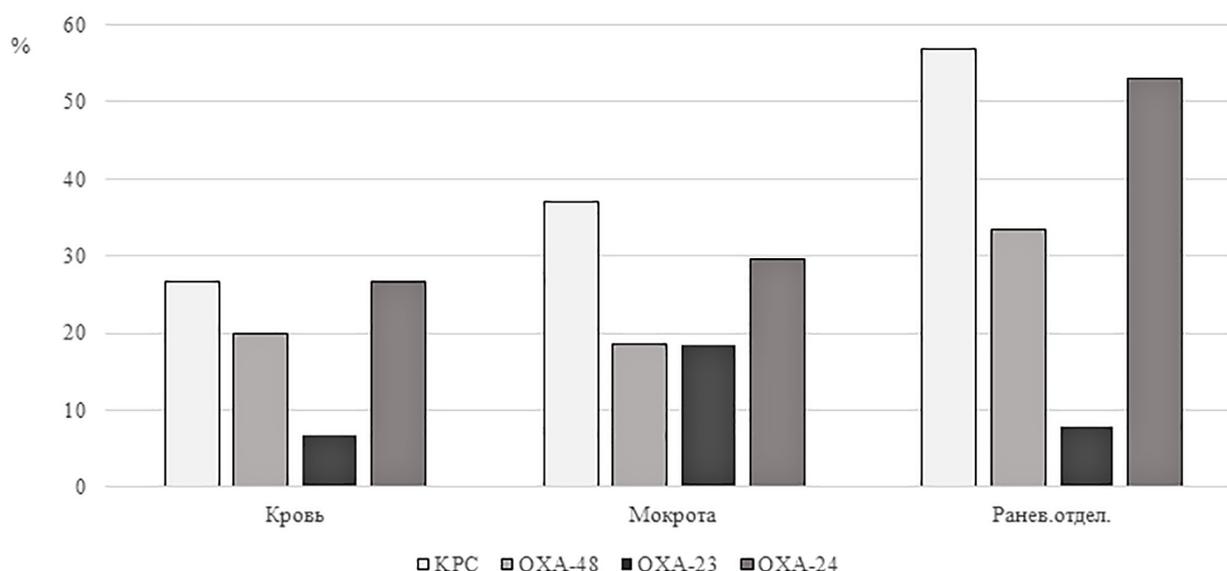


Рис. 3. Частота выявления генов сериновых карбапенемаз у *K. pneumoniae* в зависимости от источника выделения

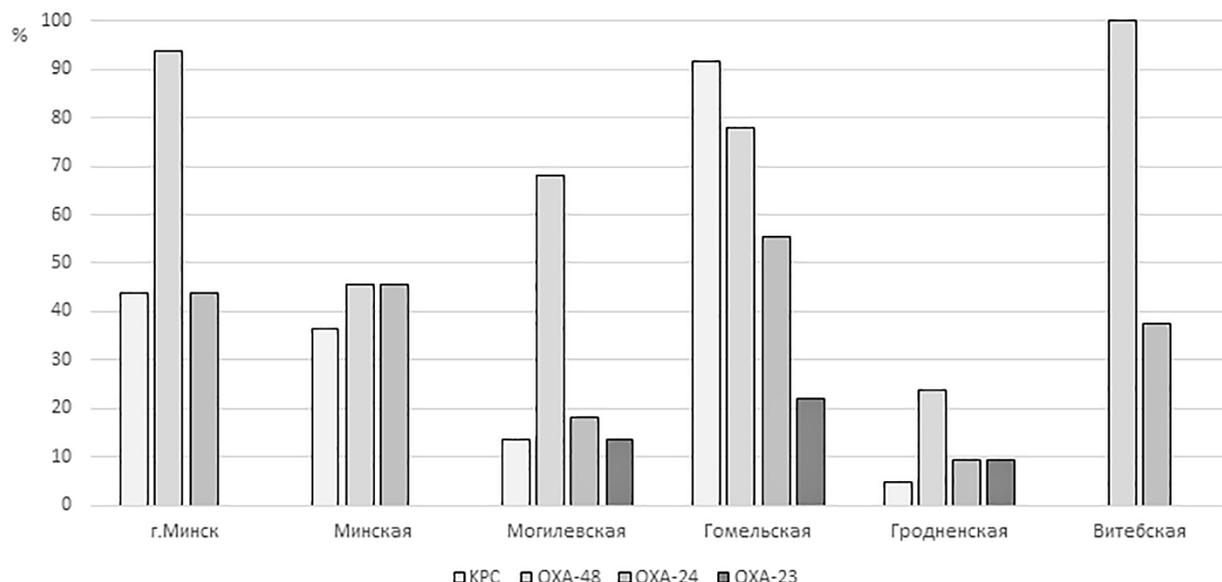
Fig. 3. Distribution of carbapenemase genes in *K. pneumoniae* by sources

Могилевской и Гродненской областях. Как видно из рис. 4 генетические детерминанты карбапенемаз с наибольшей частотой распространены среди штаммов из медучреждений Гомельской области, Минска и Минской области. Существенно реже штаммы-носители генов карбапенемаз выявляются среди штаммов из медучреждений Гродненской области.

Клебсиелла является важным условно-патогенным микроорганизмом и причиной внутрибольничных, а также внебольничных инфекций, включая пневмонию, инфекции мочевыводящих путей, раневые инфекции, сепсис и бактериемию [5].

По данным глобальных эпиднадзорных исследований, во всем мире наблюдается высокий процент изолятов *K. pneumoniae*, устойчивых к антибиотикам первой линии, включая цефалоспорины, фторхинолоны и аминогликозиды. Кроме того, распространение *K. pneumoniae*, продуцирующих бета-лактамазы, привело к увеличению использования карбапенемов, что в свою очередь вызывает рост к устойчивости к этим антибиотикам [6].

Устойчивость к карбапенемам клебсиелл опосредована двумя основными механизмами. Во-первых, бактерии продуцируют бета-лактамазы со способностью гидролизовать цефалоспорины (AmpC или БЛРС). Второй механизм опосредован продукцией бета-лактамаз, способных гидролизовать большинство бета-лактамных антибиотиков, включая карбапенемы. По класси-

Рис. 4. Частота выявления генов сериновых карбапенемаз у *K. pneumoniae* в различных областях БеларусиFig. 4. Distribution of carbapenemase genes in *K. pneumoniae* by Belarus region

фикации Ambler они относятся к классу А (КРС), классу В или металло-β-лактамазы (NDM) и классу D (ОХА-подобные карбапенемазы).

K. pneumoniae, продуцирующая КРС, является патогеном с высокой способностью к клональной экспансии и обмену мобильными генетическими элементами, что способствует повышению устойчивости. Такие бактерии, помимо своей способности генерировать устойчивость, также могут сохраняться на поверхностях объектов внешней среды медучреждений и создавать биопленки, которые обеспечивают защиту от действия дезинфектантов [7].

Со времени первого сообщения о выявлении КРС у клебсиеллы в США в 1996 г. [8] такие штаммы стали выявляться на всех континентах. В настоящее время известно более 20 различных вариантов КРС, но наиболее часто встречаемыми являются КРС-2 и КРС-3.

В многонациональном европейском исследовании было показано, что 42 % нечувствительных к карбапенемам *K. pneumoniae* обладают геном *blaKPC* и 38 % геном *blaOXA-48* [9].

β-лактамазы класса D называются ОХА, поскольку они гидролизуют изоксазолилпенициллина оксациллин гораздо быстрее, чем бензилпенициллин [6]. Идентифицировано более 400 ферментов типа ОХА, и многие варианты обладают активностью карбапенемаз. ОХА-48 был впервые описан у *K. pneumoniae* в Стамбуле, Турция, в 2001 г. [10], с тех пор эта β-лактамаза остается одной из наиболее распространенных у энтеробактерий. Плазмиды, содержащие *blaOXA-48*, обладают способностью легко и широко распространяться между различными видами бактерий посредством горизонтальной передачи.

В нескольких европейских странах, включая Францию, Турцию, Бельгию и Мальту, ОХА-48 является одной из наиболее распространенных среди различных приобретенных карбапенемаз, которые можно обнаружить у резистентных к карбапенемам штаммов *K. pneumoniae* [9]. В других странах наблюдаются спорадические случаи или вспышки ОХА-48-продуцирующей *K. pneumoniae* [11].

В большом эпидемиологическом исследовании показано, что распространение нечувствительных к карбапенемам *K. pneumoniae* в Европе обусловлено экспансией небольшого числа клональных карбапенемазопозитивных линий, которые распространяются внутрибольничными путями передачи – ST-11, 15, 101 и 258/512 [9]. Полученные нами данные косвенно подтверждают возможное распространение штаммов – обладателей генов карбапенемаз как внутри больничных медучреждений, так и между лечебными учреждениями разного уровня.

Наше исследование показало, что ген *blaOXA-48* (70 %) является наиболее распространенной карбапенемазой среди изученных изолятов клебсиелл. Бактерии, несущие ген *blaKPC*, выявлялись несколько реже (43,6 %). Вместе с тем основными карбапенемазами у *Acinetobacter baumannii*

являются карбапенем-гидролизующие бета-лактамазы класса D – *blaOXA-23* и *blaOXA-24*. При этом они представляют собой гены, кодируемые плазмидами и могут передаваться другим родам бактерий путем конъюгации [4].

В некоторых исследованиях проводили оценку встречаемости генов группы OXA у *K. pneumoniae*. М. F. El-Badawy с соавт. изучали наличие *OXA-23* и *OXA-51* бета-лактамаз у устойчивых к карбапенемам изолятов *K. pneumoniae* в Египте и обнаружили, что 5,3 и 10,5 % изолятов продуцируют *OXA-23* и *OXA-51* бета-лактамазы соответственно [12]. Исследование, проведенное в Иране, показало наличие генов *blaOXA-23* в 30 % клинических изолятов клебсиелл, полученных у пациентов с инфекциями мочевыводящих путей [13].

Результаты нашего исследования согласуются с вышеуказанными исследованиями. Частота выявления гена *blaOXA-24* составила 39,1 %, а гена *blaOXA-23* – 11,8 %. Хотя нельзя предположить, что присутствие генов карбапенемазы класса D не у *Acinetobacter* приведет к высокой резистентности к карбапенемным антибиотикам, результаты ясно демонстрируют расширение резервуара для этих детерминант резистентности. Также появление элемента ISAbal выше *blaOXA-51/23*-подобного гена может снизить уровень чувствительности к карбапенемным антибиотикам у *Enterobacteriaceae* [14].

Серьезные последствия распространения генов карбапенемаз показывают, что ранняя идентификация штаммов, содержащих молекулярные детерминанты резистентности, необходима для эффективных мер инфекционного контроля и назначения обоснованной антибиотикотерапии. При этом идентификация механизма резистентности на геномном уровне и фенотипической чувствительности патогена одинаково важны при выборе подходящего антибиотика.

В 2019 г. 8874 (7,4 %) пациента, находившихся в отделении интенсивной терапии более двух дней, имели как минимум одну инфекцию, связанную с оказанием медицинской помощи¹. Внедрение быстрых диагностических тестов, дающих результаты, которые можно правильно интерпретировать для выявления резистентности к карбапенемам, могут способствовать как принятию терапевтических решений, так и мер инфекционного контроля.

Список использованных источников

1. Molecular insights of carbapenem resistance *Klebsiella pneumoniae* isolates with focus on multidrug resistance from clinical samples / S. Indrajith [et al.] // J. Infect. Public. Health. – 2021. – Vol. 14, N 1. – P. 131–138. <https://doi.org/10.1016/j.jiph.2020.09.018>
2. Emerging transcriptional and genomic mechanisms mediating carbapenem and polymyxin resistance in Enterobacteriaceae: a systematic review of current reports / M. Mmatli [et al.] // mSystems. – 2020. – Vol. 5, N 6. – Art. e.00783-20. <https://doi.org/10.1128/msystems.00783-20>
3. The global ascendancy of OXA-48-type carbapenemases / J. Pitout [et al.] // Clin. Microbiol. Rev. – 2019. – Vol. 33, N 1. – Art. e.00102-19. <https://doi.org/10.1128/cmr.00102-19>
4. Evans, B. A. OXA β -lactamases / B. A. Evans, S. G. Amyes // Clin. Microbiol. Rev. – 2014. – Vol. 27, N 2. – P. 241–263. <https://doi.org/10.1128/cmr.00117-13>
5. Clinical epidemiology, risk factors, and control strategies of *Klebsiella pneumoniae* infection / D. Chang [et al.] // Front. Microbiol. – 2021. – Vol. 12. – Art. 750662. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2021.750662>
6. Epidemic of carbapenem-resistant *Klebsiella pneumoniae* in Europe is driven by nosocomial spread / S. David [et al.] // Nat. Microbiol. – 2019. – Vol. 4, N 11. – P. 1919–1929. <https://doi.org/10.1038/s41564-019-0492-8>
7. Navon-Venezia, S. *Klebsiella pneumoniae*: a major worldwide source and shuttle for antibiotic resistance / S. Navon-Venezia, K. Kondratyeva, A. Carattoli // FEMS Microbiol. Rev. – 2017. – Vol. 41, N 3. – P. 252–275. <https://doi.org/10.1093/femsre/fux013>
8. Novel carbapenem-hydrolyzing beta-lactamase, KPC-1, from a carbapenem-resistant strain of *Klebsiella pneumoniae* / H. Yigit [et al.] // Antimicrob. Agents Chemother. – 2001. – Vol. 45, N 4. – P. 1151–1161. <https://doi.org/10.1128/aac.45.4.1151-1161.2001>
9. Occurrence of carbapenemase-producing *Klebsiella pneumoniae* and *Escherichia coli* in the European survey of carbapenemase-producing Enterobacteriaceae (EuSCAPE): a prospective, multinational study / H. Grundmann [et al.] // Lancet Infect. Dis. – 2017. – Vol. 17, N 2. – P. 153–163. [https://doi.org/10.1016/s1473-3099\(16\)30257-2](https://doi.org/10.1016/s1473-3099(16)30257-2)
10. Emergence of oxacillinases-mediated resistance to imipenem in *Klebsiella pneumoniae* / L. Poirel [et al.] // Antimicrob. Agents Chemother. – 2004. – Vol. 48, N 1. – P. 15–22. <https://doi.org/10.1128/aac.48.1.15-22.2004>
11. OXA-48-like carbapenemases producing *Enterobacteriaceae* in different niches / A. Mairi [et al.] // Eur. J. Clin. Microbiol. Infect. Dis. – 2018. – Vol. 37. – P. 587–604. <https://doi.org/10.1007/s10096-017-3112-7>

¹ European Centre for Disease Prevention and Control. Annual Epidemiological Report for 2019 – Health care associated infections acquired in intensive care units. In: ECDC. Annual epidemiological report for 2018. Stockholm: ECDC; 2023.

12. The first Egyptian report showing the co-existence of bla NDM-25, bla OXA-23, bla OXA-181, and bla GES-1 among carbapenem-resistant *K. pneumoniae* clinical isolates genotyped by BOX-PCR / M. F. El-Badawy [et al.] // *Infect. Drug Resist.* – 2020. – Vol. 13. – P. 1237–1250. <https://doi.org/10.2147/idr.s244064>
13. Investigation of OXA-23, OXA-24, OXA-40, OXA-51, and OXA-58 Genes in carbapenem-resistant *Escherichia coli* and *Klebsiella pneumoniae* isolates from patients with urinary tract infections / E. Pourbaghi [et al.] // *Jundishapur. J. Microbiol.* – 2022. – Vol. 15, N 2. – Art. 119480. <https://doi.org/10.5812/jjm-119480>
14. Emergence and distribution of plasmids bearing the blaOXA-51-like gene with an upstream ISAbal in carbapenem-resistant *Acinetobacter baumannii* isolates in Taiwan / T. L. Chen [et al.] // *Antimicrob. Agents Chemother.* – 2010. – Vol. 54, N 11. – P. 4575–4581. <https://doi.org/10.1128/aac.00764-10>

References

1. Indrajith S., Mukhopadhyay A. K., Chowdhury G., Farraj D. A. A., Alkufeidy R. M., Natesan S., Meghanathan V., Gopal S., Muthupandian S. Molecular insights of carbapenem resistance *Klebsiella pneumoniae* isolates with focus on multidrug resistance from clinical samples. *Journal of Infection and Public Health*, 2021, vol. 14, no. 1, pp. 131–138. <https://doi.org/10.1016/j.jiph.2020.09.018>
2. Mmatli M., Mbelle N. M., Maningi N. E., Sekyere J. O. Emerging transcriptional and genomic mechanisms mediating carbapenem and polymyxin resistance in *Enterobacteriaceae*: a systematic review of current reports. *mSystems*, 2020, vol. 5, no. 6, art. e00783-20. <https://doi.org/10.1128/msystems.00783-20>
3. Pitout J. D. D., Peirano G., Kock M. M., Strydom K. A., Matsumura Y. The global ascendancy of OXA-48-type carbapenemases. *Clinical Microbiology Reviews*, 2019, vol. 33, no. 1, art. e.00102-19. <https://doi.org/10.1128/cmr.00102-19>
4. Evans B. A., Amyes S. G. OXA β -lactamases. *Clinical Microbiology Reviews*, 2014, vol. 27, no. 2, pp. 241–263. <https://doi.org/10.1128/cmr.00117-13>
5. Chang D., Sharma L., Dela Cruz C. S., Zhang D. Clinical epidemiology, risk factors, and control strategies of *Klebsiella pneumoniae* infection. *Frontiers in Microbiology*, 2021, vol. 12, art. 750662. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2021.750662>
6. David S., Reuter S., Harris S. R., Glasner C., Feltwell T., Argimon S., Abudahab K. [et al.]. Epidemic of carbapenem-resistant *Klebsiella pneumoniae* in Europe is driven by nosocomial spread. *Nature Microbiology*, 2019, vol. 4, no. 11, pp. 1919–1929. <https://doi.org/10.1038/s41564-019-0492-8>
7. Navon-Venezia S., Kondratyeva K., Carattoli A. *Klebsiella pneumoniae*: a major worldwide source and shuttle for antibiotic resistance. *FEMS Microbiology Reviews*, 2017, vol. 41, no. 3, pp. 252–275. <https://doi.org/10.1093/femsre/fux013>
8. Yigit H., Queenan A. M., Anderson G. J., Domenech-Sanchez A., Biddle J. W., Steward C. D., Alberti S., Bush K., Tenover F. C. Novel carbapenem-hydrolyzing beta-lactamase, KPC-1, from a carbapenem-resistant strain of *Klebsiella pneumoniae*. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 2001, vol. 45, no. 4, pp. 1151–1161. <https://doi.org/10.1128/aac.45.4.1151-1161.2001>
9. Grundmann H., Glasner C., Albigier B., Aanensen D. M., Tomlinson C. T., Andrasević A. T., Cantón R. [et al.]. Occurrence of carbapenemase-producing *Klebsiella pneumoniae* and *Escherichia coli* in the European survey of carbapenemase-producing *Enterobacteriaceae* (EuSCAPE): a prospective, multinational study. *The Lancet Infectious diseases*, 2017, vol. 17, no. 2, pp. 153–163. [https://doi.org/10.1016/s1473-3099\(16\)30257-2](https://doi.org/10.1016/s1473-3099(16)30257-2)
10. Poirel L., Héritier C., Tolün V., Nordmann P. Emergence of oxacillinase-mediated resistance to imipenem in *Klebsiella pneumoniae*. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 2004, vol. 48, no. 1, pp. 15–22. <https://doi.org/10.1128/aac.48.1.15-22.2004>
11. Mairi A., Pantel A., Sotto A., Lavigne J. P., Touati A. OXA-48-like carbapenemases producing *Enterobacteriaceae* in different niches. *European Journal of Clinical Microbiology & Infectious Diseases*, 2018, vol. 37, pp. 587–604. <https://doi.org/10.1007/s10096-017-3112-7>
12. El-Badawy M. F., El-Far S. W., Althobaiti S. S., Abou-Elazm F. I., Shohayeb M. M. The first egyptian report showing the co-existence of blaNDM-25, blaOXA-23, blaOXA-181, and blaGES-1 among carbapenem-resistant *K. pneumoniae* clinical isolates genotyped by BOX-PCR. *Infection and Drug Resistance*, 2020, vol. 13, pp. 1237–1250. <https://doi.org/10.2147/idr.s244064>
13. Pourbaghi E., Doust R. H., Rahbar M., Farzami M. R. Investigation of OXA-23, OXA-24, OXA-40, OXA-51, and OXA-58 genes in carbapenem-resistant *Escherichia coli* and *Klebsiella pneumoniae* isolates from patients with urinary tract infections. *Jundishapur Journal of Microbiology*, 2022, vol. 15, no. 2, art. 119480. <https://doi.org/10.5812/jjm-119480>
14. Chen T. L., Lee Y. T., Kuo S. C., Hsueh P. R., Chang F. Y., Siu L. K., Ko W. C., Fung C. P. Emergence and Distribution of Plasmids Bearing the blaOXA-51-like gene with an upstream ISAbal in carbapenem-resistant *Acinetobacter baumannii* isolates in Taiwan. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 2010, vol. 54, no. 11, pp. 4575–4581. <https://doi.org/10.1128/aac.00764-10>

Информация об авторах

Янович Ольга Олеговна – канд. биол. наук, вед. науч. сотрудник. РНПЦ эпидемиологии и микробиологии (ул. Филимонова, 23, 220114, Минск, Республика Беларусь). E-mail: oyanov74@mail.ru. ORCID: 0000-0003-1726-1031.

Титов Леонид Петрович – академик, д-р мед. наук, профессор, заведующий лабораторией. РНПЦ эпидемиологии и микробиологии (ул. Филимонова, 23, 220114, Минск, Республика Беларусь). E-mail: leotit310@gmail.com. ORCID: 0000-0002-4524-3730.

Information about the authors

Yanovich Olga O. – Ph. D. (Biology), Leading Researcher. Republican Research and Practical Center for Epidemiology and Microbiology (23, Filimonov Str., 220114, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: oyanov74@mail.ru. ORCID: 0000-0003-1726-1031.

Titov Leonid P. – Academician, D. Sc. (Medicine), Professor, Head of the Laboratory. Republican Research and Practical Center for Epidemiology and Microbiology (23, Filimonov Str., 220114, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: leotit310@gmail.com. ORCID: 0000-0002-4524-3730.

НАУКИ О ЗЕМЛЕ
EARTH SCIENCESУДК 551.2(476.1)+(476.4)+(476.6)
<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-2-156-163>Поступило в редакцию 28.02.2024
Received 28.02.2024**Академик А. В. Матвеев, Е. А. Кухарик***Институт природопользования Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь***СОВРЕМЕННЫЕ ЭНДОГЕННЫЕ ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
НА ТЕРРИТОРИИ ЦЕНТРАЛЬНОЙ БЕЛАРУСИ**

Аннотация. Рассмотрены особенности проявления современных эндогенных геологических процессов на территории Центральной Беларуси, построена схема их распространения. Для изучения процессов использовалась комплексная методика, включающая анализ опубликованных и фондовых материалов, геологических, геоморфологических, топографических карт разных годов издания и масштабов, данные дистанционных съемок и результаты полевых и маршрутных наблюдений, измерения на геодинамических полигонах, картометрические и картосоставительские работы. Установлено, что несмотря на расположение региона в западной части докембрийской Восточно-Европейской платформы, в его пределах довольно разнообразно и с различной интенсивностью развиваются процессы современной эндогенной геодинамики, выражающиеся в активизации линейных разрывных нарушений (разломов, космо- и тополинементов), кольцевых структур, вертикальных и горизонтальных смещениях земной коры и ее сотрясаемости (сейсмичности).

Ключевые слова: активизация линейных разрывных нарушений, кольцевых структур, тектонические движения, сейсмичность, территория Центральной Беларуси

Для цитирования. Матвеев, А. В. Современные эндогенные геологические процессы на территории Центральной Беларуси / А. В. Матвеев, Е. А. Кухарик // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2024. – Т. 68, № 2. – С. 156–163. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-2-156-163>

Academician Aleksey V. Matveyev, Evgeniy A. Kukharik*Institute for Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus***MODERN ENDOGENOUS GEOLOGICAL PROCESSES IN THE TERRITORY OF CENTRAL BELARUS**

Abstract. The article examines the manifestation features of modern endogenous geological processes in the territory of Central Belarus. A scheme of their distribution has been constructed. A comprehensive methodology has been used to study these processes. It includes the analysis of published and fund materials, multi-age geological, geomorphological, topographic maps of different scales, remote sensing data and the results of field and route observations, measurements at geodynamic testing sites, cartometric and cartographic works. It has been established that despite the location of the region in the western part of the Precambrian East European Platform, the processes of modern endogenous geodynamics develop quite diversely and with varying intensity within its boundaries. They are expressed in the activation of linear faults (faults, cosmo- and topolineaments), ring structures, vertical and horizontal displacements of the earth's crust and its shaking (seismicity).

Keywords: activation of linear faults, ring structures, tectonic movements, seismicity, Central Belarus area

For citation. Matveyev A. V., Kukharik E. A. Modern endogenous geological processes in the territory of Central Belarus. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2024, vol. 68, no. 2, pp. 156–163 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-2-156-163>

Введение. Проявление современных геологических процессов может неблагоприятно влиять на геоэкологическую обстановку в регионах и наносить существенный материальный ущерб. Этим обусловлено значительное внимание к их изучению в большинстве развитых стран мира,

тем более, что по мнению ученых [1], начиная со второй половины XX в. значительно увеличилась частота экстремального проявления современной геодинамики. Проводятся исследования подобного профиля и по территории Беларуси [2–6]. В частности, с 2021 г. сотрудниками Института природопользования НАН Беларуси начато изучение особенностей проявления современных геологических процессов на территории Центральной Беларуси. Регион работ с юга ограничивают краевые ледниковые образования северного борта Полесской низменности, а с севера – полоса краевого ледникового рельефа, севернее которого расположено Белорусское Поозерье. В 2023 г. завершены исследования особенностей проявления современных эндогенных геологических процессов. Результаты этих работ и рассматриваются в настоящем сообщении.

К классу эндогенных процессов отнесены сейсмичность, активизация линейных разрывных нарушений (разломов, космо- и тополинеаментов), кольцевых структур, вертикальные и горизонтальные движения земной коры. Часть из этих процессов выявляется при современных непосредственных наблюдениях и измерениях, а другая – по косвенным признакам (особенности строения земной поверхности и четвертичных отложений). Поэтому естественно, что рассматриваемые процессы различаются по времени проявления, учитывая, что основные черты земной поверхности сформировались на этапе от начала деградации припятского (сожского) оледенения до голоцена включительно, а используемые для выявления активизации процессов отложения накапливались весь четвертичный период. Мнение о неодинаковом возрасте активизации современных геологических процессов поддерживается и другими учеными, а также высказывалось нами ранее. В частности, В. Г. Трифонов и А. С. Кожурин современную активизацию разломов рассматривают в диапазоне 400 тыс. лет [7], А. В. Матвеев и Л. А. Нечипоренко [3] время формирования космо- и тополинеаментов оценивают интервалами соответственно 800 и 130 тыс. лет. С этапом длительностью до 200 тыс. лет связывается активизация кольцевых структур и горизонтальных движений земной коры [8; 9].

Материалы и методы исследований. Для характеристики проявлений современных эндогенных геологических процессов применялась комплексная методика, базирующаяся на изучении опубликованных и фондовых источников, геологических, геоморфологических и топографических карт разных годов издания и масштабов, материалов дистанционных съемок, наблюдений на геодинамических полигонах, полевые маршрутные наблюдения, картометрические и картосоставительские работы. Кроме этого использовались описания разрезов буровых скважин, пробуренных в разное время ГП «НПЦ по геологии». Это позволило выделить активные на современном этапе дизъюнктивы и кольцевые структуры, охарактеризовать особенности вертикальных и горизонтальных движений земной коры и сейсмичности территории Центральной Беларуси, а также построить схему современных эндогенных процессов региона (рис. 1). Особенности их проявления охарактеризованы ниже.

Активизация линейных разрывных нарушений. На территории Центральной Беларуси установлено 163 фрагмента разломов, проявляющих активность на современном этапе. Их территориальное распределение в исследуемом регионе неравномерное. Так, повышенная плотность разрывных нарушений отмечается в западной (между гг. Гродно, Лида, Волковыск), южной (южнее линии г. Волковыск – г. Клецк) и северо-западной (севернее широты г. Минск) частях Центральной Беларуси. Для более обоснованной характеристики особенностей территориального распределения поля активных на современном этапе разломов были выполнены расчеты плотности рассматриваемых структур (в $\text{м}/\text{км}^2$). Установлено, что наибольшая плотность активных разломов отмечена в пределах Центрально-Белорусского массива и Ивацевичского погребенного выступа – 150–200 $\text{м}/\text{км}^2$, а наименьшая (менее 50 $\text{м}/\text{км}^2$) – на Мазурском погребенном выступе и отдельных участках Воронежской антеклизы и Оршанской впадины.

Протяженность фрагментов активных в настоящее время дизъюнктивов колеблется в довольно широких пределах – от 3 до 134 км при среднем значении в 36 км. Преобладающее количество разрывных нарушений (87,1 %) имеет длину менее 60 км. Наибольшее число активных разломов приурочено к диапазону длин 10–30 км – 41,7 % от общего количества выделенных структур (рис. 2, а). Существуют также отличия в ориентировке фрагментов активных разломов. Исходя из выполненных нами расчетов, 70 дизъюнктивов (42,9 %) вытянуты в направлении

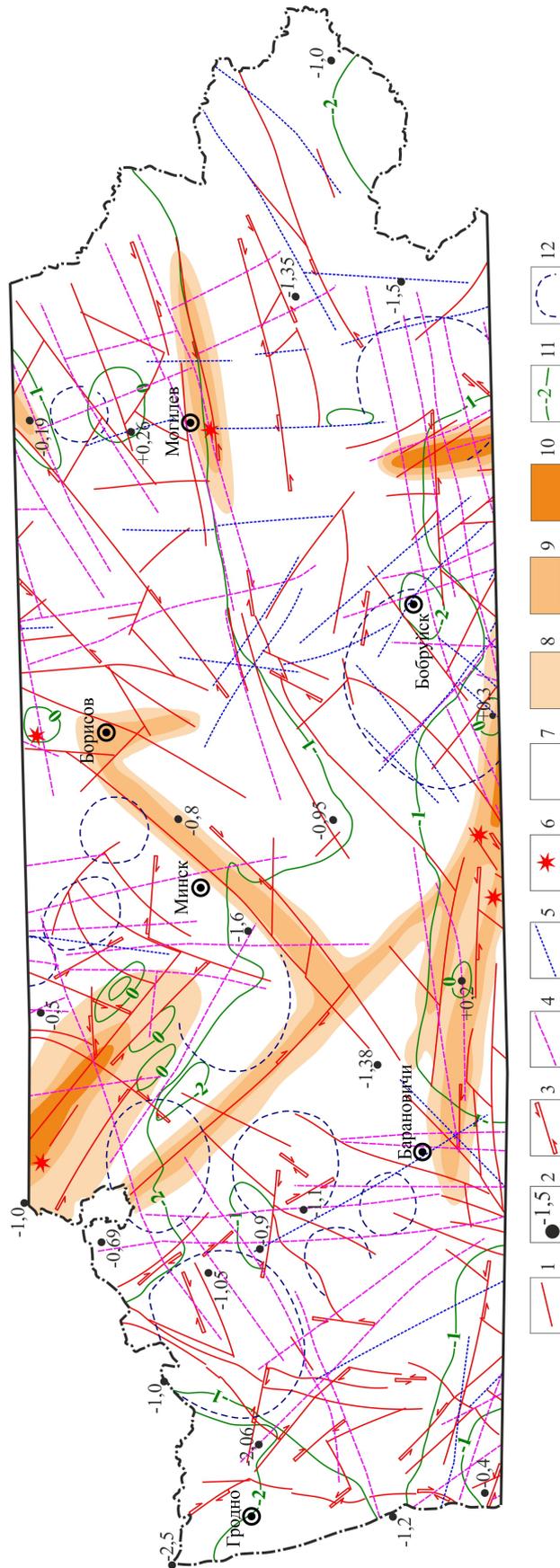


Рис. 1. Схема современных эндогенных геологических процессов территории Центральной Беларуси: 1 – высокие градиенты скорости вертикальных движений в зонах активных разрывных нарушений; 2 – отдельные значения скорости вертикальных движений (мм/год); 3 – участки проявления горизонтальных движений; 4 – наиболее протяженные космолинеаменты; 5 – наиболее протяженные тополинеаменты; 6 – эпицентры землетрясений; 7 – территории, в пределах которых возможны проявления сейсмических процессов интенсивностью менее 5 баллов, 5–6 баллов (8), 6–7 баллов (9), 7 баллов (10) (по [5; 10]); 11 – изолинии скоростей современных вертикальных движений земной коры, мм/год; 12 – кольцевые структуры, проявляющиеся в строении рельефа земной поверхности

Fig. 1. Scheme of modern endogenous geological processes in the territory of Central Belarus: 1 – high gradients of the speed of vertical movements in zones of active faults; 2 – certain values of the speed of vertical movements (mm/year); 3 – areas of manifestation of horizontal movements; 4 – the most extended cosmolineaments; 5 – the most extended topolineaments; 6 – earthquake epicenters; 7 – territories where manifestations of seismic processes with an intensity of less than 5 points, 5–6 points (8), 6–7 points (9), 7 points (10) are possible (according to [5; 10]); 11 – speed isolines of modern vertical movements of the earth's crust, mm/year; 12 – ring structures manifesting in the relief structure of the earth's surface

северо-восток – юго-запад, 44 (27,0 %) – северо-запад – юго-восток, 25 (15,3 %) – субширотно и 24 (14,7 %) – субмеридионально (рис. 2, *b*).

Зоны активных разломов отчетливо проявляются в некоторых особенностях строения земной поверхности региона. Так, комплексом активных дизъюнктивов диагональной ориентировки, куда входят Ошмянский, Дятловский, Воложинский и Кореличский разломы, частично контролируется расположение Ошмянских гряд с широким развитием проявленных в рельефе гляциодислокаций чешуйчато-надвиговой или складчатой структуры. Трём разломам диагонального северо-восток – юго-западного простирания соответствуют краевые ледниковые образования с гляциодислокациями в структуре Вороновской равнины вблизи г. п. Радунь Вороновского района Гродненской области. Ляховичским разломом и несколькими разрывными нарушениями субширотно ориентировки контролируется положение краевого ледникового рельефа юго-западнее г. Ляховичи. Элементы гидросети также своеобразно реагируют на геодинамические процессы, протекающие в зонах активных разрывных нарушений. Например, Стоходско-Могилевский разлом южнее г. Могилев контролирует спрямленный участок русла р. Днепр, при пересечении которого водоток дважды меняет направление течения, образуя коленообразные изгибы. Река Свислочь северо-западнее г. Свислочь Свислочьского района Гродненской области испытывает дугообразный изгиб в месте пересечения зоны активного разлома. Между д. Россь и г. п. Красносельский Волковысского района Гродненской области на р. Рось прослеживается спрямленный участок русла, соответствующий зоне активного дизъюнктива.

Современные геодинамические процессы, протекающие в зонах активных разломов, выражаются в вертикальных смещениях слоев, повышенных градиентах скоростей вертикальных движений, которые могут достигать 10–20 мм/год, а также в горизонтальных подвижках, устойчивых геофизических аномалиях. Кроме того, по данным [6; 11; 12] в зонах разрывных нарушений формируются геохимические аномалии – повышенные концентрации Ni, V, Cu, Y, Ti, Rn, реже – Cr, Zr, Co, Mn, Yb, Pb, B, Nb, Be.

Геодинамические процессы в зонах космо- и тополинеаментов. На территории Центральной Беларуси выделено 60 космолинеаментов и 31 наиболее протяженный тополинеамент. Опубликованные материалы [3; 13] позволяют сделать вывод о том, что линеаментным структурам соответствуют ослабленные зоны земной коры, отражающиеся в геофизических и геохимических полях, в которых происходит подъем уровня минерализованных вод.

Космолинеаменты дифференцируются в зависимости от протяженности: их длина колеблется в очень широких пределах – от 4 до 204 км, причем структуры длиной более 200 км встречаются единично, а длиной до 100 км насчитывается 46 (76,6 % от общего числа выделенных

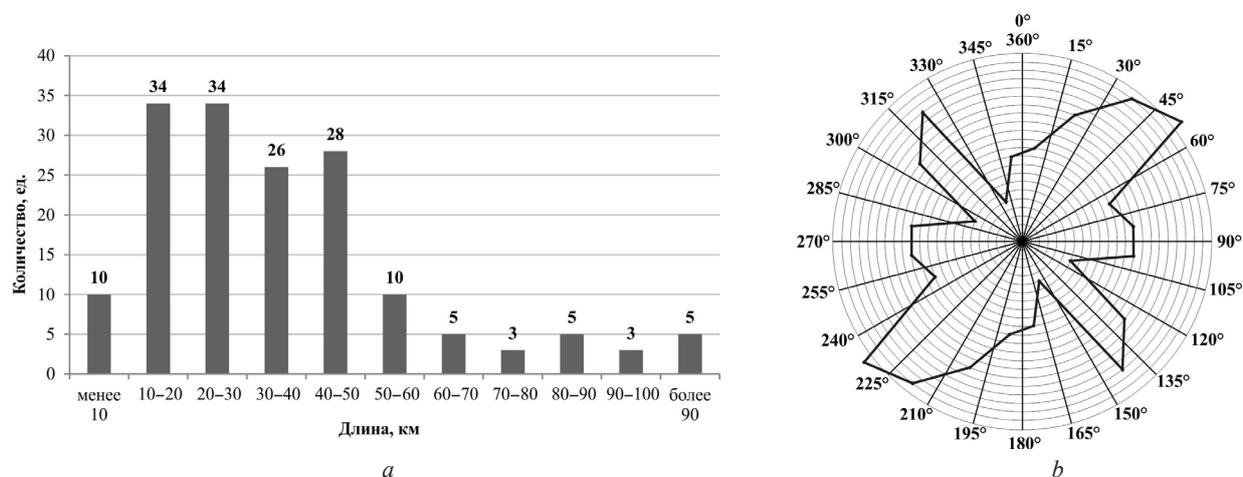


Рис. 2. Гистограмма дифференциации активных разломов по длине (*a*) и роза-диаграмма распределения этих структур по ориентировке (1 круговое деление равно 1 разрывному нарушению в подсчете) (*b*)

Fig. 2. Histogram of active faults differentiation by length (*a*) and rose diagram of the distribution of these structures by orientation (1 circular division equals 1 fault in the count) (*b*)

структур). Наибольшее количество космолинеаментов – 9 (15,0 %) – относится к интервалу длин 60–70 км (рис. 3, *a*). Определенные различия в распределении поля космолинеаментов отмечаются в их ориентировке. Четко выделяются два максимума в направлении этих структур – диагональный (северо-запад – юго-восток), а также близкий к субширотному, на которые приходится по 12 космолинеаментов (40,0 % от общего количества выделенных структур) (рис. 3, *b*).

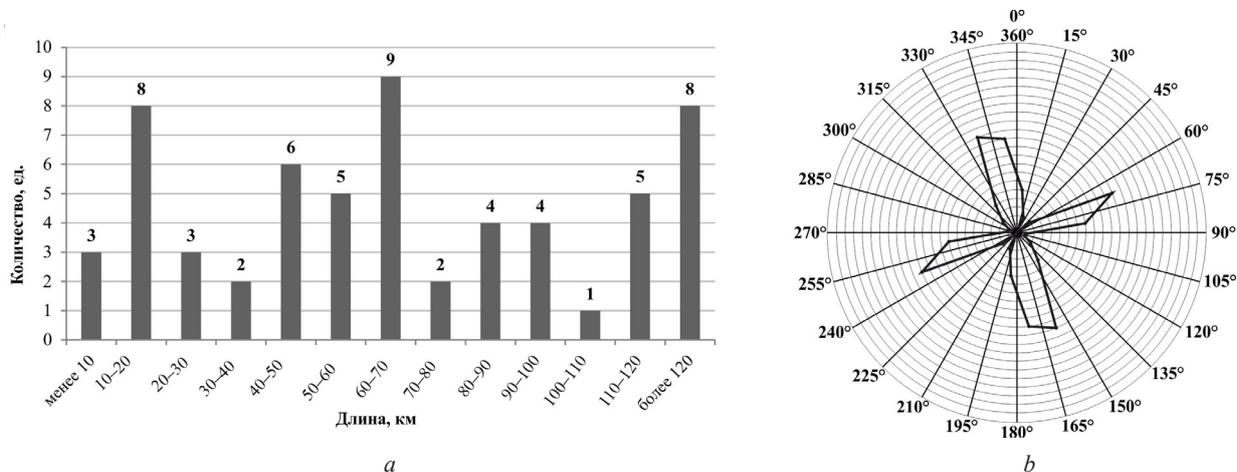


Рис. 3. Гистограмма дифференциации космолинеаментов по длине (*a*) и роза-диаграмма распределения этих структур по ориентировке (1 круговое деление равно 1 разрывному нарушению в подсчете) (*b*)

Fig. 3. Histogram of cosmolineaments differentiation by length (*a*) and rose diagram of the distribution of these structures by orientation (1 circular division equals 1 fault in the count) (*b*)

Поле тополинеаментов, выделенное на территории Центральной Беларуси, также отличается неоднородностью, и отдельные структуры дифференцируются в зависимости от длины и ориентировки. Так, анализ протяженности тополинеаментов показывает, что 18 нарушений (58,1 % от общего количества) относятся к интервалу 30–70 км, а 25 тополинеаментов (80,6 % от общего количества) имеют длину менее 70 км. Единично встречаются структуры длиной более 100 км (рис. 4, *a*). Определенные закономерности выявлены и в особенностях ориентировки тополинеаментов. Так, выделяются три пика в направлении характеризующихся структур: субширотный (6 тополинеаментов, 19,4 % от общего количества), диагональный (северо-восток – юго-запад) (6 тополинеаментов, 19,4 % от общего количества) и диагональный (северо-запад – юго-восток) (5 тополинеаментов, 16,1 % от общего количества) (рис. 4, *b*).

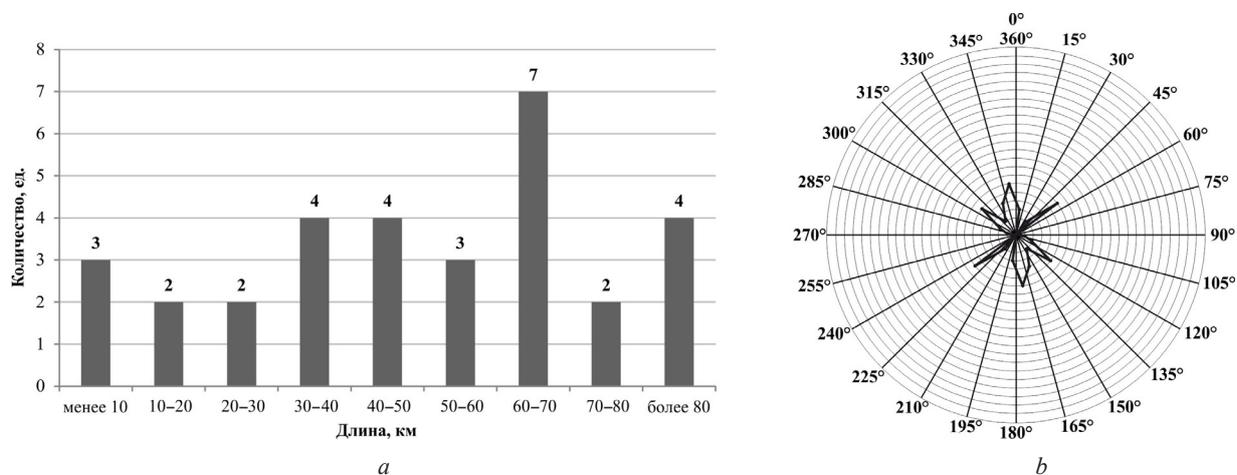


Рис. 4. Гистограмма дифференциации тополинеаментов по длине (*a*) и роза-диаграмма распределения этих структур по ориентировке (1 круговое деление равно 1 разрывному нарушению в подсчете) (*b*)

Fig. 4. Histogram of toplineaments differentiation by length (*a*) and rose diagram of the distribution of these structures by orientation (1 circular division equals 1 fault in the count) (*b*)

Космо- и тополинеаменты, будучи структурами с глубинными «корнями», получили отражение в строении земной коры и геофизических полях, в геохимических особенностях верхней части платформенного чехла, строении рельефа земной поверхности и верхней части толщи покровных отложений. В. Н. Астапенко [14] показал, что в зонах космолинеаментов в верхней части осадочного чехла отмечается повышенная электропроводность пород, что отражает поднятие минерализованных вод. Тополинеаменты, по сравнению с космолинеаментами, менее отчетливо отражены в геофизических полях, и им соответствуют зоны трещиноватости пород без вертикальных смещений слоев. Анализ соотношения космо- и тополинеаментов с особенностями строения земной поверхности территории Центральной Беларуси показал, что этим структурам иногда соответствуют массивы краевых ледниковых и эоловых образований, спрямленные участки некоторых речных долин. Так, узел пересечения космо- и тополинеаментов юго-западнее г. Ляховичи контролирует расположение краевых ледниковых образований. Краевые ледниковые образования и эоловые холмы, расположенные южнее г. Старые Дороги, также контролируются двумя субпараллельными зонами космолинеаментов северо-восток – юго-западной ориентировки. Сложная сеть пересекающихся космо- и тополинеаментов в современном рельефе подчеркивается расположением эоловых массивов южнее и восточнее г. Бобруйск. Тополинеамент северо-восток – юго-западного простирания трассирует расположение краевых ледниковых образований и спрямленный участок долины р. Мурашка в ее верхнем течении севернее аг. Родня Климовичского района Могилевской области.

Активизация кольцевых структур. Всего на территории Центральной Беларуси выделено 12 кольцевых форм, которые проявляются в строении рельефа земной поверхности и покровных отложениях. Так, кольцевая структура в районе г. Шклов подчеркивается изгибом долины р. Днепр, восточный контур этой структуры контролирует конфигурацию отдельных участков моренных равнин и краевых ледниковых образований. Кольцевая структура, расположенная северо-восточнее г. Слоним, проявляется в конфигурации гидрографической сети, а структура, расположенная в районе г. Новогрудок и г. п. Кореличи, подчеркивается в современном рельефе конфигурацией краевых ледниковых образований и дугообразным изгибом долины р. Неман.

Современные вертикальные и горизонтальные движения земной коры. Скорости повсеместно проявляющихся вертикальных движений земной коры изменяются в интервале от +0,3 мм/год до –2,5 мм/год. Участки современного относительного, реже абсолютного воздымания земной поверхности, ограниченные изолинией 0 мм/год, расположены между г. Молодечно и Воложин, а также южнее г. Копыль (+0,2 мм/год), западнее г. п. Глуск (+0,3 мм/год) и южнее г. Шклов (+0,26 мм/год). Вся остальная территория испытывает опускание, причем для западных районов отмечается тенденция к увеличению градиентов скоростей нисходящих движений земной коры [15]. Это может объясняться особенностями современных глубинных процессов, происходящих на отдельных участках акватории Балтийского моря, где в настоящее время происходит формирование грабена.

Переходя к характеристике горизонтальных движений, необходимо отметить, что в целом данных по этому вопросу явно недостаточно. Отдельные геодезические измерения, выполненные в пределах Солигорского и Воложинского геодинамических полигонов, показывают, что их скорость составляет 20–40 мм/год (до 50 мм/год) [8]. Анализ геолого-геоморфологических особенностей территории Центральной Беларуси дал возможность выделить в регионе всего 42 фрагмента активных разломов, на которых установлены горизонтальные смещения земной коры. Наибольшее количество фрагментов линейных структур с горизонтальными подвижками (24) отмечено в западной части региона, в пределах Центрально-Белорусского массива и Воложинского грабена Белорусской антеклизы, а также Червенского структурного залива (5) и Могилевской мульды (4) Оршанской впадины.

Сейсмичность. На территории Центральной Беларуси заметно проявляются современные сейсмические события [5; 10]. По результатам анализа особенностей геологического строения в регионе выделен ряд сейсмогенных и потенциально сейсмогенных зон, где возможно проявление сейсмических процессов значительной интенсивности. Обобщение фактического материала позволило подсчитать, что на территории Центральной Беларуси районы с интенсивностью

сейсмических процессов в 7 баллов занимают площадь около 980 км², 6–7 баллов – 5790 км², 5–6 баллов – 8700 км². На остальной территории возможны проявления сейсмических процессов интенсивностью менее 5 баллов.

Заключение. На территории Центральной Беларуси довольно разнообразно и с различной интенсивностью проявляются современные эндогенные геологические процессы, выражающиеся в активизации линейных разрывных нарушений, космо- и тополинеаментов, кольцевых структур, вертикальных и горизонтальных движениях земной коры и ее сотрясаемости. В пределах изученного региона установлена локализация и проявление в строении верхней части платформенного чехла и рельефа земной поверхности, особенностях геофизических и геохимических полей 163 активных разломов, 60 космолинеаментов, 31 наиболее протяженного тополинеамента и 12 кольцевых структур. Выявлены проявления вертикальных и горизонтальных движений земной коры интенсивностью от +0,3 мм/год до –2,5 мм/год (в зонах разломов до 20 мм/год) и оценена сейсмичность территории (5–7 баллов).

Благодарности. Работа выполнена в рамках НИР «Оценка степени опасности геологической среды для жизнедеятельности населения на территории Центральной Беларуси на основании исследований направленности развития ландшафтов, геодинамических, гидрогеологических и геохимических условий» ГПНИ «Природные ресурсы и окружающая среда».

Acknowledgments. The work was carried out within the framework of the research work “Assessment of the degree of danger of the geological environment for the life of the population in the territory of Central Belarus based on studies of the direction of development of landscapes, geodynamic, hydrogeological and geochemical conditions” of the SPSR “Natural Resources and Environment”.

Список использованных источников

- Osipov, V. I. Living with risk of natural disasters / V. I. Osipov, N. A. Romyantseva, O. N. Eremina // *Russian Journal of Earth Sciences*. – 2019. – Vol. 19, N 6. – Art. ES6011. <https://doi.org/10.2205/2019es000673>
- Карабанов, А. К. Неотектоника и неогеодинамика запада Восточно-Европейской платформы / А. К. Карабанов, Р. Г. Гарецкий, Р. Е. Айзберг. – Минск, 2009. – 183 с.
- Матвеев, А. В. Линеаменты территории Беларуси / А. В. Матвеев, Л. А. Нечипоренко; под ред. Р. Е. Айзберга. – Минск, 2001. – 124 с.
- Инженерная геология Беларуси: в 3 ч. – Витебск, 2017. – Ч. 2: Инженерная геодинамика Беларуси / А. Н. Галкин [и др.]; под ред. В. А. Королева. – 452 с.
- Аронова, Т. И. Особенности проявления сейсмотектонических процессов на территории Беларуси / Т. И. Аронова // *Літасфера*. – 2006. – № 2 (25). – С. 103–110.
- Кухарик, Е. А. Современные геологические процессы на территории юго-западной Беларуси / Е. А. Кухарик. – Минск, 2024. – 156 с.
- Трифонов, В. Г. Проблемы изучения активных разломов / В. Г. Трифонов, А. И. Кожурин // *Геотектоника*. – 2010. – № 6. – С. 79–98.
- Современные горизонтальные движения земной коры на территории Воложинского и Солигорского геодинамических полигонов (Беларусь) / А. В. Матвеев [и др.] // *Літасфера*. – 2002. – № 1 (16). – С. 113–117.
- Кольцевые структуры территории Беларуси / А. В. Матвеев [и др.]; под ред. В. А. Москвича. – Минск, 1993. – 82 с.
- Сейсмотектоника Беларуси и Прибалтики / Р. Е. Айзберг [и др.] // *Літасфера*. – 1997. – № 7. – С. 5–18.
- Матвеев, А. В. Геохимия четвертичных отложений Беларуси / А. В. Матвеев, В. Е. Бордон. – Минск, 2013. – 191 с.
- Матвеев, А. В. Радон в геологических комплексах Беларуси / А. В. Матвеев, А. К. Карабанов, М. И. Автушко. – Минск, 2017. – 114 с.
- Матвеев, А. В. Особенности современного морфогенеза на территории Беларуси / А. В. Матвеев // *Вопросы географии*. – 2015. – Сб. 140: Современная геоморфология. – С. 380–395.
- Астапенко, В. Н. Земная кора и мантия территории Беларуси по магнитотеллурическим данным / В. Н. Астапенко; под ред. Г. И. Каратаева. – Минск, 2012. – 208 с.
- Матвеев, А. В. Особенности современных вертикальных движений земной коры на территории Беларуси / А. В. Матвеев, Л. А. Нечипоренко, Н. А. Шишонок // *Докл. Нац. акад. наук Беларуси*. – 1998. – Т. 42, № 2. – С. 107–109.

References

- Osipov V. I., Romyantseva N. A., Eremina O. N. Living with risk of natural disasters. *Russian Journal of Earth Sciences*, 2019, vol. 19, no. 6, art. ES6011. <https://doi.org/10.2205/2019es000673>
- Karabanov A. K., Garetsky R. G., Aizberg R. Ye. *Neotectonics and neogeodynamics of the western part of East European platform*. Minsk, 2009. 183 p. (in Russian).
- Matveyev A. V., Nechiporenko L. A. *Lineaments of Belarus area*. Minsk, 2001. 124 p. (in Russian).
- Galkin A. N., Matveyev A. V., Pavlovsky A. I., San'ko A. F., Korolev V. A. *Engineering geology of Belarus: in 3 vols. Vol. 2. Engineering geodynamics of Belarus*. Vitebsk, 2017. 452 p. (in Russian).

5. Aronova T. I. Some specific evidences of seismotectonic processes in the territory of Belarus. *Litasfera = Lithosphere*, 2006, no. 2 (25), pp. 103–110 (in Russian).
6. Kukharik E. A. *Modern geological processes on the territory of southwestern Belarus*. Minsk, 2024. 156 p. (in Russian).
7. Trifonov V. G., Kozhurin A. I. Study of Active Faults: Theoretical and Applied Implications. *Geotectonics*, 2010, vol. 44, no. 6, pp. 510–528. <https://doi.org/10.1134/s0016852110060051>
8. Matveyev A. V., Kovalev A. A., Nechiporenko L. A., Shishonok N. A., Kononovich S. I., Chiberkus J. N. Recent horizontal movements of the Earth's crust within the Volozhyn and Soligorsk geodynamic testing areas (Belarus). *Litasfera = Lithosphere*, 2002, no. 1 (16), pp. 113–117 (in Russian).
9. Matveyev A. V., Azhgirevich L. F., Vol'skaya L. S., Dominikovskaya D. A., Nechiporenko L. A., Korzun V. P. *Ring structures of the territory of Belarus*. Minsk, 1993. 82 p. (in Russian).
10. Aizberg R. Ye., Aronov A. G., Garetsky R. G., Karabanov A. K., Safronov A. M. Seismotectonics within the territory of Belarus and the Baltic states. *Litasfera = Lithosphere*, 1997, no. 7, pp. 5–18 (in Russian).
11. Matveyev A. V., Bordon V. E. *Geochemistry of Quaternary sediments of Belarus*. Minsk, 2013. 191 p. (in Russian).
12. Matveyev A. V., Karabanov A. K., Autushka M. I. *Radon in the geological complexes of Belarus*. Minsk, 2017. 114 p. (in Russian).
13. Matveyev A. V. Some features of the recent morphogenesis in the territory of Belarus. *Voprosy geografii. Sb. 140: Sovremennaya geomorfologiya* [Geography Issues, Collection 140: Modern Geomorphology]. Moscow, 2015, pp. 380–395 (in Russian).
14. Astapenko V. N. *The Earth's crust and mantle of the territory of Belarus according to magnetotelluric data*. Minsk, 2012. 208 p. (in Russian).
15. Matveyev A. V., Nechiporenko L. A., Shishonok N. A. Features of modern vertical movements of earth crust on territory of Belarus. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 1998, vol. 42, no. 2, pp. 107–109 (in Russian).

Информация об авторах

Матвеев Алексей Васильевич – академик, д-р геол.-минер. наук, профессор, гл. науч. сотрудник. Институт природопользования НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 10, 220076, Минск, Республика Беларусь). E-mail: matveyev@nature-nas.by.

Кухарик Евгений Александрович – канд. геол.-минер. наук, доцент, заведующий лабораторией. Институт природопользования НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 10, 220076, Минск, Республика Беларусь). E-mail: shzhk@mail.ru. ORCID: 0000-0003-0468-5281.

Information about the authors

Matveyev Aleksey V. – Academician, D. Sc. (Geology and Mineralogy), Professor, Chief Researcher. Institute of Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus (10, F. Skoryna Str., 220076, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: matveyev@nature-nas.by.

Kukharik Evgeniy A. – Ph. D. (Geology and Mineralogy), Associate Professor, Head of the Laboratory. Institute of Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus (10, F. Skoryna Str., 220076, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shzhk@mail.ru. ORCID: 0000-0003-0468-5281.

ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ
TECHNICAL SCIENCESУДК 666.972
<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-2-164-169>Поступило в редакцию 12.06.2023
Received 12.06.2023**Академик С. А. Жданок¹, С. Н. Леонович², Е. Н. Полонина²**¹ООО «Передовые исследования и технологии», Минск, Республика Беларусь²Белорусский национальный технический университет, Минск, Республика Беларусь**НАНОГРАНУЛЯРНАЯ ПРИРОДА CSH ГЕЛЯ**

Аннотация. Гидратация цементных материалов сопровождается образованием гидросиликатов кальция (CSH). Соответственно, процесс гидратации завершается в ранний, средний и поздний периоды, приводя к образованию двух типов фаз CSH: низкой плотности (LD) и высокой плотности (HD). С помощью метода наноиндентирования объяснена наногранулярная природа CSH геля, которая обусловлена контактными силами частиц CSH геля для этих фаз.

Ключевые слова: наночастицы, наноиндентирование, наногранулы, плотность упаковки

Для цитирования. Жданок, С. А. Наногранулярная природа CSH геля / С. А. Жданок, С. Н. Леонович, Е. Н. Полонина // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2024. – Т. 68, № 2. – С. 164–169. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-2-164-169>

Siarhei A. Zhdanok¹, Sergey N. Leonovich², Elena N. Polonina³¹Advanced Research and Technologies LLC, Minsk, Republic of Belarus²Belarusian National Technical University, Minsk, Republic of Belarus**NANOGRANULAR NATURE OF THE CSH GEL**

Abstract. Hydration of cementitious materials is accompanied by the formation of calcium hydrosilicates (CSH). Accordingly, the hydration process is completed in the early, middle and late periods, leading to the formation of two types of CSH phases: low density (LD) and high density (HD). Using the nanoindentation method, it was explained nanogranular nature of the CSH gel, which is due to the contact forces of the CSH gel particles for these phases.

Keywords: nanoparticles, nanoindentation, nanogranules, packing density

For citation. Zhdanok S. A., Leonovich S. N., Polonina E. N. Nanogranular nature of the CSH gel. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2024, vol. 68, no. 2, pp. 164–169 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-2-164-169>

Введение. Для выявления связи между морфологией и механическими свойствами гидросиликатов кальция (CSH) используется метод наноиндентирования, который прежде всего показывает различия в структуре. При наноиндентировании большинство твердых неметаллических материалов, таких как бетон, деформируется упруго-пластически, что позволяет характеризовать такие механические свойства, как твердость (H) и модуль упругости (E). Наночастицы разного химического состава с высокой удельной поверхностью и высокой поверхностной энергией применяют для направленного влияния на наноструктуру CSH геля. А метод наноиндентирования позволяет оценить влияние наночастиц непосредственно на объемную долю разных форм CSH геля в раннем и в зрелом возрасте.

Ввод наночастиц в водоцементную систему позволяет направленно увеличивать объемную долю фазы HD CSH геля с гексагональной упаковкой частиц ($\eta = 0,76$) и снижать объемную долю фазы LD CSH геля с кубической упаковкой ($\eta = 0,64$), соответственно повышать модуль

упругости и твердости CSH геля, которые прямо пропорциональны объемной плотности упаковки частиц [1–4].

Материалы и методы исследования. Исследуемые образцы содержали следующие компоненты: портландцемент ПЦ 500 Д0, поликарбоксилатный суперпластификатор (СП), гидротермальный нанокремнезем (SiO_2) по ТУ 2111-001-97849280–2014 и многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) по ТУ ВУ 691460594.002–2016. Проведение испытаний методом наноиндентирования выполнялось на цементных образцах № 1–4 размерами $10 \times 10 \times 20$ мм с добавками, состав компонентов которых приведен в табл. 1.

Т а б л и ц а 1. Состав сырьевой смеси
T a b l e 1. The composition of the raw mix

Номер состава образца / номер образца в испытаниях Sample composition number/test sample number	Состав добавки, % от массы цемента Composition of the additive, % by weight of cement		
	Массовая доля СП Mass fraction of superplasticizer	Массовая доля твердых частиц МУНТ Mass fraction of solid particles of multiwalled carbon nanotubes	Массовая доля твердых частиц SiO_2 Mass fraction of SiO_2 solid particles
1	0,4	–	–
2	0,4	–	0,000006
3	0,4	0,00004	–
4	0,4	0,00004	0,000006

Добавка для образцов составов № 1–4 вводилась в количестве 0,8 % от массы цемента. Количество воды затворения для всех образцов подбирали таким образом, чтобы во всех случаях получать тесто нормальной густоты. Водоцементное отношение образцов составов № 1–4 было $V / Ц = 0,21$. Гидратированные образцы хранили в воде комнатной температуры до тестирования. Возраст при наноиндентировании и построении гистограмм – 4 месяца. В таком возрасте структура фаз сформировалась и продолжительность самого наноиндентирования по точкам не будет влиять на результаты.

Результатами экспериментов являлись гистограммы распределения точек наноиндентирования механических свойств материала – модуль упругости M и твердости H . Они определялись большим количеством экспериментов наноиндентирования при заданном масштабе наблюдения материала с учетом глубины вдавливания.

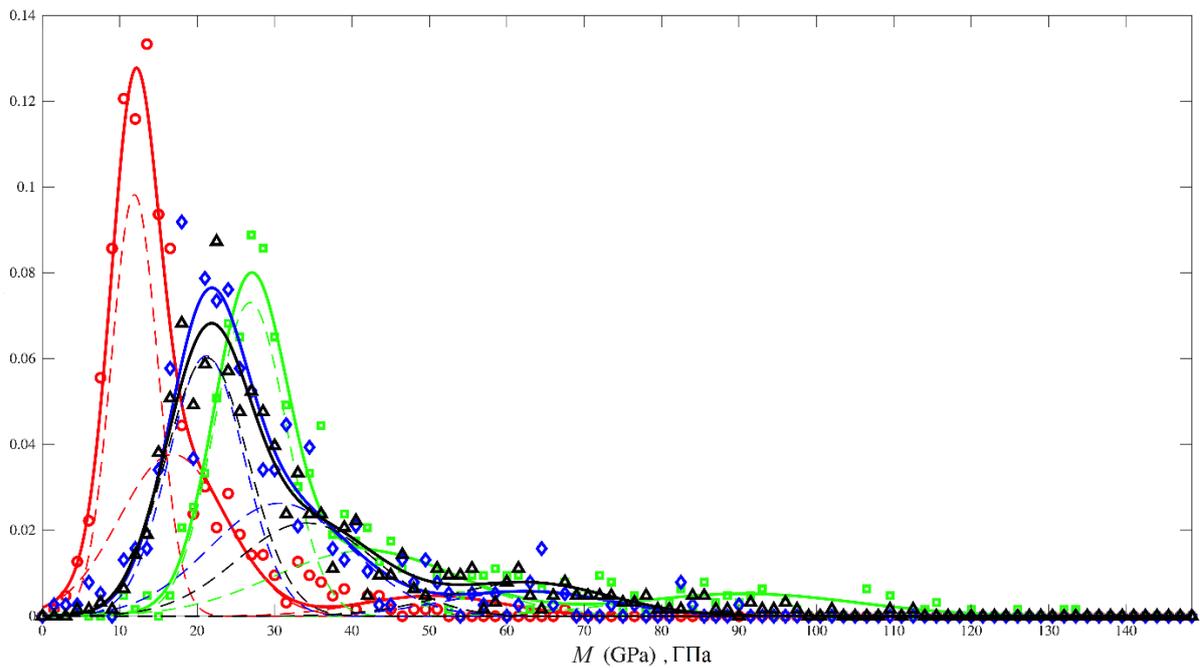
Был принят 5-кратный запас для различения неоднородности, тогда максимальная глубина погружения наноиндентора 300 нм, максимальная нагрузка – 4 мН, время погружения 10 с, скорость погружения – 30 нм/с. Для каждого цикла «нагрузка-разгрузка» строилась и сохранялась $(P - h)$ -диаграмма зависимости нагрузки от глубины проникновения индентора. По наклону кривых гистерезиса вычисляли значения M в точке вдавливания, по максимальной нагрузке и площади контактной зоны вычисляли H . По вычисленным значениям M и H построены распределения в зависимости от контактной глубины погружения, от распределений переходили к гистограммам M и H по интервалам, находили функции Гаусса и проводили деконволюцию по трем фазам [4].

На рисунке показаны частотные распределения аппроксимацией значений модуля упругости M и твердости H сетки точек наноиндентирования в координатах XY (17×35 точек) с расстоянием между точками сетки 500 мкм, выполненных с помощью наноиндентора с наконечником Берковича.

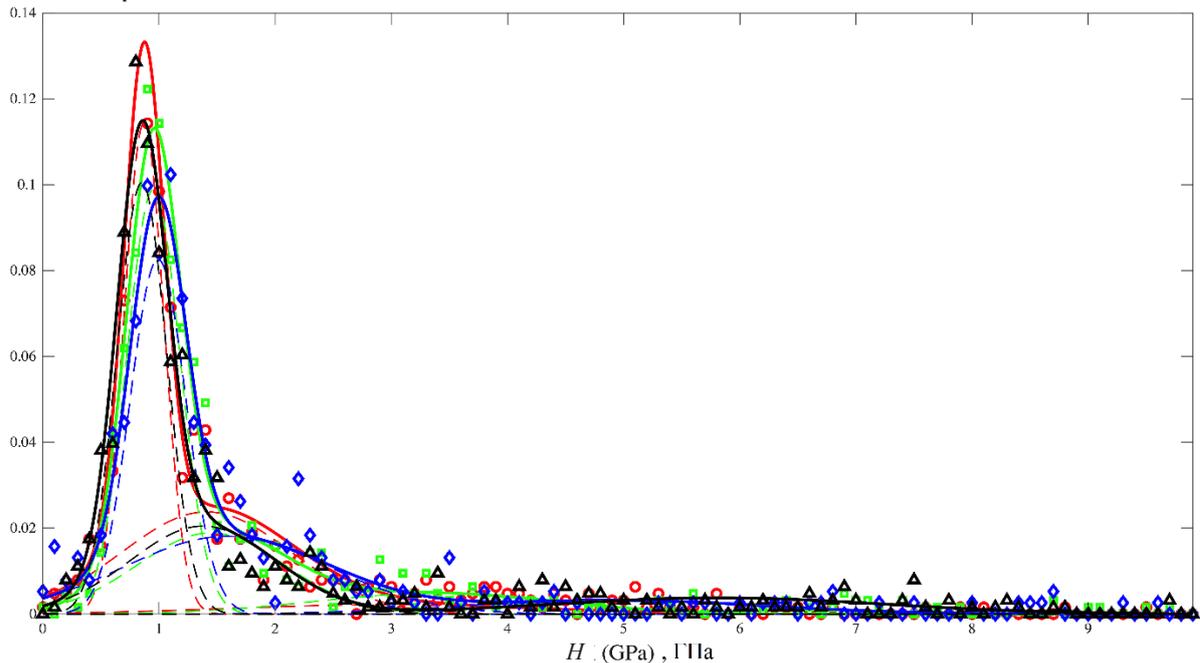
Результаты и их обсуждение. Значения твердости, модуля Юнга и доля фазы для цементных образцов представлены в табл. 2.

Для фаз 1, 2, 3 распределения по M_{cp} для фазы 3, имеющей максимальное среднее значение H_{cp} распределения по H , в образцах 2, 3, 4 уменьшилась ширина распределения по соответствующей функции Гаусса, что характеризуется уменьшением отношения $StdDev / M_{cp}, H_{cp}$ ($StdDev$ – показатель в экспоненте функции Гаусса) и показывает более высокую структурную упорядоченность геля CSH в образцах, модифицированных наночастицами (табл. 3). Данные, приведенные в табл. 3, свидетельствуют об изменении структуры CSH геля в образцах, модифицированных наночастицами SiO_2 и МУНТ.

Плотность вероятности

 M (GPa), ГПа*a*

Плотность вероятности

 H (GPa), ГПа*b*

Гистограммы распределения точек наноиндентирования по модулю упругости M (*a*) и по твердости H (*b*) для образцов в возрасте 4 месяца составов № 1 (красный); № 2 (зеленый); № 3 (синий); № 4 (черный). Примечание: кружки, квадраты, треугольники, ромбы – экспериментальные измеренные значения M , H ; 2) пунктирные линии (красная, черная, зеленая, синяя) – значения функций Гаусса по результатам деконволюции; 3) сплошные линии (красная, черная, зеленая, синяя) – сумма значений трех функций Гаусса

Histograms of the distribution of nanoindentation points by modulus of elasticity M (*a*) and by hardness H (*b*) for samples aged 4 months of compositions № 1 (red); № 2 (green); № 3 (blue); № 4 (black). Note: circles, squares, triangles, diamonds – experimental measured values of M , H ; 2) dotted lines (red, black, green, blue) – values of Gaussian functions based on deconvolution results; 3) solid lines (red, black, green, blue) – the sum of the values of three Gaussian functions

Т а б л и ц а 2. Значения твердости, модуля Юнга и доля фазы для цементных образцов

Table 2. Values of hardness, Young’s modulus and phase fraction for cement samples

Показатель Index		Образец Sample			
		№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Модуль упругости M , ГПа/ Среднеквадратическое отклонение StdDev	Фаза 1	13,0/3,3	27,6/4,8	21,2/4,9	22,6/5,7
	Фаза 2	23,2/10,6	41,7/11,8	30,7/9,1	36,8/13,4
	Фаза 3	50,6/8,6	90,7/14,6	62,8/10,7	61,7/15,4
Жесткость H , ГПа/ Среднеквадратическое отклонение StdDev	Фаза 1	0,93/0,21	1,01/0,23	1,04/0,23	0,90/0,22
	Фаза 2	1,84/0,74	1,57/0,74	1,59/0,87	1,43/0,62
	Фаза 3	2,95/1,45	2,81/1,37	4,94/1,28	4,18/1,29
Доля фазы, %	Фаза 1	61,9	58,0	46,9	55,6
	Фаза 2	34,0	29,2	44,1	31,4
	Фаза 3	4,1	12,8	9,0	13,0

Т а б л и ц а 3. Относительные величины функции Гаусса

Table 3. Relative values of the Gaussian function

Относительные величины Relative values		Образец Sample			
		№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
StdDev/ M_{cp}	Фаза 1	0,226	0,174	0,231	0,252
	Фаза 2	0,457	0,283	0,296	0,364
	Фаза 3	0,170	0,161	0,170	0,250
StdDev/ H_{cp}	Фаза 1	0,226	0,228	0,221	0,244
	Фаза 2	0,402	0,471	0,547	0,434
	Фаза 3	0,492	0,488	0,259	0,309

Средние значения модуля упругости M и жесткости H , вычисленные как сумма произведений среднего значения M, H в каждой фазе на ее объемную долю, для образцов составов № 1–4 имели значения: 1 – 18,00 ГПа, 1,32 ГПа; 2 – 39,79 ГПа, 1,40 ГПа; 3 – 29,13 ГПа, 1,14 ГПа; 4 – 32,14, 1,49 ГПа. Средние по объему значения M, H в образцах составов № 1–4, модифицированных наночастицами, были выше, чем в образце состава № 1.

Методом наноиндентирования установлено существенное смещение объемной доли фаз CSH геля в область больших средних значений M и H и уменьшение отношения $StDev / M, H$ для выделенных фаз, что свидетельствует о большей плотности упаковки частиц геля, более высокой структурированности вещества геля и может быть соотнесено с различиями характеристик (E, G, ρ, f_c, f_{cv}) [5].

Результаты наноиндентирования свидетельствуют о том, что два предела упаковки, которые характеризуют LD CSH и HD CSH, являются следствием наногранулярной природы CSH. Под наногранулярной природой подразумевается механическое поведение на наноуровне частиц CSH, в котором преобладает контакт частиц с частицей, а не минеральные свойства. По мере увеличения плотности упаковки увеличивается число контактов. Таким образом, более высокая жесткость и твердость HD CSH по сравнению с LD CSH объясняется большим количеством точек контакта, стабилизирующих частицу.

Заключение. Улучшена структура геля гидросиликатов кальция CSH за счет высокой удельной площади поверхности и удельной поверхностной энергии наночастиц SiO_2 и наночастиц углерода. Следствием наномодифицирования являются изменения структуры CSH геля:

повышение объемной доли фаз CSH геля, имеющих более высокую объемную плотность упаковки частиц гидросиликатов кальция до 29,4 %, и соответственно, более высокие механические характеристики – средний модуль упругости M в фазе повышается от 23,2 до 41,7 ГПа;

повышение средних по объему фаз значений M от 18,0 до 29–39 ГПа, значений H – от 1,32 до 1,40–1,49 ГПа;

уменьшение отношения ширины распределения объемной доли CSH геля по модулю упругости M к среднему значению M в фазе от 0,457 до 0,283–0,364, и повышение структурной упорядоченности в фазах CSH геля.

Основываясь на результатах наноиндентирования можно сделать вывод о том, что CSH гель ведет себя механически как наногранулированный материал, поведение которого обусловлено контактными силами в точках контакта частицы с частицей, а не самими минеральными свойствами:

анализ доказывает существование уникальной CSH наночастицы, которая лежит в основе наногранулярного поведения CSH. Предполагается, что это поведение является результатом реакций гидратации, во время которых частицы CSH выпадают в осадок случайным образом и просачиваются за пределы плотности упаковки 50 %. По мере протекания гидратации наногранулярные единицы соприкасаются друг с другом, генерируя контактные поверхности и точки контакта, создавая в ходе этого процесса более плотный материал;

нанозернистая сборка в цементирующих материалах существует в большом разнообразии плотностей: от нижнего порога перколяции 50 % до почти твердого состояния, что согласуется с большими площадями поверхности цементирующих материалов, а также с исследованиями распределения по размеру пор материалов на основе цемента. Но в среднем процесс гидратации приводит к материалу, поведение которого характеризуется двумя предельными плотностями упаковки, которые связаны с характерной фазой LD CSH и фазой HD CSH. Эти пределы упаковки не являются детерминированными, т. е. материал в процессе своего создания движется к этим предельным состояниям. Фактически, рассматриваются эти предельные состояния упаковки как максимально плотная упаковка, которая достигается в ходе случайной генерации наночастиц во время гидратации. Каждая фаза, LD CSH и HD CSH, охватывает некоторый диапазон плотностей, о чем свидетельствуют стандартные отклонения со средним значением, сосредоточенным вокруг предела случайной упаковки ($\eta = 64$ %) и кубической или шестиугольной близкой упаковки ($\eta = 74$ %) сфер.

Благодарности. Авторы выражают глубокую благодарность профессору В. В. Потапову за поддержку.

Acknowledgments. Authors thanks to professor V. V. Potapov for assistance.

Список использованных источников

1. Constantinides, G. The nanogranular nature of C–S–H / G. Constantinides, F. J. Ulm // *J. Mechanics Phys. Solids.* – 2007. – Vol. 55, N 1. – P. 64–90. <https://doi.org/10.1016/j.jmps.2006.06.003>
2. Получение комплексной добавки для повышения прочности бетона на основе нанодисперсного диоксида кремния гидротермальных растворов / В. В. Потапов [и др.] // *Фундаментальные исследования.* – 2012. – № 9-2. – С. 404–409.
3. Modification of Cement Concrete by Admixtures Containing Nanosized Materials / S. A. Zhdanok [et al.] // *J. Eng. Phys. Thermophys.* – 2020. – Vol. 93, N 3. – P. 669–673. <https://doi.org/10.1007/s10891-020-02163-y>
4. Nanoindentation method for studying the structure of modified cement stone / E. N. Polonina [et al.] // *J. Eng. Phys. Thermophys.* – 2021. – Vol. 94, N 5. – P. 1194–1207. <https://doi.org/10.1007/s10891-021-02400-y>
5. Mechanism for Improving the Strength of a Cement Material Modified by SiO₂ Nanoparticles and Multiwall Carbon Nanotubes / E. N. Polonina [et al.] // *J. Eng. Phys. Thermophys.* – 2021. – Vol. 94, N 1. – P. 67–78. <https://doi.org/10.1007/s10891-021-02274-0>

References

1. Constantinides G., Ulm F. J. The nanogranular nature of C–S–H. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2007, vol. 55, no. 1, pp. 64–90. <https://doi.org/10.1016/j.jmps.2006.06.003>
2. Potapov V. V., Gorev D. S., Tumanov A. V., Kashutin A. N., Goreva T. S. Receiving a complex additive for increase of durability of concrete on the basis of nanodisperse dioxide of silicon of hydrothermal solutions. *Fundamental'nye issledovaniya = Fundamental research*, 2012, no. 9-2, pp. 404–409 (in Russian).
3. Zhdanok S. A., Potapov V. V., Polonina E. N., Leonovich S. N. Modification of Cement Concrete by Admixtures Containing Nanosized Materials. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 2020, vol. 93, no. 3, pp. 669–673. <https://doi.org/10.1007/s10891-020-02163-y>

4. Polonina E. N., Lahayne O., Eberhardsteiner J., Potapov V. V., Zhdanok S. A., Leonovich S. N. Nanoindentation method for studying the structure of modified cement stone. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 2021, vol. 94, no. 5, pp. 1194–1207. <https://doi.org/10.1007/s10891-021-02400-y>

5. Polonina E. N., Potapov V. V., Zhdanok S. A., Leonovich S. N. Mechanism for Improving the Strength of a Cement Material Modified by SiO₂ Nanoparticles and Multiwall Carbon Nanotubes. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 2021, vol. 94, no. 1, pp. 67–78. <https://doi.org/10.1007/s10891-021-02274-0>

Информация об авторах

Жданок Сергей Александрович – академик, д-р физ.-мат. наук, профессор, гл. науч. сотрудник. Передовые исследования и технологии (ул. Совхозная, д. 1, ком. 16, 223058, д. Лесковка, Минский р-н, Республика Беларусь). E-mail: ceo@art-pte.com.

Леонович Сергей Николаевич – д-р техн. наук, профессор, декан. Белорусский национальный технический университет (пр. Независимости, 65, 220013, Минск, Республика Беларусь). E-mail: sleonovich@mail.ru.

Полонина Елена Николаевна – канд. техн. наук, ст. преподаватель. Белорусский национальный технический университет (пр. Независимости, 65, 220013, Минск, Республика Беларусь). E-mail: grushevskay_en@tut.by.

Information about the authors

Zhdanok Siarhei A. – Academician, D. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, Chief Researcher. Advanced Research and Technologies (1-16, Sovkhoznyaya Str., 223058, Leskovka village, Minsk district, Republic of Belarus). E-mail: ceo@art-pte.com.

Leonovich Sergei N. – D. Sc. (Engineering), Professor, Dean. Belarusian National Technical University (65, Nezavisimosti Ave., 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sleonovich@mail.ru.

Polonina Elena N. – Ph. D. (Engineering), Senior Lecturer. Belarusian National Technical University (Nezavisimosti Ave., 65, 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: grushevskay_en@tut.by.

Ю. М. Кривогуз, В. Н. Усова, В. Н. Коваль

*Институт механики металлополимерных систем имени В. А. Белого
Национальной академии наук Беларуси, Гомель, Республика Беларусь*

БИНАРНЫЕ СМЕСИ ПОЛИАМИДА 6 С АЛИФАТИЧЕСКИМ ПОЛИКЕТОНОМ: АНАЛИЗ СОВМЕСТИМОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОНЕНТОВ

(Представлено членом-корреспондентом А. Я. Григорьевым)

Аннотация. Проведены исследования совместимости и взаимодействий полиамида 6 (ПА6) с алифатическим поликетеном (АПК) при смешении их в расплаве методом экструзии. С помощью релаксационной спектроскопии (РС) показано, что изученные смеси ПА6/АПК имеют одну температуру стеклования (T_g), расположенную на температурной шкале между T_g исходных ПА6 и АПК. Установлено также, что в данных смесях пик β -релаксации ПА6, ответственный за локальное движение мелкомасштабных структурных единиц основной цепи и боковых ответвлений, обобществляется с β -пиком АПК. На этом основании сделаны выводы о совместимости ПА6 и АПК на сегментальном и мелкомасштабном уровне. Показано взаимовлияние полимерных компонентов в смесях ПА6/АПК на динамический модуль сдвига и величину zG_3 . Методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) обнаружено замедление процессов кристаллизации ПА6 и АПК в их смесях, что, вероятно, обусловлено формированием обширных межфазных (переходных) слоев, в которых вследствие межмолекулярных взаимодействий затрудняется кристаллизация полимерных компонентов. Анализ ИК-спектров в области $3000\text{--}3800\text{ см}^{-1}$ позволил предположить образование водородных связей между полиамидными --NH -группами и карбонилами --C=O , входящими в состав АПК, что способствует росту совместимости полимерных компонентов исследуемых смесей.

Ключевые слова: полиамид 6, алифатический поликетон, совместимость, смеси полимеров, межфазные взаимодействия

Для цитирования. Кривогуз, Ю. М. Бинарные смеси полиамида 6 с алифатическим поликетеном: анализ совместимости полимерных компонентов / Ю. М. Кривогуз, В. Н. Усова, В. Н. Коваль // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2024. – Т. 68, № 2. – С. 170–176. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-2-170-176>

Yuri M. Krivoguz, Viktoriya N. Usova, Vasili N. Koval

*V. A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of the National Academy of Sciences of Belarus,
Gomel, Republic of Belarus*

BINARY BLENDS OF POLYAMIDE 6 WITH ALIPHATIC POLYKETONE: THE COMPATIBILITY ANALYSIS OF POLYMER COMPONENTS

(Communicated by Corresponding Member A. Ya. Grigoriev)

Abstract. The compatibility and interactions of polyamide 6 (PA6) and aliphatic polyketone (APK) were studied when they were mixed in a melt by extrusion. Using the relaxation spectrometry (RS) method, it was shown that the studied PA6/APK blends had one glass transition temperature (T_g) located on the temperature scale between T_g of initial PA6 and APK. It was also found that in these mixtures, the PA6 β -relaxation peak, responsible for the local movement of small-scale structural units of the main chain and side branches, was socialized with the β -peak of APK. On this basis, conclusions were drawn about the compatibility of PA6 and APK at the segmental and small-scale level. The mutual influence of polymer components of PA6/APK blends on the dynamic shear modulus and the zG_3 criterion is shown. The DSC analysis has revealed a slow-down in the crystallization of PA6 and APK in their blends, which is probably due to the formation of extensive interfacial (transitional) layers in the PA6/APK blend, in which crystallization of polymer components is hindered due to intermolecular interactions. The analysis of the IR-spectra in the range of $3000\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$ has made it possible to establish the formation of hydrogen bonds between the polyamide --NH -groups and carbonyls --C=O , being part of APK, which contributes to an increase in the compatibility of the polymer components of the blend under study.

Keywords: polyamide 6, aliphatic polyketone, compatibility, polymer blends, interfacial interactions

For citation. Krivoguz Yu. M., Usova V. N., Koval V. N. Binary blends of polyamide 6 with aliphatic polyketone: the compatibility analysis of polymer components. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2024, vol. 68, no. 2, pp. 170–176 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-2-170-176>

Введение. Современный период развития полимерного материаловедения характеризуется повышенным научным и практическим интересом к смесям полимеров [1]. Среди полимерных смесей большое значение имеют смеси, содержащие в качестве основного компонента алифатические полиамиды (ПА) [2]. Благодаря комплексу свойств полиамидные смеси широко используются в различных областях техники, в связи с чем к ним предъявляются все более высокие эксплуатационные требования [2]. Наибольшее коммерческое значение приобрели смеси ПА с полиолефинами, эластомерами, стирольными пластиками, поликарбонатом и другими видами полимеров [3; 4]. Однако, как показывает практика, совокупность ценных физико-механических свойств традиционных ПА смесей оказывается не всегда достаточной для решения многих современных технических проблем. Поэтому в настоящее время одна из важных задач при разработке полимерных материалов на базе ПА смесей, преимущественно, направлена на совершенствование рецептурных составов и технологических методов их получения [2–4].

В связи с этим в последние годы проявляется устойчивый интерес к исследованию свойств смесей ПА с алифатическими поликетонами (АПК) [5; 6]. АПК относятся к новому классу полимеров и представляют собой терполимеры, полученные сополимеризацией монооксида углерода и разнообразных α -олефинов. Поэтому в их химической структуре содержатся алифатические фрагменты (этиленовые, пропиленовые или другие α -олефиновые) и кетонные группы [7]. К настоящему моменту синтез поликетонов налажен в промышленных масштабах такими известными компаниями, как «Shell Cemical» (начало производства 1996 г., торговая марка «Carilon»), «BP» (начало производства 1996 г., торговая марка «Ketonex») и корейская «Hyosung Corporation» (начало производства 2017 г., торговая марка «Paketone») [8].

Интерес к АПК, как к одному из модифицирующих компонентов в бинарных смесях с ПА, вызван комплексом его уникальных свойств: высокой жесткостью, ударопрочностью, стойкостью к истиранию и низкому шуму при трении в сочетании с низкой газопроницаемостью, высокой химстойкостью и стойкостью к УФ- и γ -излучениям [7; 8]. В научных публикациях имеются сведения о том, что добавки АПК способны значительно улучшить свойства ПА [5; 6].

Несмотря на то что смешение ПА с другими полимерами является привлекательным способом с точки зрения получения новых материалов, большинство ПА смесей являются несовместимыми. Поэтому ключевой проблемой в создании технически ценных материалов на базе данных смесей является проблема совместимости полимерных компонентов. Согласно концепции «взаимодополняющего различия» [9; 10], неограниченное совмещение полимеров достигается в том случае, когда макромолекулы каждого из них содержат различные функциональные группы, способные вступать в сильные энергетические взаимодействия друг с другом. В соответствии с данными представлениями и вследствие присутствия в структуре макромолекул АПК кетонных $-C=O$ групп, а у ПА – аминных и амидных групп, у данных полимеров имеются предпосылки для достижения удовлетворительной совместимости за счет реализации межфазных взаимодействий при их смешении в расплаве. Однако к настоящему времени вопросы совместимости ПА с АПК изучены достаточно слабо. Отсутствуют комплексные исследования особенностей структуры и свойств смесей ПА с АПК с последующим установлением их связи с совместимостью, вследствие чего затрудняется целенаправленная разработка новых материалов на основе смесей ПА и АПК. Учитывая практическую значимость научных данных о совместимости ПА с АПК, целесообразно проведение исследований данной проблемы с учетом особенностей межфазных взаимодействий ПА и АПК.

Цель работы – анализ совместимости полиамида 6 (ПА6) и АПК, изучение межфазных взаимодействий между данными полимерными компонентами и структуры смесей ПА6 с АПК.

Материалы и методы исследования. В настоящей работе базовыми объектами исследования служили ПА6 (марка для контакта с пищевыми продуктами, производства ОАО «Гродно-Азот», Беларусь) и АПК (марка M710F, производства фирмы «Hyosung Corporation», Ю. Корея).

Получение бинарных смесей ПА6 с АПК осуществляли с применением экструзионно-грануляционной линии на базе двухшнекового экструдера TSSK 35/40 с однонаправленным вращением шнеков (производство КНР, диаметр шнеков 35 мм, $L / D = 40$, производительность 50 кг/ч, 10 секций материального цилиндра с независимым нагревом и точным поддержанием темпера-

туры). Температурный режим в основных зонах смешения материального цилиндра экструдера соответствовал температурам, определенным для экструзии ПАБ, которые составляли порядка 240 °С. Частота оборотов шнека при этом была установлена на уровне 350 об/мин. Длительность пребывания полимерного расплава в материальном цилиндре $\approx 0,5$ мин.

Исследования методом релаксационной спектроскопии (РС) проводили с использованием образцов в виде пластин размером $50 \times 4 \times 1$ мм. Их изготавливали на лабораторной литьевой машине поршневого типа с объемом впрыска 5 см^3 при температуре расплава 240 °С. Динамические механические (релаксационные) свойства материалов изучали на основании анализа температурных зависимостей тангенса угла механических потерь ($\text{tg}\delta$) и динамического модуля сдвига (G') образцов. Испытания проводили с помощью обратного крутильного маятника конструкции ИММС НАН Беларуси при опорной частоте 1 Гц; точность измерений температуры составляла $\pm 0,1$ °С, $\text{tg}\delta \pm 3\%$, $G' \pm 1\%$.

Данные о температурных зависимостях G' смесевых композитов использовали для расчета величины zG_3 , которую определяли по методике, предложенной И. И. Перепечко [11]. Согласно данной методике, величина zG_3 может служить параметром, учитывающим взаимодействия между компонентами смеси. Ее отрицательное значение указывает на слабое взаимодействие между компонентами, а положительная величина – свидетельство сильных взаимодействий.

Анализ кристаллической структуры материалов осуществляли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с помощью прибора DSC 214 Polyma (Netzsch – Gerätebau GmbH, Германия). Анализируемую пробу получали в виде поперечных срезов, взятых из средней части брусков, для определения ударной вязкости. Для устранения влияния тепловой предыстории на структуру материалов проводили повторный цикл нагрева и охлаждения. При определении температур плавления ($T_{\text{пл}}$) и кристаллизации ($T_{\text{кр}}$) использовали значения данных показателей, полученные при повторном испытании образцов. Масса навески составляла 7 мг, а скорости нагрева и охлаждения в токе азота – 10 °С/мин.

О кристалличности материалов в смесях судили по величине индекса кристалличности ($\Delta I_{\text{кр}}$) того или иного компонента, который рассчитывали по формуле

$$\Delta I_{\text{кр}} = \frac{\Delta H_{i\text{см}}}{\Delta H_i \alpha_i},$$

где $\Delta H_{i\text{см}}$ – теплота плавления i -го компонента в смеси; ΔH_i – теплота плавления i -го компонента в индивидуальном состоянии; α_i – массовая доля i -го компонента в смеси.

ИК-спектральный анализ исследуемых материалов осуществляли на ИК-спектрометре с фурье-преобразованием Nicolet 5700 (USA). Запись спектров осуществляли при разрешении 4 см^{-1} и количестве сканирований 30. Для записи спектров использовали пленочные образцы толщиной 30–40 мкм. Обработку ИК-спектров проводили с помощью компьютерной программы OMNIC (версия 7.1).

Результаты и их обсуждение. Среди различных методов исследования полимеров, РС является наиболее широко применимой для определения совместимости полимерных смесей. Хорошо известно, что любые два полимера совместимы друг с другом, если для их смеси характерна одна температура стеклования (T_g), занимающая промежуточное положение относительно T_g двух исходных полимеров [1; 12; 13].

На рис. 1, а приведены зависимости тангенса угла механических потерь ($\text{tg}\delta$) от температуры для исходных образцов ПАБ и АПК, а также их смесей, полученные методом РС. Согласно данным, представленным на рис. 1, а, для исходных ПАБ и АПК в области α -релаксации при температуре 30,5 и 5,4 °С соответственно, наблюдаются пики $\text{tg}\delta$, соответствующие температурам стеклования данных полимеров. Изучение температурных зависимостей $\text{tg}\delta$ смесей ПАБ/АПК нескольких составов показало, что для них в диапазоне температур от 0 до 40 °С наблюдается одна T_g , определяемая как температура максимума $\text{tg}\delta$. Положение T_g на шкале температур зависит от состава смеси ПАБ/АПК. Для смесей, обогащенных ПАБ, T_g располагается в области температур, близких к температуре максимальных потерь исходного ПАБ, с увеличением содержания АПК T_g смещается в область более низких температур, приближаясь к T_g исходного АПК.

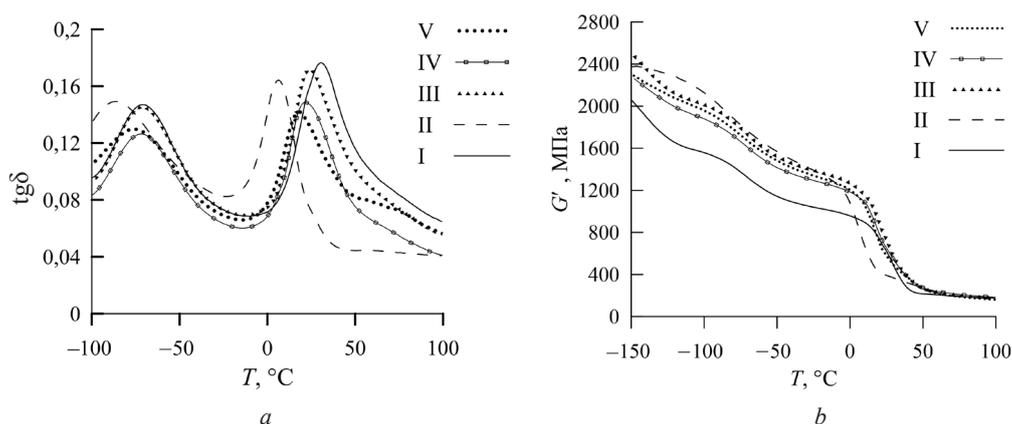


Рис. 1. Температурные зависимости $\text{tg}\delta$ (a) и G' (b) для исходных ПА6 и АПК, а также их смесей: I – ПА6, II – АПК, III – ПА6/АПК-5 %, IV – ПА6/АПК-15 %, V – ПА6/АПК-50 %

Fig. 1. Temperature dependences of $\text{tg}\delta$ (a) and G' (b) for initial PA6 and APK, as well as their blends: I – PA6, II – APK, III – PA6/APK-5 %, IV – PA6/APK-15 %, V – PA6/APK-50 %

Кроме того, анализ температурных зависимостей $\text{tg}\delta$ в области более отрицательных температур (от -100 до -25 °C) показал, что во всех исследуемых смесях пик β -релаксации ПА6, ответственный за локальную подвижность мелкомасштабных структурных единиц основной цепи и боковых ответвлений, обобществляется с β -пиком АПК (рис. 1, a). В соответствии с литературными данными [1; 4; 12; 13], наблюдаемые явления, связанные с наличием одной T_g и зависимостью ее положения на температурной шкале от состава смеси, а также общим пиком β -релаксации, указывают на совместимость ПА6 и АПК на сегментальном и мелкомасштабном уровне.

Совместимость ПА6 с АПК заметным образом сказывается на величинах динамического модуля сдвига (G') полимерных смесей. Как следует из рис. 1, b, значения G' для смесей ПА6/АПК в области отрицательных температур превышают G' исходного ПА6, а в диапазоне положительных температур (особенно вблизи температур стеклования) превышают пределы, ограниченные значениями модулей как ПА6, так и АПК. Такое поведение G' для смесей ПА6/АПК указывает на интенсивное межфазное взаимодействие между данными полимерами [11; 13].

Важную информацию о межфазных взаимодействиях между полимерными компонентами и реализации их совместимости в исследуемых смесях дает расчет величины zG_3 [11]. На рис. 2 представлены температурные зависимости величины zG_3 для ПА6/АПК смесей разного состава. Из анализа данных зависимостей следует, что для смесей, содержащих небольшие концентрации АПК (5,0 мас.% и 15,0 мас.%), значения $zG_3 \geq 0$ достигаются во всем исследуемом температурном интервале, что говорит об активном взаимодействии полимерных компонентов. При этом особенно высокие значения zG_3 для данного типа смесей наблюдаются при отрицательных температурах и температурах, близких к стеклованию исходных полимеров. Для смеси срединного состава положительные значения величины zG_3 располагаются в более узком температурном интервале от -40 до 50 °C с максимумами вблизи температур стеклования индивидуальных полимерных компонентов. Видимо, в данных температурных диапазонах каждая из исследуемых смесей характеризуется наиболее интенсивными межфазными взаимодействиями и, благода-

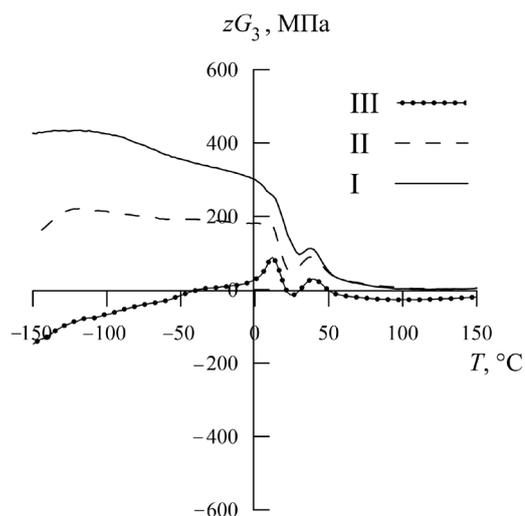


Рис. 2. Температурные зависимости величины zG_3 для смесей ПА6/АПК: I – ПА6/АПК-5 %, II – ПА6/АПК-15 %, III – ПА6/АПК-50 %

Fig. 2. Temperature dependences of the magnitude zG_3 for PA6/APK blends: I – PA6/APK-5 %, II – PA6/APK-15 %, III – PA6/APK-50 %

ря этому, должна наиболее ярко проявлять преимущества по механическим и другим эксплуатационным свойствам. Кроме того, данные анализа величины zG_3 позволяют допустить, что интенсивность межфазных взаимодействий в ПА6/АПК смесях в значительной степени зависит от их состава и температуры.

Исходные ПА6 и АПК относятся к кристаллизующимся полимерам с ярко выраженными пиками плавления и кристаллизации на термограммах, полученных методом ДСК (таблица). Учитывая возможное сильное взаимовлияние полимерных компонентов на процессы их структурообразования, представляло большой научный интерес оценить особенности формирования кристаллических структур каждого из индивидуальных компонентов в исследуемых смесях. Из данных ДСК, представленных в таблице, видно, что характер процессов «плавление-кристаллизация» ПА6 и АПК в их смесях заметно изменился.

Теплофизические параметры плавления и кристаллизации полимерных компонентов в ПА6/АПК смесях
Thermophysical parameters of melting and crystallization of polymer components in PA6/APK blends

Обозначение состава, мас.% Composition designation, wt.%	ПА6 фаза PA6 phase					АПК фаза APK phase				
	$T_{пл}^0, ^\circ\text{C}$ $T_m, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{пл}, \text{Дж/г}$ $\Delta H_m, \text{J/g}$	$\Delta I_{кр}$ ΔI_{cr}	$T_{кр}^0, ^\circ\text{C}$ $T_{cr}^0, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{кр}, \text{Дж/г}$ $\Delta H_{cr}, \text{J/g}$	$T_{пл}^0, ^\circ\text{C}$ $T_m^0, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{пл}, \text{Дж/г}$ $\Delta H_m, \text{J/g}$	$\Delta I_{кр}$ ΔI_{cr}	$T_{кр}^0, ^\circ\text{C}$ $T_{cr}^0, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{кр}, \text{Дж/г}$ $\Delta H_{cr}, \text{J/g}$
ПА6	221,5	49,0	1	184,7	66,8	—	—	—	—	—
АПК	—	—	—	—	—	193,1	35,3	1	153,5	48,7
ПА6/АПК-5 %	217,6	35,7	0,8	180,1	47,6	—	—	—	—	—
ПА6/АПК-15 %	217,2	34,4	0,8	176,5	44,0	183,7	0,6	0,02	—	—
ПА6/АПК-50 %	218,3	17,0	0,7	173,8	20,2	191,0	10,7	0,6	154,0	10,5

Присутствие АПК приводит к снижению температуры плавления ($T_{пл}^0$) ПА6 и замедляет его кристаллизацию, что проявляется в уменьшении значений температуры кристаллизации ($T_{кр}^0$) ПА6 в смесевых композитах на 4,6–10,9 °С, а также снижении его индекса кристалличности ($\Delta I_{кр}$). При этом плавление и кристаллизация АПК при малых концентрациях в бинарных смесях с ПА6 методом ДСК не регистрируется. Лишь в случае ПА6/АПК смеси, содержащей 50 мас.% АПК, прописываются четкие пики плавления (191,0 °С) и кристаллизации (154,0 °С) фазы, образованной АПК.

Таким образом, в бинарных смесях ПА6 с АПК наблюдается аморфизация АПК, смещение температур плавления ПА6 в низкотемпературную область и замедление его кристаллизации. Замедление процессов кристаллизации полимерных компонентов в смеси может быть обусловлено ростом межмолекулярного взаимодействия, в результате чего, возможно, ограничивается подвижность макромолекул и затрудняются процессы формирования кристаллических образований. Кроме того, замедление кристаллизации и смещение $T_{кр}^0$ в низкотемпературную область связано, возможно, с образованием в смеси ПА6/АПК обширных межфазных (переходных) слоев. В этих слоях вследствие межмолекулярных взаимодействий затрудняется кристаллизация полимерных компонентов смеси [14].

Для получения дополнительной информации о межмолекулярных взаимодействиях в смесях ПА6/АПК применялся метод ИК-спектроскопии. Если два полимера образуют термодинамически несовместимую смесь, то в ИК-спектрах полимерных смесей не происходит заметных изменений относительно исходных полимеров. В случае, если два полимера совместимы, между цепями одного и другого полимеров реализуются специфические взаимодействия (водородная связь, диполь-дипольное и др.), вызывающие изменение ИК-спектров смеси (сдвиги полос, их уширение и т. д.). Для работы использовали участок ИК-спектра в области 3000–3800 см^{-1} , отвечающий за колебание NH-группы полиамидов [15]. Указанная область представляла наибольший интерес, поскольку известно, что при формировании водородных связей –NH-группы принадлежащие ПА6 выступают в качестве протонодонорных групп, а карбонилы –C=O, входящие в состав АПК, являются активными акцепторами протонов.

На рис. 3 представлен участок ИК-спектра в области 3000–3800 см^{-1} индивидуальных ПА и АПК, а также смесей ПА6/АПК состава 95 : 5, 85 : 15 и 50 : 50 (мас.%). Видно, что ИК-спектры

смесей ПА6/АПК имеют характерные отличия от спектров обоих индивидуальных компонентов. Наблюдаемые отличия выражаются в том, что при добавлении АПК к ПА6 происходит заметное уширение полос поглощения -NH- групп с максимумами при 3300 и 3085 см^{-1} , которые участвуют в формировании H- связей. Одновременно наблюдается сдвиг полос при 3085 и 3300 см^{-1} в высокочастотную область.

Данные изменения в ИК-спектрах указывают на формирование в смесевых системах ПА6/АПК водородных связей и повышение густоты сетки этих связей соответственно. По мере роста концентрации АПК в смесях ширина анализируемых ИК-полос снижается. Причина этого, видимо, связана с уменьшением количества -NH- групп, принимающих участие в водородном связывании полимерных компонентов в исследуемых смесях.

Таким образом, ИК-спектральные исследования позволяют предположить факт формирования водородных связей между макромолекулами индивидуальных полимерных компонентов в смесевых системах ПА6/АПК, что приводит к росту их совместимости, и о взаимном влиянии компонентов на густоту сетки водородных связей между полиамидными -NH- группами и -C=O группами АПК.

Заключение. В рамках проведенных исследований обнаружены явления, связанные с наличием одной T_g в смесях ПА6 с АПК, зависимостью ее положения на температурной шкале от состава смеси, а также общим пиком β -релаксации, что в совокупности указывает на совместимость ПА6 и АПК на сегментальном и мелкомасштабном уровнях.

Показано взаимовлияние полимерных компонентов в смесях ПА6/АПК на G' , которое проявляется в зависимости G' от концентрации полимеров в исследуемых смесях и выходе величины G' в диапазоне положительных температур (особенно вблизи температур стеклования) за пределы, ограниченные значениями модулей исходных ПА6 и АПК.

На основании анализа температурных зависимостей расчетной величины zG_3 показано, что интенсивность межфазных взаимодействий в ПА6/АПК смесях в значительной степени зависит от их состава и температуры.

Отмечено замедление процессов кристаллизации ПА6 и АПК в их смесях, обусловленное, возможно, формированием обширных межфазных (переходных) слоев, в которых вследствие межмолекулярных взаимодействий затрудняется кристаллизация полимерных компонентов.

ИК-спектральные исследования в области $3000\text{--}3800\text{ см}^{-1}$ позволили установить процессы формирования водородных связей между полиамидными -NH- группами и -C=O группами АПК, что обеспечивает совместимость полимерных компонентов в исследуемых смесях.

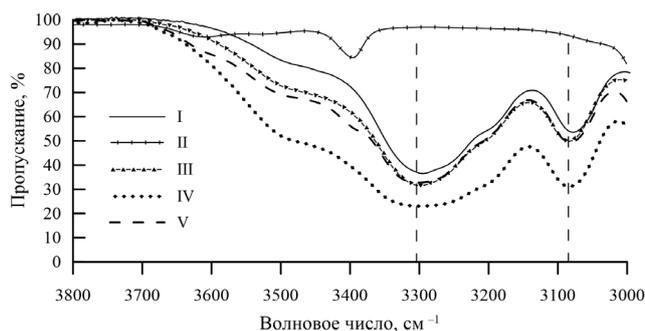


Рис. 3. Вид ИК-спектров в области $3000\text{--}3800\text{ см}^{-1}$ для исходных ПА6 и АПК, а также их смесей: I – ПА6; II – АПК; III – ПА6/АПК-5 %; IV – ПА6/АПК-15 %; V – ПА6/АПК-50 %

Fig. 3. View of IR-spectra in the range of $3000\text{--}3800\text{ см}^{-1}$ for initial PA6 and APK, as well as their blends: I – PA6; II – APK; III – PA6/APK-5 %; IV – PA6/APK-15 %; V – PA6/APK-50 %

Список использованных источников

1. Кулезнев, В. Н. Смеси и сплавы полимеров / В. Н. Кулезнев. – СПб., 2013. – 216 с.
2. Песецкий, С. С. Смесевые полиамидные композиции и технологии их получения (обзор) / С. С. Песецкий, А. А. Богославский // Материалы. Технологии. Инструменты. – 1999. – № 2. – С. 27–38.
3. Jurkowski, B. Functionalized polyolefins and aliphatic polyamide blends: interphase interactions, rheology and high elastic properties of melts / B. Jurkowski, S. S. Pesetskii // Polyolefin Blends / eds. D. Nwabunma, T. Kyu. – Noboken, New York, 2008. – Ch. 18. – P. 527–555. <https://doi.org/10.1002/9780470199008.ch18>
4. Utracki, L. A. Polymer Blends Handbook / L. A. Utracki, Ch. A. Wilkie. – Dordrecht, 2014. – 2378 p. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-6064-6>
5. High impact strength of aliphatic polyketone/polyamide 6 blends induced by a chemical reaction / Hong Gu Kwon [et al.] // Journal of Elastomers and Plastics. – 2023. – Vol. 55, N 4. <https://doi.org/10.1177/00952443231158781>
6. High impact properties of Polyketone/Polyamide 6 alloys induced by characteristic morphology and water absorption / A. Asano [et al.] // Macromolecules. – 2009. – Vol. 42, N 24. – P. 9506–9514. <https://doi.org/10.1021/ma901428z>

7. Белов, Г. П. Поликетоны – чередующиеся сополимеры монооксида углерода / Г. П. Белов, Е. В. Новикова // Успехи химии. – 2004. – Т. 73, № 3. – С. 292–319.
8. Влияние химического строения на структуру и свойства чередующихся тройных сополимеров этилена, пропилена и оксида углерода / Д. В. Анохин [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 2004. – Т. 46, № 8. – С. 1364–1373.
9. Тагер, А. А. Некоторые новые представления в области растворов полимеров (обзор) / А. А. Тагер // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 1984. – Т. 25, № 4. – С. 659–674.
10. Тагер, А. А. Термодинамическая совместимость полимеров / А. А. Тагер, В. С. Блинов // Успехи химии. – 1987. – Т. 56, № 6. – С. 1004–1023.
11. Вязкоупругое поведение и релаксационные процессы в смесях поликарбонат–полибутилентерефталат / И. И. Перепечко [и др.] // Высокомолекулярные соединения. – 1993. – Т. 35, № 2. – С. 174–178.
12. Нестеров, А. Е. Термодинамика растворов и смесей полимеров / А. Е. Нестеров, Ю. С. Липатов. – Киев, 1984. – 300 с.
13. Баргнев, Г. М. Релаксационная спектроскопия полимеров / Г. М. Баргнев, А. Б. Баргнев. – М., 1992. – 383 с.
14. Берштейн, В. А. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров / В. А. Берштейн, В. М. Егоров. – Л., 1990. – 256 с.
15. Инфракрасная спектроскопия полимеров / И. Дехант [и др.]. – М., 1976. – 471 с.

References

1. Kuleznev V. N. *Polymer mixtures and alloys*. Saint Petersburg, 2013. 216 p. (in Russian).
2. Pesetskii S. S., Bogoslavskii A. A. Blended polyamide compositions and technologies for their production (review). *Materialy. Tekhnologii. Instrumenty = Materials. Technologies. Tools*, 1999, no. 2, pp. 27–38 (in Russian).
3. Jurkowski B., Pesetskii S. S. Functionalized polyolefins and aliphatic polyamide blends: interphase interactions, rheology and high elastic properties of melts. Nwabunma D., Kyu T. (eds.). *Polyolefin Blends*. New York, 2008, ch. 18, pp. 527–555. <https://doi.org/10.1002/9780470199008.ch18>
4. Utracki L. A., Wilkie Ch. A. *Polymer Blends Handbook*. Dordrecht, 2014. 2378 p. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-6064-6>
5. Gu Kwon H., Park J., Kim N., Lee S., Shim J., Lee M., Son Y. High impact strength of aliphatic polyketone/polyamide 6 blends induced by a chemical reaction. *Journal of Elastomers and Plastics*, 2023, vol. 55, no. 4. <https://doi.org/10.1177/00952443231158781>
6. Asano A., Nishioka M., Takahashi Y., Kato A., Hikasa S., Iwabuki H., Nagata K., Sato H., Hasegawa T., Sawabe H., Arao M., Suda T., Isoda A., Mukai M., Ishikawa D., Izumi T. High impact properties of Polyketone/Polyamide-6 alloys induced by characteristic morphology and water absorption. *Macromolecules*, 2009, vol. 42, no. 24, pp. 9506–9514. <https://doi.org/10.1021/ma901428z>
7. Belov G. P., Novikova E. V. Polyketones as alternating copolymers of carbon monoxide. *Russian Chemical Reviews*, 2004, vol. 73, no. 3, pp. 267–291. <https://doi.org/10.1070/rc2004v073n03abeh000840>
8. Anokhin D. V., Neverov V. M., Chvalun S. N., Konyukhova E. V., Hollmann F., Rieger B. The effect of synthetic conditions on the structure and properties of alternating terpolymers of ethylene, propylene, and carbon monoxide. *Polymer Science, Series A*, 2004, vol. 46, no. 8, pp. 833–840.
9. Tager A. A. Some new insights into polymer solutions (review). *Polymer Science U.S.S.R.*, 1984, vol. 26, no. 4, pp. 729–747. [https://doi.org/10.1016/0032-3950\(84\)90238-7](https://doi.org/10.1016/0032-3950(84)90238-7)
10. Tager A. A., Blinov V. S. Thermodynamic Compatibility of Polymers. *Russian Chemical Reviews*, 1987, vol. 56, no. 6, pp. 579–590. <https://doi.org/10.1070/rc1987v056n06abeh003291>
11. Perepechko I. I., Danilov V. A., Nizhegorodov V. V., Bessonova N. P., Konyukhova E. V. Viscoelastic behaviour and relaxation in Polycarbonate/Polybutyleneterephthalate blends. *Vysokomolekulyarnye soedineniya = Polymer Science, Series A*, 1993, vol. 35, no. 2, pp. 174–178 (in Russian).
12. Nesterov A. E., Lipatov Yu. S. *The thermodynamics of polymer solutions and mixtures*. Kiev, 1984. 300 p. (in Russian).
13. Bartenev G. M., Barteneva A. B. *Relaxation spectroscopy of polymers*. Moscow, 1992. 383 p. (in Russian).
14. Bershtein V. A., Egorov V. M. *Differential scanning calorimetry in polymer physicochemistry*. Leningrad, 1990. 256 p. (in Russian).
15. Dekhant I., Danc R., Kimmer V., Shnol'ke R. *Infrared spectroscopy of polymers*. Moscow, 1976. 471 p. (in Russian).

Информация об авторах

Кривогуз Юрий Михайлович – д-р техн. наук, доцент, заведующий сектором. Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси (ул. Кирова, 32а, 246050, Гомель, Республика Беларусь). E-mail: yurikriv@tut.by. ORCID: 0000-0002-1182-6938.

Усова Виктория Николаевна – мл. науч. сотрудник, аспирант. Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси (ул. Кирова, 32а, 246050, Гомель, Республика Беларусь). E-mail: viktoriya.usovav@mail.ru.

Коваль Василий Николаевич – канд. техн. наук, заведующий отделом. Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси (ул. Кирова, 32а, 246050, Гомель, Республика Беларусь). E-mail: koval_mpri@tut.by.

Information about the authors

Krivoguz Yuri M. – D. Sc (Engineering), Associate Professor, Head of the Sector. V. A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (32a, Kirov Str., 246050, Gomel, Republic of Belarus). E-mail: yurikriv@tut.by. ORCID: 0000-0002-1182-6938.

Usova Viktoriya N. – Junior Researcher, Postgraduate Student. V. A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (32a, Kirov Str., 246050, Gomel, Republic of Belarus). E-mail: viktoriya.usovav@mail.ru.

Koval Vasili N. – Ph. D. (Engineering), Head of the Department. V. A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (32a, Kirov Str., 246050, Gomel, Republic of Belarus). E-mail: koval_mpri@tut.by.