

ДОКЛАДЫ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ

2024. Т. 68. № 4

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 биоорганической 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. № 4

Выходит на русском, белорусском и английском языках

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

Сдано в набор 05.08.2024. Выпуск в свет 28.08.2024. Формат 60×84¹/₈. Бумага офсетная. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 10,23 Уч.-изд. л. 11,3. Тираж 148 экз. Заказ 164.

Цена: индивидуальная подписка – 14,01 руб.; ведомственная подписка – 32,74 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, Республика Беларусь.

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

DOKLADY OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS

2024. Vol. 68. No. 4

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. 4

Printed in Russian, Belarusian and English languages

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

Sent for press 05.08.2024. Output 28.08.2024. Format 60×84¹/₈. Offset paper.
Digital press. Printed sheets 10.23. Publisher’s signatures 11.3. Circulation 148 copies. Order 164.

Price: individual subscription – 14.01 BYN, departmental subscription – 32.74 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

- Харин Ю. С., Шибалко С. А.** Статистический анализ многомерных двоичных временных рядов на основе нейросетевой модели 271
- Лебедев А. В., Грубников Ю. В., Чернявский М. М.** Дифференцирование результатов и общие кратные корни полиномов 282

ФИЗИКА

- Гапоненко С. В., Ефимова Т. А.** Оптические нанотрансиверы в фотонике..... 288

ХИМИЯ

- Яковец Н. В., Крутько Н. П., Лукша О. В., Шкадрцова В. Г.** Вискозиметрические исследования тяжелой нефти в присутствии композиций из амфифильных соединений и органических растворителей 296
- Костюк Н. Н., Дик Т. А., Цыганов А. Р.** Особенности спектральных характеристик фенилсодержащих β -дикетонатов ванадия(III) 305
- Сидоренко А. Ю., Якубов Й. Ю., Агабеков В. Е., Маматкодиров Б. Д., Свиридова Т. В., Ибрагимов А. Б.** Получение каолининовых нанотрубок и их каталитическая активация кислотной обработкой 311

БИОЛОГИЯ

- Моссэ И. Б., Докукина Т. В., Седляр Н. Г., Моссэ К. А., Янчук Е. П., Глебко О. П., Ванькович А. А., Кильчевский А. В.** Информативные генетические маркеры предрасположенности к формированию интеллекта высокого уровня..... 317
- Пархомчук О. Ю., Фомина Е. Г., Григорьева Е. Е.** Генетическая варибельность главного аллергена пыльцы березы Bet v 1 и характеристика В- и Т-клеточных эпитопов 325

НАУКИ О ЗЕМЛЕ

- Кухарик Е. А., Данилович И. С., Костюченко И. В.** Климатические и антропогенные факторы изменения дефляции на территории Беларуси и характерные черты их проявления..... 335

ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

- Королёв А. Ю., Томило В. А., Нисс В. С.** Энергетические характеристики стадии формирования парогазовой оболочки при электролитно-плазменной обработке 344

CONTENTS*MATHEMATICS*

- Kharin Yu. S., Shibalko S. A.** Statistical analysis of multivariate binary time series based on a neural network model 271
- Lebedev A. V., Trubnikov Yu. V., Chernyavsky M. M.** Differentiation of resultants and common multiple roots of polynomials..... 282

PHYSICS

- Gaponenko S. V., Efimova T. A.** Optical nanotransceivers in photonics 288

CHEMISTRY

- Yakavets N. V., Krut'ko N. P., Luksha O. V., Shkadretsova V. G.** Viscometric studies of heavy oil in the presence of compositions consisting of amphiphilic compounds and organic solvents..... 296
- Kostyuk N. N., Dick T. A., Tsyhanau A. R.** Features of spectral characteristics of phenyl-containing vanadium (III) β -diketonates..... 305
- Sidorenko A. Yu., Yakubov Yu. Yu., Agabekov V. E., Mamatkodiurov B. D., Sviridova T. V., Ibragimov A. B.** Preparing kaolinite nanotubes and their catalytic activation by acid treatment..... 311

BIOLOGY

- Mosse I. B., Dokukina T. V., Sedlyar N. G., Mosse K. A., Yanchuk E. P., Glebko O. P., Vankovich A. A., Kilchevsky A. V.** Informative genetic markers of predisposition to the formation of high-level intelligence..... 317
- Parkhomchuk O. Yu., Fomina E. G., Grigorieva E. E.** Genetic variability of the major birch pollen allergen Bet v 1 and characterization of B- and T-cell epitopes 325

EARTH SCIENCES

- Kukharik E. A., Danilovich I. S., Kostyuchenko I. V.** Climatic and anthropogenic deflation change factors in the territory of Belarus and their regional features..... 335

TECHNICAL SCIENCE

- Korolyov A. Yu., Tomilo V. A., Niss V. S.** Energy characteristics of the vapor-gas shell formation stage during electrolyte-plasma treatment 344

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

МАТЕМАТИКА
MATHEMATICS

УДК 519.2
<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-4-271-281>

Поступило в редакцию 23.04.2024
Received 23.04.2024

Академик Ю. С. Харин¹, С. А. Шибалко²

¹Научно-исследовательский институт прикладных проблем математики
и информатики Белорусского государственного университета, Минск, Республика Беларусь
²Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь

**СТАТИСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МНОГОМЕРНЫХ ДВОИЧНЫХ
ВРЕМЕННЫХ РЯДОВ НА ОСНОВЕ НЕЙРОСЕТЕВОЙ МОДЕЛИ**

Аннотация. Рассматривается задача статистического анализа N -мерных двоичных временных рядов. Предлагается подход к решению этой задачи на основе малопараметрической нейросетевой модели эргодической цепи Маркова порядка s . Построены состоятельные статистические оценки параметров модели и алгоритмы компьютерного анализа данных с использованием нейросетевой модели: алгоритм оценивания параметров и алгоритм прогнозирования. Приведены результаты компьютерных экспериментов на модельных и реальных данных.

Ключевые слова: многомерный двоичный временной ряд, цепь Маркова порядка s , нейросетевая модель, статистическое оценивание параметров, статистическое прогнозирование

Для цитирования. Харин, Ю. С. Статистический анализ многомерных двоичных временных рядов на основе нейросетевой модели / Ю. С. Харин, С. А. Шибалко // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2024. – Т. 68, № 4. – С. 271–281. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-4-271-281>

Academician Yuriy S. Kharin¹, Sierhei A. Shibalko²

¹Research Institute for Applied Problems of Mathematics and Informatics of the Belarusian State University,
Minsk, Republic of Belarus
²Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus

**STATISTICAL ANALYSIS OF MULTIVARIATE BINARY TIME SERIES BASED
ON A NEURAL NETWORK MODEL**

Abstract. This article is devoted to the statistical analysis of multivariate binary time series. For solving this problem a parsimonious neural network model of Markov's ergodic chain of order s was determined. Consistent statistical estimators for model parameters and estimation algorithms of parameters and forecasting algorithms of future states of time series were developed. The results of computer experiments on simulated and real data are presented.

Keywords: multivariate binary time series, Markov chain of order s , neural network-based model, statistical estimation, statistical forecasting

For citation. Kharin Yu. S., Shibalko S. A. Statistical analysis of multivariate binary time series based on a neural network model. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2024, vol. 68, no. 4, pp. 271–281 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-4-271-281>

Введение. При исследовании и прогнозировании динамики сложных процессов и явлений часто возникает проблема статистического анализа временных рядов, т. е. упорядоченных по времени последовательностей наблюдений $\{x_t \in X: t = 1, 2, \dots\}$ за некоторым случайным процессом. Теория статистического анализа временных рядов [1] глубоко развита для «непрерывных» моделей, когда множество наблюдаемых значений $X = \mathbb{R}$ – множество действительных чисел. Цифровизация общества делает необходимым рассмотрение более адекватных «дискретных» моделей, когда X – дискретное множество.

Один из наиболее развитых подходов к вероятностному моделированию дискретных временных рядов основан на обобщенной линейной модели регрессии GLM (Generalized Linear Model) [2], являющейся некоторым развитием классической линейной регрессии. В [3] приведена модель авторегрессии – скользящего среднего ARMA для дискретных временных рядов. Также для анализа дискретных временных рядов применяются скрытые цепи Маркова HMM (Hidden Markov Model) [4], а также их разновидности MSDR (Markov Switching Dynamic Regression) [5] и MSAR (Markov Switching AutoRegression) [6].

Обзор современного состояния в области статистического анализа многомерных дискретных временных рядов представлен в [7]. В настоящем сообщении подход, предложенный в [8], развивается для многомерных двоичных рядов, которые являются адекватной вероятностной моделью данных в генетике, защите информации, медицине, экономике и других приложениях.

Вероятностная модель многомерных двоичных временных рядов. Примем обозначения: \mathbb{Z} – множество целых чисел, \mathbb{R}^k – k -мерное евклидово пространство, $V = \{0, 1\}$ – двоичный алфавит, \mathbb{N} – множество натуральных чисел, штрих у матрицы – символ транспонирования.

Определим на вероятностном пространстве (Ω, \mathcal{F}, P) N -мерный ($N \in \mathbb{N}$) двоичный временной ряд $X_t = (x_{t1}, \dots, x_{tN})' \in V^N$, порожденный семейством условных распределений вероятностей

$$P\{X_t = J_t \mid \mathcal{F}_{t-1}\} = P\{X_t = J_t \mid X_{t-1} = J_{t-1}, \dots, X_{t-s} = J_{t-s}\}, t \in \mathbb{Z}, \quad (1)$$

где $x_{tl} \in V$ – двоичная (бинарная) случайная величина, задающая компоненту номер l временного ряда в момент времени $t \in \mathbb{Z}$, $\mathcal{F}_{t-1} = \sigma\{X_\tau: \tau \leq t-1\}$ – σ -алгебра случайных событий, порожденных указанными в скобках случайными векторами, $J_t = (j_{tl}) \in V^N$ – значение двоичного случайного вектора X_t в момент времени $t \in \mathbb{Z}$, s – глубина предыстории (памяти процесса), $s \in \mathbb{N}$.

Рассмотрим ситуацию, когда при фиксированной s -предыстории $X_{t-1} = J_{t-1}, \dots, X_{t-s} = J_{t-s}$ случайные величины x_{t1}, \dots, x_{tN} условно независимы:

$$P\{X_t = J_t \mid X_{t-1} = J_{t-1}, \dots, X_{t-s} = J_{t-s}\} = \prod_{l=1}^N P\{x_{tl} = j_{tl} \mid X_{t-1} = J_{t-1}, \dots, X_{t-s} = J_{t-s}\}, J_t = (j_{tl}) \in V^N, \quad (2)$$

где условное распределение l -го бита x_{tl} при условии, что фиксирована s -предыстория, представимо в виде

$$P\{x_{tl} = j_{tl} \mid X_{t-1} = J_{t-1}, \dots, X_{t-s} = J_{t-s}\} = \begin{cases} p_l(J_{t-1:t-s}), & j_{tl} = 1, \\ 1 - p_l(J_{t-1:t-s}), & j_{tl} = 0; \end{cases} \quad (3)$$

где $J_{t-1:t-s} = (J'_{t-1}, J'_{t-2}, \dots, J'_{t-s})' \in V^{Ns}$ – составной двоичный вектор-столбец s -предыстории. Заметим, что условная независимость (2) в общем случае не эквивалентна безусловной независимости, так что компоненты x_{t1}, \dots, x_{tN} зависимы между собой через общую для них предысторию.

Для l -й ($l = 1, \dots, N$) компоненты аналогично [7] определим нейросетевую модель (индекс компоненты l опущен для упрощения обозначений в силу (2), (3)):

$$p = p(J_{s:1}) = F \left(\sum_{k=1}^m b_k F_k \left(\sum_{l=1}^{Ns} a_{kl} j_l \right) \right), \quad (4)$$

где $F(\cdot)$ – некоторая дважды непрерывно дифференцируемая функция распределения $0 < F(x) < 1$; F_1, \dots, F_m – некоторые заданные абсолютно непрерывные функции распределения; $B = (b_k) \in \mathbb{R}^m$ и $A_k = (a_{k1}, \dots, a_{kNs})' \in \mathbb{R}^{Ns}$, $k = 1, \dots, m$, – неизвестные вектор-столбцы коэффициентов (параметров) модели. Таким образом, модель для l -й компоненты описывается двухслойной искусственной нейронной сетью с Ns входами, одним выходом, m нейронами на первом слое и одним нейроном на втором слое; при этом функции F_1, \dots, F_m называются функциями активации.

Общее число параметров модели (1)–(4) равно $m(Ns + 1)$. Так как любую функцию Ns двоичных переменных можно задать 2^{Ns} значениями, то величина m удовлетворяет неравенству

$$1 \leq m \leq m^+ = \frac{2^{Ns}}{Ns + 1}.$$

Представим модель (4) в матричном виде:

$$p = p(J_{s:1}) = F(B'F(A'J_{s:1})), J_{s:1} \in V^{Ns}, \quad (5)$$

где $F = (F_1, \dots, F_m)' : \mathbb{R}^m \rightarrow \mathbb{R}^m$ – векторная функция, осуществляющая функциональное преобразование покомпонентно, элементами которой являются функции $\{F_k\}$, $A = (A_1, \dots, A_m) \in \mathbb{R}^{Ns \times m}$ – составная матрица коэффициентов (параметров) модели.

Т е о р е м а 1. *Векторный двоичный временной ряд x , описываемый моделью (1)–(4), является N -мерной однородной эргодической цепью Маркова порядка s .*

Д о к а з а т е л ь с т в о. По построению модели (1)–(4) переходное распределение вероятностей зависит лишь от предыстории глубины s , что равносильно обобщенному марковскому свойству s -го порядка. Поскольку $0 < F(x) < 1$, $x \in \mathbb{R}$, то все элементы матрицы вероятностей одношаговых переходов (3) строго положительны. Это обеспечивает выполнение достаточных условий эргодичности [9].

Два набора параметров $\theta^{(1)} = (B^{(1)}, A_1^{(1)}, \dots, A_m^{(1)}) \in \mathbb{R}^{m(Ns+1)}$ и $\theta^{(2)} = (B^{(2)}, A_1^{(2)}, \dots, A_m^{(2)}) \in \mathbb{R}^{m(Ns+1)}$ являются эквивалентными для модели (1)–(4), если $F(B^{(1)'}F(A^{(1)'}J_{s:1})) \equiv F(B^{(2)'}F(A^{(2)'}J_{s:1}))$, $J_{s:1} \in V^{Ns}$.

Л е м м а 1. *Для любого набора параметров $\theta^{(1)} = (B, A_1, \dots, A_m) \in \mathbb{R}^{m(Ns+1)}$ модели (1)–(4) существует $m!$ эквивалентных ему наборов параметров, отличающихся перестановкой пар $(b_1, A_1), \dots, (b_m, A_m)$.*

Д о к а з а т е л ь с т в о. При перестановке слагаемых $b_k F_k \left(\sum_{l=1}^{Ns} a_{kl} j_l \right)$ в (4) сумма под знаком $F(\cdot)$ не изменяется, а количество возможных перестановок равно $m!$.

С л е д с т в и е. *Набор параметров модели $(b_1, A_1), \dots, (b_m, A_m)$ идентифицируем с точностью до множества эквивалентных параметров $(b_{\pi_1}, A_{\pi_1}), \dots, (b_{\pi_m}, A_{\pi_m})$, где $(\pi_1, \dots, \pi_m) \in \Pi_m$ – произвольная подстановка на множестве $(1, \dots, m)$.*

Статистическое оценивание параметров модели. Для оценивания вектор-столбцов параметров модели (1)–(4) применим ФВЕ-метод [10], основанный на многомерных частотах.

Пусть наблюдается реализация длины T двоичного N -мерного временного ряда:

$$X_{1:T} = (X_1, \dots, X_T) \in V^{TN}.$$

Примем следующие обозначения: $1\{C\} = \{1, \text{если } C \text{ истинно}, 0 \text{ в противном случае}\}$ – индикаторная функция события C , $F^{-1}(\cdot) : (0, 1) \rightarrow \mathbb{R}^1$ – квантильная функция, $(1; J_{s:1}) = (1, J'_s J'_{s-1} \dots J'_1)' \in V^{Ns+1}$ – «расширенный» двоичный вектор-столбец,

$$v_s^T(J_{s:1}) = \sum_{t=s}^T 1\{X_t = J_s, \dots, X_{t-s+1} = J_1\},$$

$$v_{s+1}^T(1; J_{s:1}) = \sum_{t=s}^{T-1} 1\{x_{t+1,l} = 1, X_t = J_s, \dots, X_{t-s+1} = J_1\},$$

где $J^{(s)} = \{J_{s:1} \in V^{Ns}, t = s, s+1, \dots, T : v_s^T(J_{s:1}) > 0\} \subseteq V^{Ns}$ – подмножество s -предысторий, имеющих ненулевые частоты в $X_{1:T}$.

Построим частотную оценку условной вероятности

$$\hat{p}(J_{s:1}) = \begin{cases} \frac{T-s}{T-s+1} \cdot \frac{v_{s+1}^T(1; J_{s:1})}{v_s^T(J_{s:1})}, & J_{s:1} \in J^{(s)}, \\ \frac{1}{2}, & J_{s:1} \notin J^{(s)}; \end{cases} \quad (6)$$

и статистики

$$\hat{u}(J_{s:1}) = F^{-1}(\hat{p}(J_{s:1})) \in \mathbb{R}, \quad (7)$$

$$E = (e_k) = \sum_{J_{s:1} \in J^{(s)}} \hat{u}(J_{s:1}) \mathbf{F}'(A'J_{s:1}) \in \mathbb{R}^{m \times 1},$$

$$D = (d_{ij}) = \sum_{J_{s:1} \in J^{(s)}} \mathbf{F}(A'J_{s:1}) \mathbf{F}'(A'J_{s:1}) \in \mathbb{R}^{m \times m}, D^{-1} = (\bar{d}_{ij}) \in \mathbb{R}^{m \times m}. \quad (8)$$

Теорема 2. Если в (8) определитель $|D| \neq 0$ и известны параметры $A_i = (a_{i,1}, \dots, a_{i,ns})' \in \mathbb{R}^{N_s}$, $i = 1, \dots, m$, то FBE-оценка для B имеет вид

$$\hat{B} = (b_k) = D^{-1}E; \quad (9)$$

при $T \rightarrow \infty$ она состоятельна, т. е. сходится по вероятности к истинному значению B^0 :

$$\hat{B} \xrightarrow{P} B^0.$$

Доказательство. Во-первых, построим FBE-оценку для B . Определим квадратичную функцию потерь

$$W(B, A) = \sum_{J_{s:1} \in J^{(s)}} (\hat{u}(J_{s:1}) - B' \mathbf{F}(A'J_{s:1}))^2 \geq 0. \quad (10)$$

Чтобы построить статистические оценки \hat{A}, \hat{B} параметров A, B модели (1)–(4), необходимо решить следующую экстремальную задачу:

$$W(B, A) \rightarrow \min_{B, A}. \quad (11)$$

Найдем минимум функции (10) при фиксированной матрице A :

$$W(B, A) \rightarrow \min_B.$$

Используя градиент

$$\nabla_B W(B, A) = \sum_{J_{s:1} \in J^{(s)}} (-2\hat{u}(J_{s:1}) \mathbf{F}(A'J_{s:1}) + 2\mathbf{F}(A'J_{s:1}) \mathbf{F}'(A'J_{s:1}) \hat{B}),$$

построим FBE-оценку параметра B при произвольном фиксированном A :

$$\hat{B} = \left(\sum_{J_{s:1} \in J^{(s)}} \mathbf{F}(A'J_{s:1}) \mathbf{F}'(A'J_{s:1}) \right)^{-1} \left(\sum_{J_{s:1} \in J^{(s)}} \hat{u}(J_{s:1}) \mathbf{F}(A'J_{s:1}) \right) = D^{-1}E \in \mathbb{R}^{m \times 1}, \quad (12)$$

что совпадает с (9).

Во-вторых, докажем состоятельность построенной оценки \hat{B} (12). Так как оценка $\hat{p}(J_{s:1})$ (6) является состоятельной [9], т. е. сходится по вероятности к истинному значению $p^0 = p^0(J_{s:1}) = F(B^0 \mathbf{F}(A^0 J_{s:1}))$, $J_{s:1} \in V^{N_s}$, где B^0, A^0 – истинные значения параметров модели, и функция F является дважды непрерывно дифференцируемой функцией распределения, то в силу теоремы о функциональном преобразовании сходящихся случайных последовательностей [11] оценка $\hat{u}(J_{s:1})$ (7) также является состоятельной: $\hat{u}(J_{s:1}) \xrightarrow{P} u^0 = B^0 \mathbf{F}(A^0 J_{s:1}) = \mathbf{F}'(A^0 J_{s:1}) B^0$. Следовательно, с учетом (8):

$$E = \sum_{J_{s:1} \in J^{(s)}} \mathbf{F}(A^0 J_{s:1}) \hat{u}(J_{s:1}) \xrightarrow{P} \left(\sum_{J_{s:1} \in J^{(s)}} \mathbf{F}(A^0 J_{s:1}) \mathbf{F}'(A^0 J_{s:1}) \right) B^0 = DB \Rightarrow B^0 = D^{-1}E,$$

отсюда получим: $\hat{B} \xrightarrow{P} B^0$.

На втором этапе решения задачи (11) для построения статистической оценки \hat{A} подставим оценку \hat{B} в функцию потерь (10) и получим экстремальную задачу

$$w(A) \rightarrow \min_A, \tag{13}$$

$$w(A) ::= W(\hat{B}, A) = \sum_{J_{s:1} \in J^{(s)}} \hat{u}^2(J_{s:1}) - E'D^{-1}E.$$

Нам понадобятся вспомогательные леммы для решения задачи (13).

Примем дополнительные обозначения: δ_{ij} – символ Кронекера, \otimes – произведение Кронекера, $I_m \in \mathbb{R}^{m \times m}$ – единичная матрица, G_f – матрица Якоби векторной функции F , $f_i = \frac{dF_i(z)}{dz}$, составной вектор-столбец s -предыстории $J_{s:1}$ для краткости обозначим J , $K_{n,m}$ – так называемая коммутационная матрица [12]. Блочная матрица $K_{n,m} \in \mathbb{R}^{nm \times nm}$, состоящая из $n \times m$ блоков, называется коммутационной, если в (i, j) блоке элемент (j, i) равен 1, а все остальные элементы в этом блоке равны 0 ($i \in \{1, \dots, n\}, j \in \{1, \dots, m\}$), например, при $n = 2, m = 3$:

$$K_{2,3} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \vdots & 0 & 0 & \vdots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \vdots & 1 & 0 & \vdots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \vdots & 0 & 0 & \vdots & 1 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 1 & \vdots & 0 & 0 & \vdots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \vdots & 0 & 1 & \vdots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \vdots & 0 & 0 & \vdots & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Л е м м а 2. В принятых обозначениях справедливы следующие соотношения для элементов матриц E и D , определенных в (8) ($i, k, l, q, r \in \{1, \dots, m\}, v \in \{1, \dots, Ns\}$):

$$\frac{\partial e_k}{\partial a_{iv}} = \delta_{ik} \sum_{J \in J^{(s)}} (\hat{u}(J) f_i(A'J)) j_v, \tag{14}$$

$$\frac{\partial d_{qr}}{\partial a_{iv}} = \sum_{J \in J^{(s)}} f_i(A'J) (\delta_{iq} F_r(A'J) + \delta_{ir} F_q(A'J)) j_v, \tag{15}$$

$$\frac{\partial \bar{d}_{kl}}{\partial d_{qr}} = -\bar{d}_{kq} \bar{d}_{rl}. \tag{16}$$

Д о к а з а т е л ь с т в о. В силу (8) получаем

$$e_k = \sum_{J \in J^{(s)}} \hat{u}(J) F_k(J), d_{qr} = \sum_{J \in J^{(s)}} F_q(A'_q J) F_r(A'_r J),$$

откуда следуют (14), (15).

Для доказательства соотношения (16) воспользуемся формулой из [12]:

$$\left(\frac{dD^{-1}}{dD} \right)_{(k,l),(q,r)} = \frac{d(D^{-1})_{kl}}{d(D)_{qr}} = -(D^{-1})_{kq} ((D^{-1})'_{lr}) = -\bar{d}_{kq} \bar{d}_{lr}.$$

Л е м м а 3. В принятых обозначениях частные производные первого порядка целевой функции (13) вычисляются по формулам ($i \in \{1, \dots, m\}, v \in \{1, \dots, s\}$):

$$\frac{\partial w(A)}{\partial a_{iv}} = -2\hat{b}_i \sum_{J \in J^{(s)}} j_v f_i(A'J) (\hat{u}(J) - \hat{B}'F(A'J)).$$

Доказательство. Из (13) следует:

$$\frac{\partial w(A)}{\partial a_{iv}} = - \left(\sum_{k,l=1}^m e_k e_l \frac{\partial \bar{d}_{kl}}{\partial a_{iv}} + \bar{d}_{kl} \left(\frac{\partial e_k}{\partial a_{iv}} e_l + \frac{\partial e_l}{\partial a_{iv}} e_k \right) \right). \quad (17)$$

Рассмотрим второе слагаемое используя соотношения (14), (15) и учтем свойство симметричности матрицы D :

$$\begin{aligned} \sum_{k,l=1}^m \bar{d}_{kl} \left(\frac{\partial e_k}{\partial a_{iv}} e_l + \frac{\partial e_l}{\partial a_{iv}} e_k \right) &= \sum_{J \in J^{(s)}} \hat{u}(J) f_i(A'J) j_\nu \sum_{k,l=1}^m \bar{d}_{kl} (\delta_{ik} e_l + \delta_{il} e_k) = \\ &= \sum_{J \in J^{(s)}} \hat{u}(J) f_i(A'J) j_\nu \left(\sum_{l=1}^m e_l \bar{d}_{il} + \sum_{l=1}^m e_k \bar{d}_{ki} \right) = 2\hat{b}_i \sum_{J \in J^{(s)}} j_\nu \hat{u}(J) f_i(A'J). \end{aligned} \quad (18)$$

Теперь рассмотрим первое слагаемое. Согласно соотношению (16) из леммы 2 получаем

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{d}_{kl}}{\partial a_{iv}} &= - \sum_{q,r=1}^m \bar{d}_{kq} \bar{d}_{rl} \sum_{J \in J^{(s)}} j_\nu (\delta_{iq} F_r(A'J) + \delta_{ir} F_q(A'J)) f_i(A'J) = \\ &= - \sum_{J \in J^{(s)}} j_\nu f_i(A'J) (\bar{d}_{ik} (D^{-1}G)_k + \bar{d}_{il} (D^{-1}G)_l). \end{aligned} \quad (19)$$

Подставим (18) и (19) в (17) и преобразуем

$$\begin{aligned} \frac{\partial w}{\partial a_{iv}} &= -2\hat{b}_i \sum_{J \in J^{(s)}} j_\nu f_i(A'J) \hat{u}(J) + \sum_{J \in J^{(s)}} j_\nu f_i(A'J) \sum_{k,l=1}^m e_k e_l (\bar{d}_{ik} (D^{-1}G)_k + \bar{d}_{il} (D^{-1}G)_l) = \\ &= -2\hat{b}_i \sum_{J \in J^{(s)}} j_\nu f_i(A'J) (\hat{u}(J) - \hat{B}'F(A'J)). \end{aligned}$$

Л е м м а 4. В принятых обозначениях справедливы следующие матричные соотношения:

$$\frac{dF(A'J)}{dA} = (I_m \otimes J) K_{1,m} G_F, \quad (20)$$

$$\frac{dF'(A'J)}{dA} = \frac{dF(A'J)}{dA} K_{1,m}, \quad (21)$$

$$\frac{dE}{dA} = \sum_{J \in J^{(s)}} \hat{u}(J) \frac{dF(A'J)}{dA}, \quad (22)$$

$$\frac{dD}{dA} = \sum_{J \in J^{(s)}} \frac{dF(A'J)}{dA} (F'(A'J) \otimes I_m) + \frac{dF'(A'J)}{dA} (I_m \otimes F'(A'J)), \quad (23)$$

$$\frac{dD^{-1}}{dA} = - \frac{dD}{dA} D^{-1} \otimes D^{-1}. \quad (24)$$

Доказательство. Для доказательства соотношений (20)–(24) воспользуемся следующими формулами матричного дифференцирования из [12; 13]:

$$\begin{aligned} \frac{dA'X}{dX} &= I_m \otimes A, \quad \frac{dZ(Y(X))}{dX} = \frac{dY}{dX} \frac{dZ}{dY}, \quad \frac{dX'}{dX} = K_{n,m}, \\ \frac{d(Y(X)Z(X))}{dX} &= \frac{dY}{dX} (Z \otimes I_n) + \frac{dZ}{dX} (I_m \otimes Y'), \quad \frac{dX^{-1}}{dX} = -X^{-1} \otimes (X')^{-1}. \end{aligned} \quad (25)$$

Для доказательства (20), (21) воспользуемся формулами (25):

$$\frac{dF(A'J)}{dA} = \frac{dJ'A}{dA} \frac{d(A'J)'}{dA'J} \frac{dF(A'J)}{dA'J} = (I_m \otimes J) K_{1,m} G_F,$$

$$\frac{d\mathbf{F}'(A'J)}{dA} = \frac{d\mathbf{F}(A'J)}{dA} \frac{d\mathbf{F}'(A'J)}{d\mathbf{F}(A'J)} = \frac{d\mathbf{F}(A'J)}{dA} K_{1,m}.$$

Соотношение (22) следует из (8):

$$\frac{dE}{dA} = \frac{d \sum_{J \in J^{(s)}} \hat{u}(J) \mathbf{F}(A'J)}{dA} = \sum_{J \in J^{(s)}} \hat{u}(J) \frac{d\mathbf{F}(A'J)}{dA}.$$

Для доказательства (23), (24) применим формулы (25):

$$\begin{aligned} \frac{dD}{dA} &= \sum_{J \in J^{(s)}} \frac{d\mathbf{F}(A'J) \mathbf{F}'(A'J)}{dA} = \sum_{J \in J^{(s)}} \frac{d\mathbf{F}(A'J)}{dA} (\mathbf{F}'(A'J) \otimes I_m) + \frac{d\mathbf{F}'(A'J)}{dA} (I_m \otimes \mathbf{F}(A'J)), \\ \frac{dD^{-1}}{dA} &= \frac{dD}{dA} \frac{dD^{-1}}{dD} = -\frac{dD}{dA} D^{-1} \otimes D^{-1}. \end{aligned}$$

Л е м м а 5. В принятых обозначениях частные производные первого порядка целевой функции (13) вычисляются по формулам (в матричном виде)

$$\frac{dw}{dA} = -\left(\frac{dE'}{dA} + \frac{dE}{dA}\right) \hat{B} - \frac{dD^{-1}}{dA} (E \otimes I_m) E. \quad (26)$$

Д о к а з а т е л ь с т в о. Соотношение (26) доказывается с помощью формул (25)

$$\begin{aligned} \frac{dw}{dA} &= -\frac{dE' D^{-1} E}{dA} = -\frac{dE'}{dA} (D^{-1} E \otimes I_1) - \frac{dD^{-1} E}{dA} (I_1 \otimes E) = -\frac{dE'}{dA} \hat{B} + \\ &- \left(\frac{dD^{-1}}{dA} (E \otimes I_m) + \frac{dE}{dA} (I_1 \otimes D^{-1})\right) E = -\left(\frac{dE'}{dA} + \frac{dE}{dA}\right) \hat{B} - \frac{dD^{-1}}{dA} (E \otimes I_m) E. \end{aligned}$$

Используя леммы 1–5, построим итерационный алгоритм градиентного спуска для статистического оценивания параметров модели (1)–(4):

- 1) инициализируем начальное значение матричного параметра A : $\hat{A}^{(0)}$;
- 2) вычисляем оценку \hat{B} согласно (9): $\hat{B}^{(\tau-1)} = D^{-1}(\hat{A}^{(\tau-1)}) E(\hat{A}^{(\tau-1)})$, $\tau = 1, 2, \dots$, где $D^{-1}(\cdot)$, $E(\cdot)$ вычисляются по формуле (8);
- 3) обновляем значение оценки \hat{A} используя (17), (26):

$$\hat{A}^{(\tau)} = \hat{A}^{(\tau-1)} - \alpha \frac{dw(\hat{B}^{(\tau-1)}, \hat{A}^{(\tau-1)})}{dA}, \quad (27)$$

где $\hat{B}^{(\tau)}$ – оценка параметра B на τ -й итерации; $\hat{A}^{(\tau)}$ – оценка параметра A на τ -й итерации; α – задаваемая величина шага итерации.

Для нахождения глобального минимума в (13) необходимо осуществить итерационный процесс (27) для $L \in \mathbb{N}$ различных вариантов задания начального значения $\hat{A}^{(0)}$.

Пусть (B^0, A^0) – истинные значения параметров, (B_π^0, A_π^0) – перестановочный набор параметров: $B_\pi^0 = (b_{\pi_1}^0, \dots, b_{\pi_m}^0)$, $A_\pi^0 = (A_{\pi_1}^0, \dots, A_{\pi_m}^0)$, где $\pi = (\pi_1, \dots, \pi_m) \in \Pi_m$ – произвольная подстановка из множества $m!$ всевозможных подстановок на $\{1, \dots, m\}$.

Т е о р е м а 3. Если имеет место модель (1)–(4) с истинными значениями параметров B^0, A^0 , $|D| \neq 0$ и (\hat{B}, \hat{A}) – статистические оценки параметров (B^0, A^0) , построенные с помощью алгоритма (27), то при $L \rightarrow +\infty$ и $T \rightarrow +\infty$ имеет место сходимость

$$(\hat{B}, \hat{A}) \xrightarrow{P} (B_\pi^0, A_\pi^0)$$

для некоторой подстановки $\pi \in \Pi_m$.

Доказательство. Как уже отмечалось в ходе доказательства теоремы 2, $\hat{p}(J_{s:1}) \xrightarrow{P} p^0(J_{s:1})$, $J_{s:1} \in V^{Ns}$, поэтому с учетом (5), (7) и теоремы о функциональном преобразовании сходящихся случайных последовательностей [1] при истинных значениях параметров B^0, A^0 и $T \rightarrow +\infty$:

$$\hat{u}(J_{s:1}) \xrightarrow{P} F^{-1}(F(B^{0'} F(A^{0'} J_{s:1}))) = B^{0'} F(A^{0'} J_{s:1}).$$

При этом согласно (10) $W(B^0, A^0) \xrightarrow{P} 0$. Аналогично, в силу леммы 1 для любой подстановки $\pi \in \Pi_m$

$$W(B_\pi^0, A_\pi^0) \xrightarrow{P} 0. \quad (28)$$

При $L \rightarrow +\infty$ начальная точка (B^0, A^0) алгоритма (27) попадает в окрестность одной из $m!$ точек (B_π^0, A_π^0) , поэтому при увеличении числа итераций $\tau \rightarrow +\infty$ с учетом (28) получаем $W(B^{(\tau)}, A^{(\tau)}) \xrightarrow{P} 0$. Отсюда следует, что $(\hat{B}, \hat{A}) \xrightarrow{P} (B_\pi^0, A_\pi^0)$ для некоторой подстановки $\pi \in \Pi_m$, т. е. статистическая оценка (\hat{B}, \hat{A}) состоятельна с точностью до множества перестановок, указанного в лемме 1.

Подстановочный алгоритм прогнозирования. Используя статистические оценки \hat{A}, \hat{B} параметров модели (1)–(4), подстановочный алгоритм оптимального прогнозирования на один шаг определяется явным соотношением [14]:

$$\hat{x}_{it} = \mathbf{1} \left\{ \hat{p}_l(X_{t-1:t-s}) - \frac{1}{2} > 0 \right\}, l = 1, \dots, N, \quad (29)$$

где

$$\hat{p}_l(X_{t-1:t-s}) = F(\hat{B}'_{(l)} F(\hat{A}'_{(l)} X_{t-1:t-s})), \quad (30)$$

где $(\hat{B}_{(l)}, \hat{A}_{(l)})$ – оценки параметров, полученные по алгоритму (27) для l -го бита в (3), (4).

Прогнозирование $\hat{x}_{t+1,l}$ на следующий шаг осуществляется аналогично (29), только фрагмент $X_{t-1:t-s} = (X_{t-1}, \dots, X_{t-s})$ в (30) заменяется на $X_{t:t-s+1} = (\hat{X}_t, \dots, X_{t-s+1})$ и т. д.

Эксперименты на модельных данных. Использовались следующие значения параметров модели: $N = 2$, $(m, s) \in \{(2, 4), (3, 4), (5, 5), (10, 5)\}$, число реализаций смоделированного временного ряда $M = 10$, длина временного ряда $T = 1000$, величина шага $\alpha = 0,1$. Оценивалась зависимость среднеквадратичной ошибки оценивания вероятностной функции $p^0(J_{s:1})$ от числа итераций I , числа функций m и глубины предыстории s :

$$\hat{\Delta}_{p^0}^2 = \frac{1}{M} \sum_{v=1}^M \left(\frac{1}{N} \sum_{J_{s:1} \in J^{(s)}} \left\| p_v^0(J_{s:1}) - F(\hat{B}'_v F(\hat{A}'_v J_{s:1})) \right\|^2 \right),$$

где \hat{B}_v, \hat{A}_v – статистические оценки, полученные по алгоритму (27) для реализации номер v .

Графики зависимости $\hat{\Delta}_{p^0}^2$ от числа итераций (27), представленные на рис. 1, иллюстрируют состоятельность построенных оценок (\hat{B}, \hat{A}) ; «всплески» на графиках объясняются выбором значения шага α .

Эксперименты на реальных данных. Для экспериментов использовались данные $x_t = (x_{it})$ двух курсов валют ($N = 2$): российского рубля ($i = 1$) и доллара США ($i = 2$) по отношению к белорусскому рублю с 01.01.2020 по 01.12.2022 ($T = 1064$). Исследовались приращения курсов валют: если курс валюты увеличился в сравнении со «вчерашним», то значение $x_{it} = 1$, если курс упал или остался прежним, то значение $x_{it} = 0$ ($i = 1, 2$). Оценивалась зависимость нормированной функции потерь: $\tilde{W}(B, A) = \frac{W(B, A)}{|J^{(s)}|}$, где $|J^{(s)}|$ – мощность множества $J^{(s)}$, от числа итераций I .

Использовались следующие значения параметров: $m = 10$, $s = 5$, $\alpha = 0,1$. На рис. 2 приведены графики зависимости $\tilde{W}(B, A)$ от числа итераций I , иллюстрирующие процесс статистического оценивания параметров модели.

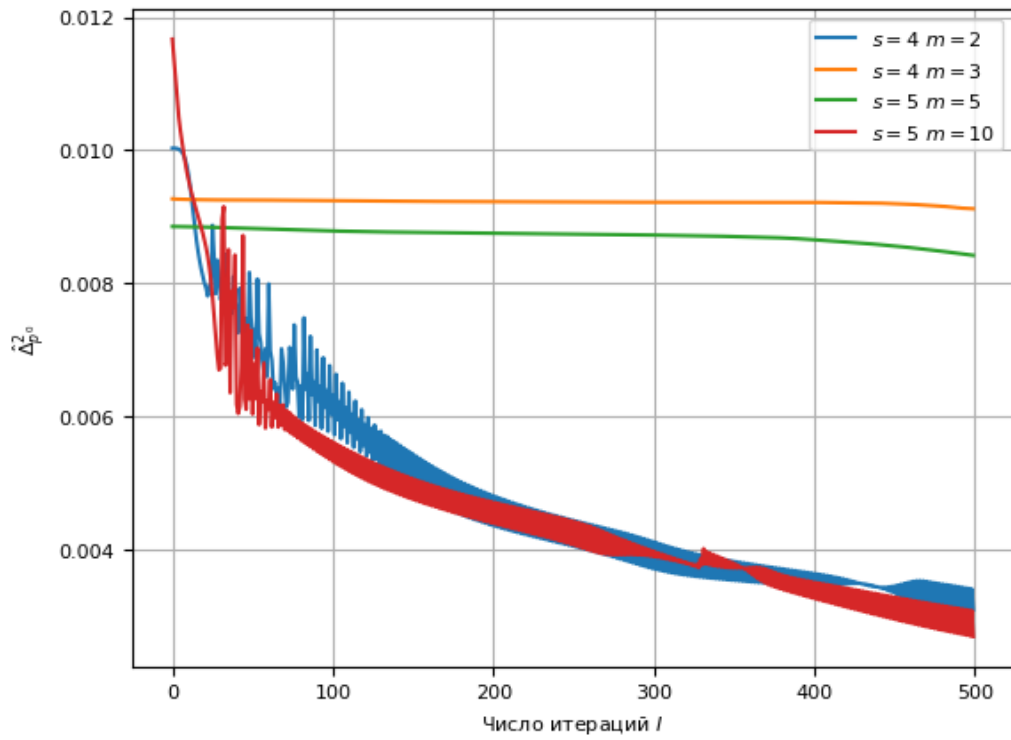


Рис. 1. Зависимость среднеквадратичной ошибки оценивания вероятности p^0 от числа итераций I , числа функций m и глубины предистории s

Fig. 1. Dependence of the mean square error of probability p^0 estimation on the number of iterations I , the number of functions m and the depth of the history s

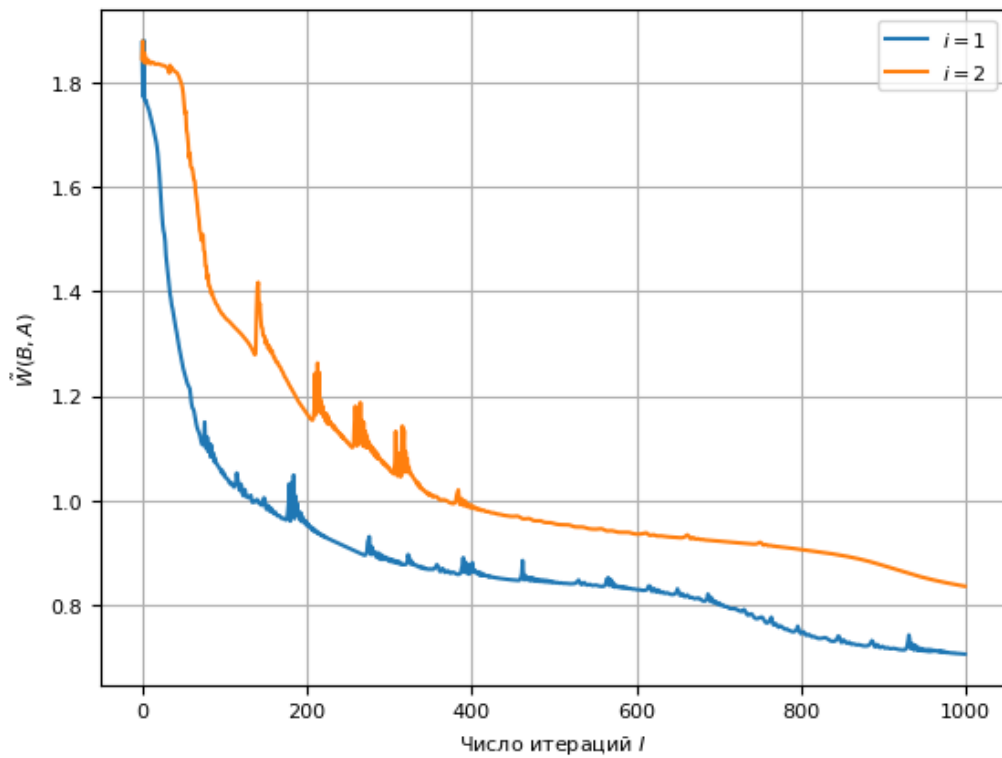


Рис. 2. Зависимость нормированной функции потерь $\tilde{W}(B, A)$ от числа итераций I

Fig. 2. Dependence of the normed loss function $\tilde{W}(B, A)$ on the number of iterations I

Заклучение. В работе получены следующие основные результаты: для многомерных двоичных временных рядов предложена малопараметрическая нейросетевая модель; построена состоятельная статистическая оценка параметров нейросетевой модели; разработан подстановочный алгоритм прогнозирования многомерного двоичного временного ряда; проведены компьютерные эксперименты на модельных и реальных данных, иллюстрирующие применимость полученных результатов при решении прикладных задач.

Список используемых источников

1. Anderson, T. W. *The Statistical Analysis of Time Series* / T. W. Anderson. – New York, 1971. – 704 p. <https://doi.org/10.1002/9781118186428>
2. Nelder, J. Generalized linear models / J. Nelder, R. Wedderburn // *J. R. Stat. Soc. Ser. A.* – 1972. – Vol. 135, N 3. – P. 370–384. <https://doi.org/10.2307/2344614>
3. Biswas, A. Discrete-valued ARMA processes / A. Biswas, P. X.-K. Song // *Statist. Probab. Lett.* – 2009. – Vol. 79, N 17. – P. 1884–1889. <https://doi.org/10.1016/j.spl.2009.05.025>
4. Cameron, A. C. *Regression Analysis of Count Data* / A. C. Cameron, P. K. Trivedi. – Cambridge, 2013. – 567 p. <https://doi.org/10.1017/cbo9781139013567>
5. Kim, C. Dynamic linear models with Markov-switching / C. Kim // *J. Econometrics.* – 1994. – Vol. 60, N 1–2. – P. 1–22. [https://doi.org/10.1016/0304-4076\(94\)90036-1](https://doi.org/10.1016/0304-4076(94)90036-1)
6. Hamilton, J. D. *Time Series Analysis* / J. D. Hamilton. – Princeton, NJ, 1994. – 799 p. <https://doi.org/10.1515/9780691218632>
7. Statistical analysis of multivariate discrete-valued time series / K. Fokianos [et al.] // *J. Multivariate Anal.* – 2022. – Vol. 188. – Art. 104805. <https://doi.org/10.1016/j.jmva.2021.104805>
8. Харин, Ю. С. Нейросетевые модели биномиальных временных рядов в задачах анализа данных / Ю. С. Харин // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2021. – Т. 65, № 6. – С. 654–660. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-6-654-660>
9. Billingsley, P. *Statistical methods in Markov chains* / P. Billingsley // *Ann. Math. Stat.* – 1961. – Vol. 32, N 1. – P. 12–40. <https://doi.org/10.1214/aoms/1177705136>
10. Kharin, Yu. Robust estimation for binomial conditionally nonlinear autoregressive time series based on multivariate conditional frequencies / Yu. Kharin, V. Voloshko // *J. Multivariate Anal.* – 2021. – Vol. 185. – Art. 104777. <https://doi.org/10.1016/j.jmva.2021.104777>
11. Ширяев, А. Н. *Вероятность: в 2 кн.* / А. Н. Ширяев. – М., 2004.
12. Kollo, T. *Advanced Multivariate Statistics and Matrices* / T. Kollo, D. Rosen. – Dordrecht, 2005. – 506 p. <https://doi.org/10.1007/1-4020-3419-9>
13. Magnus, J. *Matrix Differential Calculus with Applications in Statistics and Econometrics* / J. Magnus, H. Neudecker. – New York, 2019. – 482 p.
14. Харин, Ю. С. Оптимальность и робастность в статистическом прогнозировании / Ю. С. Харин. – Минск, 2008. – 263 с.

References

1. Anderson T. W. *The Statistical Analysis of Time Series*. New York, 1971. 704 p. <https://doi.org/10.1002/9781118186428>
2. Nelder J., Wedderburn R. Generalized linear models. *Journal of the Royal Statistical Society. Series A*, 1972, vol. 135, no. 3, pp. 370–384. <https://doi.org/10.2307/2344614>
3. Biswas A., Song P. X.-K. Discrete-valued ARMA processes. *Statistics and Probability Letters*, 2009, vol. 79, no. 17, pp. 1884–1889. <https://doi.org/10.1016/j.spl.2009.05.025>
4. Cameron A. C., Trivedi P. K. *Regression Analysis of Count Data*. Cambridge, 2013. 567 p. <https://doi.org/10.1017/cbo9781139013567>
5. Kim C. Dynamic linear models with Markov-switching. *Journal of Econometrics*, 1994, vol. 60, no. 1–2, pp. 1–22. [https://doi.org/10.1016/0304-4076\(94\)90036-1](https://doi.org/10.1016/0304-4076(94)90036-1)
6. Hamilton J. D. *Time Series Analysis*. Princeton, NJ, 1994. 799 p. <https://doi.org/10.1515/9780691218632>
7. Fokianos K., Fried R., Kharin Yu., Voloshko V. Statistical analysis of multivariate discrete-valued time series. *Journal of Multivariate Analysis*, 2022, vol. 188, art. 104805. <https://doi.org/10.1016/j.jmva.2021.104805>
8. Kharin Yu. S. Neural network-based models of binomial time series in data analysis problems. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2021, vol. 65, no. 6, pp. 654–660 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-6-654-660>
9. Billingsley P. Statistical methods in Markov chains. *The Annals of Mathematical Statistics*, 1961, vol. 32, no. 1, pp. 12–40. <https://doi.org/10.1214/aoms/1177705136>
10. Kharin Yu., Voloshko V. Robust estimation for binomial conditionally nonlinear autoregressive time series based on multivariate conditional frequencies. *Journal of Multivariate Analysis*, 2021, vol. 185, art. 104777. <https://doi.org/10.1016/j.jmva.2021.104777>
11. Shiryaev A. N. *Probability, in 2 books*. Moscow, 2004 (in Russian).
12. Kollo T., Rosen D. *Advanced Multivariate Statistics and Matrices*. Dordrecht, 2005. 506 p. <https://doi.org/10.1007/1-4020-3419-9>

13. Magnus J., Neudecker H. *Matrix Differential Calculus with Applications in Statistics and Econometrics*. New York, 2019. 482 p.
14. Kharin Yu. S. *Optimality and Robustness in Statistical Forecasting*. Minsk, 2008. 263 p. (in Russian).

Информация об авторах

Харин Юрий Семенович – академик, д-р физ.-мат. наук, профессор, директор. НИИ прикладных проблем математики и информатики БГУ (пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kharin@bsu.by.

Шибалко Сергей Анатольевич – студент. Белорусский государственный университет (пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: shibalko2003@bk.ru.

Information about the authors

Kharin Yuriy S. – Academician, D. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, Director. Research Institute for Applied Problems of Mathematics and Informatics of the Belarusian State University (4, Nezavisimosti Ave., Minsk, 220030, Republic of Belarus). E-mail: kharin@bsu.by.

Shibalko Siarhei A. – Student. Belarusian State University (4, Nezavisimosti Ave., Minsk, 220030, Republic of Belarus). E-mail: shibalko2003@bk.ru.

ISSN 1561-8323 (Print)

ISSN 2524-2431 (Online)

УДК 519.622.26+512.622.25

<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-4-282-287>

Поступило в редакцию 29.04.2024

Received 29.04.2024

А. В. Лебедев¹, Ю. В. Трубников², М. М. Чернявский²¹*Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь*²*Витебский государственный университет имени П. М. Машерова, Витебск, Республика Беларусь***ДИФФЕРЕНЦИРОВАНИЕ РЕЗУЛЬТАНТОВ
И ОБЩИЕ КРАТНЫЕ КОРНИ ПОЛИНОМОВ***(Представлено членом-корреспондентом В. В. Гороховиком)*

Аннотация. Доказано, что при наличии у полиномов f и g общего корня w кратности s для f и кратности p для g разложение в ряд Тейлора для результата $R = R(f, g)(a, b)$ по переменным b (коэффициентам g) начинается со слагаемого порядка s , а разложение в ряд Тейлора для $R = R(f, g)(a, b)$ по переменным a (коэффициентам f) начинается со слагаемого порядка p и для соответствующих слагаемых ряда Тейлора получены явные формулы. На этой базе доказаны идейно отличные от известных результатов утверждения, связывающие высшие производные результатов и кратные общие корни.

Ключевые слова: корень полинома, результат, кратные корни, явные формулы

Для цитирования. Лебедев, А. В. Дифференцирование результатов и общие кратные корни полиномов / А. В. Лебедев, Ю. В. Трубников, М. М. Чернявский // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2024. – Т. 68, № 4. – С. 282–287. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-4-282-287>

Andrei V. Lebedev¹, Yurii V. Trubnikov², Mikhail M. Chernyavsky²¹*Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus*²*Vitebsk State University named after P. M. Masherov, Vitebsk, Republic of Belarus***DIFFERENTIATION OF RESULTANTS AND COMMON MULTIPLE ROOTS OF POLYNOMIALS***(Communicated by Corresponding Member Valentin V. Gorokhovik)*

Abstract. In the article it is proven that once polynomials f and g possess a common root w of multiplicity s for f and multiplicity p for g , the Taylor series expansion for their resultant $R = R(f, g)(a, b)$ in variables b (coefficients g) starts with the summand of order s , and the Taylor series expansion for $R = R(f, g)(a, b)$ in variables a (coefficients f) starts with the summand of order p ; and the explicit formulas for the corresponding summands of the Taylor series are obtained. Based on this, a number of results linking higher derivatives of resultants and multiple common roots of polynomials, which differ in ideas from the well-known ones, are obtained.

Keywords: root of a polynomial, resultant, multiple roots, exact formulas

For citation. Lebedev A. V., Trubnikov Yu. V., Chernyavsky M. M. Differentiation of resultants and common multiple roots of polynomials. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2024, vol. 68, no. 4, pp. 282–287 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-4-282-287>

Введение. Известным математическим инструментом для обнаружения общих корней пар полиномов являются результанты. Для пары полиномов f и g их результат $R(f, g)$ – функция от их коэффициентов (подробное определение см. в разделе 1). Нули результата $R(f, g)$ соответствуют наборам коэффициентов f и g таким, что f и g имеют общий корень. При этом вычисление этого общего корня является отдельной проблемой. Получение явных формул, выражающих значения общих корней полиномов через коэффициенты, до конца XX в. представляло собой трудную задачу, поскольку в большинстве своем требовало объемных аналитических промежуточных вычислений, не поддававшихся ручному счету. Относительно новым подходом в данном направлении является выражение значения общего единственного корня в терминах частных производных от результантов. Среди авторитетных работ по теории алгебраических уравнений,

и

$$g(x) = b_0x^m + b_1x^{m-1} + b_2x^{m-2} + \dots + b_{m-1}x + b_m$$

имеют ровно один простой общий корень w , то тогда w можно найти явно из соотношений

$$(w^n : w^{n-1} : w^{n-2} : \dots : w : 1) = \left(\frac{\partial R(f, g)}{\partial a_0} : \frac{\partial R(f, g)}{\partial a_1} : \dots : \frac{\partial R(f, g)}{\partial a_n} \right), \quad (3)$$

$$(w^m : w^{m-1} : w^{m-2} : \dots : w : 1) = \left(\frac{\partial R(f, g)}{\partial b_0} : \frac{\partial R(f, g)}{\partial b_1} : \dots : \frac{\partial R(f, g)}{\partial b_m} \right), \quad (4)$$

где $R(f, g)$ – результат полиномов $f(x)$ и $g(x)$.

В [1] (3) и (4) получаются из интерпретации результата в теории двойственности алгебраических многообразий и авторы [1] подчеркивают, что, на их взгляд, это доказательство наиболее прозрачно (см. обсуждение [1, с. 400]).

Для выполнения соотношений (3) и (4) принципиально важно, чтобы общий корень был только один и чтобы он не являлся кратным для какого-то из полиномов. Здесь можно привести пример $f(x) = (x-1)^3$, $g(x) = (x-1)^2$, где все частные производные первого порядка $\frac{\partial R(f, g)}{\partial a_i}$, $i = 0, 1, 2, 3$; $\frac{\partial R(f, g)}{\partial b_j}$, $j = 0, 1, 2$, равны нулю.

Описанию эффектов, возникающих в таких ситуациях, посвящен данный раздел.

Рассмотрим многочлены $f(z) = \sum_{i=0}^n a_i z^{n-i}$ ($a_0 \neq 0$) и $g(z) := \sum_{j=0}^m b_j z^{m-j}$ ($b_0 \neq 0$). В соответствии с (1) запишем результат $R(f, g)$ в виде

$$R(f, g) := R = a_0^m g_1 g_2 \dots g_{n-1} g_n,$$

где

$$g_i \equiv g(z_i) = b_0 z_i^m + b_1 z_i^{m-1} + \dots + b_{m-1} z_i + b_m = \sum_{j=0}^m b_j z_i^{m-j} \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (5)$$

– значение многочлена g на i -м корне многочлена $f(z)$, $i = 1, \dots, n$, – корни f).

Кроме того, опять-таки в соответствии с (1)

$$R(f, g) = (-1)^{mn} b_0^n f_1 \dots f_m, \quad (6)$$

где

$$f_i \equiv f(y_i) = a_0 y_i^n + a_1 y_i^{n-1} + \dots + a_{n-1} y_i + a_n = \sum_{j=0}^n a_j y_i^{n-j} \quad (i = 1, 2, \dots, m) \quad (7)$$

– значение многочлена f на i -м корне многочлена $g(y)$, $i = 1, \dots, m$, – корни g).

Нашим первым наблюдением является следующее утверждение.

Л е м м а. Пусть $z_1 = w$ является корнем для многочлена $f(z) = \sum_{i=0}^n a_i z^{n-i}$ ($a_0 \neq 0$) (z_i , $i = 1, \dots, n$, – корни f) и пусть $w = y_1$ также является корнем многочлена $g(z) = \sum_{j=0}^m b_j z^{m-j}$ ($b_0 \neq 0$) (y_i , $i = 1, \dots, m$, – корни g). Тогда для результата $R := R(f, g)$ имеют место равенства

$$\frac{\partial R}{\partial b_j} = a_0^m w^{m-j} \prod_{i=2}^n g_i, \quad j = 0, \dots, m,$$

где g_i заданы формулой (5);

$$\frac{\partial R}{\partial a_j} = (-1)^{mn} b_0^n w^{n-j} \prod_{i=2}^m f_i, \quad j = 0, \dots, n;$$

где f_i заданы формулой (7).

Из леммы можем получить следующее уточнение предложения 1.

Предложение 2. Пусть $f(z) = \sum_{i=0}^n a_i z^{n-i}$ ($a_0 \neq 0, a_n \neq 0$) и $g(z) = \sum_{j=0}^m b_j z^{m-j}$ ($b_0 \neq 0, b_m \neq 0$).

Для того чтобы w был единственным однократным общим корнем полиномов f и g , необходимо и достаточно выполнение следующих двух условий:

- 1) $R(f, g) = 0$;
- 2) $\frac{\partial R}{\partial b_m} \neq 0, \frac{\partial R}{\partial a_n} \neq 0$.

При этом w удовлетворяет соотношениям (3) и (4).

Следующее утверждение описывает высшие производные результатов от многочленов, имеющих кратные общие корни.

Теорема 1. Пусть $z_1 = z_2 = \dots = z_s = w$ – корень кратности, как минимум, s ($2 \leq s < n$) для многочлена $f(z) = \sum_{i=0}^n a_i z^{n-i}$ ($a_0 \neq 0$) (здесь $z_i, i = 1, \dots, n$, – корни f). Пусть w также является корнем многочлена $g(z) = \sum_{j=0}^m b_j z^{m-j}$ ($b_0 \neq 0$). Тогда для результата $R = R(f, g)$ имеют место следующие равенства:

- 1) для $1 \leq r < s$

$$\frac{\partial^r R}{\partial b_{j_r} \dots \partial b_{j_1}} = 0 \quad (j_k = 0, 1, \dots, m); \tag{8}$$

- 2)

$$\frac{\partial^s R}{\partial b_{j_s} \dots \partial b_{j_1}} = a_0^m s! w^{sm - (j_s + \dots + j_1)} \prod_{i=s+1}^n g_i \quad (j_k = 0, 1, \dots, m), \tag{9}$$

где g_i заданы формулой (5).

Если $s = n$, т. е. $f(z) = a_0(z - w)^n$, то для $r < n$ выполняется равенство (8) и

$$\frac{\partial^r R}{\partial b_{j_n} \dots \partial b_{j_1}} = a_0^m n! w^{nm - (j_n + \dots + j_1)} \quad (j_k = 0, 1, \dots, m).$$

Если в теореме 1 мы заменим местами полиномы f и g , то, с учетом (6) и (7), получим следующее утверждение.

Предложение 3. Пусть $y_1 = y_2 = \dots = y_s = w$ – корень кратности, как минимум, p ($2 \leq p < m$) для многочлена $g(z) = \sum_{j=0}^m b_j z^{m-j}$ ($b_0 \neq 0$) (здесь $y_j, j = 1, \dots, m$ – корни g). Пусть w также является корнем многочлена $f(z) = \sum_{i=0}^n a_i z^{n-i}$ ($a_0 \neq 0$). Тогда для результата $R = R(f, g)$ имеют место следующие равенства:

- 1) для $1 \leq r < p$

$$\frac{\partial^r R}{\partial a_{i_r} \dots \partial a_{i_1}} = 0 \quad (i_k = 0, 1, \dots, n); \tag{10}$$

- 2)

$$\frac{\partial^p R}{\partial a_{i_p} \dots \partial a_{i_1}} = (-1)^{mn} b_0^n p! w^{pn - (i_p + \dots + i_1)} \prod_{j=p+1}^m f_j \quad (i_k = 0, 1, \dots, n), \tag{11}$$

где f_j заданы формулой (7).

Если $p = m$, т. е. $g(z) = b_0(z - w)^m$, то для $r < m$ выполняется равенство (10) и

$$\frac{\partial^r R}{\partial a_{i_m} \dots \partial a_{i_1}} = b_0^n m! w^{nm - (i_m + \dots + i_1)} \quad (i_k = 0, 1, \dots, n).$$

В качестве следствия из данных наблюдений мы можем сразу получить обобщение предложения 1 на случай общих кратных корней двух многочленов.

Т е о р е м а 2. Пусть $f(z) = \sum_{i=0}^n a_i z^{n-i}$ ($a_0 \neq 0, a_n \neq 0$) и $g(z) = \sum_{j=0}^m b_j z^{m-j}$ ($b_0 \neq 0, b_m \neq 0$). Если многочлены f и g имеют ровно один общий корень w кратности s для f и кратности p для g , то тогда w удовлетворяет соотношениям

$$\frac{\partial^s R}{\partial b_{j_s} \dots \partial b_{j_1}} : \frac{\partial^s R}{\partial b_{k_s} \dots \partial b_{k_1}} = w^{(k_s + \dots + k_1) - (j_s + \dots + j_1)} \quad (j_r, k_r = 0, 1, \dots, m) \quad (12)$$

и

$$\frac{\partial^p R}{\partial a_{i_p} \dots \partial a_{i_1}} : \frac{\partial^p R}{\partial a_{l_p} \dots \partial a_{l_1}} = w^{(l_p + \dots + l_1) - (i_p + \dots + i_1)} \quad (i_r, l_r = 0, 1, \dots, n). \quad (13)$$

Д о к а з а т е л ь с т в о. Соотношения (12) вытекают непосредственно из формул (9) с учетом того, что в рассматриваемой ситуации $\prod_{i=s+1}^n g_i \neq 0$; а соотношения (13) вытекают из (11) с учетом того, что в рассматриваемой ситуации $\prod_{j=p+1}^m f_j \neq 0$.

2. Тейлоровское разложение результатов и общие корни пар полиномов. Результаты предыдущего раздела показывают, что при наличии общих корней у пар полиномов производные их результатов принимают довольно специальный вид. В данном разделе мы запишем эти результаты в соответствующих терминах.

Напомним, что для функции $F: \mathbb{C}^p \rightarrow \mathbb{C}$ ($p = 1, 2, \dots$) ее производная порядка s $F^{(s)}$ ($s = 1, 2, \dots$) – это s -линейная функция, задаваемая семейством частных производных

$$F^{(s)} \leftrightarrow \left[\frac{\partial^s F}{\partial z_{i_s} \dots \partial z_{i_1}} \right], \quad i_r = 1, \dots, p.$$

Если $F(a, b)$, $a = (a_0, \dots, a_n)$, $b = (b_0, \dots, b_m)$ – функция от $(n+1) + (m+1)$ переменных, то через $F_a^{(s)}$ мы обозначаем ее частную производную порядка s по переменным a и, соответственно, через $F_b^{(s)}$ обозначаем ее частную производную порядка s по переменным b . Положим также, как обычно, $F^{(0)} = F_a^{(0)} = F_b^{(0)} = F$.

В этих терминах можно единообразно записать полученные в разделе 1.2 результаты (лемму, теорему 1 и предложение 3).

Т е о р е м а 3. Пусть $f(z) = \sum_{i=0}^n a_i z^{n-i}$ ($a_0 \neq 0$) и $g(z) = \sum_{j=0}^m b_j z^{m-j}$ ($b_0 \neq 0$). Если f и g имеют общий корень w и, при этом, $w = z_1 = z_2 = \dots = z_s$ – корень кратности s ($1 \leq s < n$) для f , и $w = y_1 = y_2 = \dots = y_p$ – корень кратности p ($1 \leq p < m$) для g , то для результата $R = R(f, g)(a, b)$ $a = (a_0, \dots, a_n)$, $b = (b_0, \dots, b_m)$ имеют место следующие равенства:

1) для $0 \leq r < s$

$$R_b^{(r)} = 0;$$

для $0 \leq r < p$

$$R_a^{(r)} = 0;$$

2)

$$R_b^{(s)} = a_0^m s! \prod_{i=s+1}^n g_i [w^{sm - (j_s + \dots + j_1)}], \quad (14)$$

где g_i заданы формулой (5);

3)

$$R_a^{(p)} = (-1)^{mn} b_0^n p! \prod_{j=p+1}^m f_j [w^{pn - (i_p + \dots + i_1)}], \quad (15)$$

где f_j заданы формулой (7).

Если $s = n$, т. е. $f(z) = a_0(z - w)^n$, то вместо (14) имеем

$$R_b^{(n)} = a_0^m n! [w^{nm - (j_n + \dots + j_1)}],$$

если $p = m$, т. е. $g(z) = b_0(z - w)^m$, то вместо (15) имеем

$$R_a^{(m)} = (-1)^{mn} b_0^n m! [w^{nm - (i_m + \dots + i_1)}].$$

Иными словами, при наличии у полиномов f и g общего корня w кратности s для f и кратности p для g разложение в ряд Тейлора для результата $R = R(f, g)(a, b)$ по переменным b (коэффициентам g) начинается со слагаемого порядка s , а разложение в ряд Тейлора для $R = R(f, g)(a, b)$ по переменным a (коэффициентам f) начинается со слагаемого порядка p и соответствующие слагаемые ряда Тейлора описываются явно.

Благодарности. Исследование выполнено при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № Ф23М-003).

Acknowledgements. The study was carried out with financial support from the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (project no. Ф23М-003).

Список использованных источников

- Gelfand, I. M. Discriminants, Resultants, and Multidimensional Determinants / I. M. Gelfand, M. M. Kapranov, A. V. Zelevinsky. – Boston, 1994. – 528 p.
- Курош, А. Г. Курс высшей алгебры: учеб. / А. Г. Курош. – 19-е изд., стереотип. – СПб., 2013. – 432 с.

References

- Gelfand I. M. Kapranov M. M., Zelevinsky A. V. *Discriminants, Resultants, and Multidimensional Determinants*. Boston, 1994. 528 p.
- Kurosh A. G. *Higher Algebra course*. 19-th edition. Saint Petersburg, 2013. 432 p. (in Russian).

Информация об авторах

Лебедев Андрей Владимирович – д-р физ.-мат. наук, профессор, заведующий кафедрой. Белорусский государственный университет (пр. Независимости, 4, 220050, Минск, Республика Беларусь). E-mail: lebedev@bsu.by.

Трубников Юрий Валентинович – д-р физ.-мат. наук, профессор. Витебский государственный университет им. П. М. Машерова (пр. Московский, 33, 210038, Витебск, Республика Беларусь). E-mail: yurii_trubnikov@mail.ru.

Чернявский Михаил Михайлович – ст. преподаватель. Витебский государственный университет им. П. М. Машерова (пр. Московский, 33, 210038, Витебск, Республика Беларусь). E-mail: misha360ff@mail.ru.

Information about the authors

Lebedev Andrei V. – D. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, Head of the Department. Belarusian State University (4, Nezavisimosti Ave., 220050, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lebedev@bsu.by.

Trubnikov Yurii V. – D. Sc. (Physics and Mathematics), Professor. Vitebsk State University named after P. M. Masharov (33, Moskovskiy Ave., 210038, Vitebsk, Republic of Belarus). E-mail: yurii_trubnikov@mail.ru.

Chernyavsky Mikhail M. – Senior Lecturer. Vitebsk State University named after P. M. Masharov (33, Moskovskiy Ave., 210038, Vitebsk, Republic of Belarus). E-mail: misha360ff@mail.ru.

ФИЗИКА**PHYSICS**

УДК 535

<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-4-288-295>

Поступило в редакцию 22.07.2024

Received 22.07.2024

Академик С. В. Гапоненко, Т. А. Ефимова*Институт физики имени Б. И. Степанова Национальной академии наук Беларуси,
Минск, Республика Беларусь***ОПТИЧЕСКИЕ НАНОТРАНСИВЕРЫ В ФОТОНИКЕ**

Аннотация. Используемая в нанопотонике аналогия с радиофизикой, на основе которой введено и плодотворно используется понятие оптической наноантенны, обобщается на случай двухступенчатых процессов с оптическим возбуждением квантового излучателя (рассеивателя) и последующим испусканием вторичных фотонов: вводится понятие «оптический нанотрансивер» (приемопередатчик), т. е. устройство, принимающее первичные и генерирующее вторичные фотоны. Введен параметр эффективности нанотрансивера, задаваемый произведением коэффициента усиления интенсивности первичного излучения на локальную плотность фотонных состояний на частоте вторичного излучения. Данный параметр нанотрансивера задает повышение интенсивности рассеянного излучения и максимально возможное значение повышения интенсивности фотолюминесценции. Последнее достигается для излучателей с низким собственным квантовым выходом.

Ключевые слова: наноантенна, нанотрансивер, спонтанное испускание и рассеяние фотонов

Для цитирования. Гапоненко, С. В. Оптические нанотрансиверы в фотонике / С. В. Гапоненко, Т. А. Ефимова // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2024. – Т. 68, № 4. – С. 288–295. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-4-288-295>

Academician Sergey V. Gaponenko, Taisia A. Efimova*B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus***OPTICAL NANOTRANSCEIVERS IN PHOTONICS**

Abstract. The analogy used in nanophotonics with radiophysics, on the basis of which the notion of an optical nanoantenna was introduced and fruitfully used, is extended to the case of two-step processes with optical excitation of a quantum emitter (scatterer) and subsequent emission of secondary photons and the concept of an “optical nanotransceiver” (transceiver), i. e. a device receiving primary and generating secondary photons is introduced. The nanotransceiver efficiency parameter is introduced, which is defined by the product of the primary radiation intensity factor and the local density of photonic states at the secondary radiation frequency. This nanotransceiver parameter determines scattered radiation intensity enhancement and a maximum possible value of photoluminescence enhancement. The latter is achieved for emitters with low intrinsic quantum yield.

Keywords: nanoantenna, nanotransceiver, spontaneous emission and scattering of photons

For citation. Gaponenko S. V., Efimova T. A. Optical nanotransceivers in photonics. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2024, vol. 68, no. 4, pp. 288–295 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-4-288-295>

Введение. В последние десятилетия активно развиваются исследования, направленные на усиление взаимодействия оптического излучения с веществом с помощью металлических наночастиц [1–3]. В этих экспериментах при наличии плазмонных резонансов в спектре экстинкции наночастиц размером порядка 10–100 нм происходит локальное усиление (концентрирование) электромагнитного излучения на частоте возбуждения и (или) плотности фотонных состояний на частоте испущенного или рассеянного излучения. Для повышения эффективности спектральной

ного преобразования излучения с использованием фотолюминесценции или повышения чувствительности детектирования молекул, нано- и микрокристаллов с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния («рамановская спектроскопия») оптимальной является конфигурация источника вторичного свечения и металлической наночастицы, при которой максимальна эффективность преобразования первичного излучения во вторичное. В этом случае понятие *наноантенны* [4–6], основанное на переносе представлений из радиофизики в оптику, эволюционирует в концепцию *нанотрансивера* по аналогии с трансивером (приемопередатчиком) в радиофизике. В настоящей работе рассматривается принцип действия простейших оптических нанотрансиверов типа «проводящая сфера – дипольный излучатель» в виде пар «плазмонная частица–квантовая точка», «плазмонная частица–молекула» для построения люминесцентных фотопреобразователей в светодиодах, люминесцентных и рамановских меток, устройств ультрачувствительного детектирования органических и неорганических молекул, нано- и микрокристаллов, а также визуализаторов инфракрасного излучения на основе двухфотонного поглощения и люминесценции. Предполагается, что развитие концепции оптических нанотрансиверов как наноструктур, в которых одновременно реализуется локальное повышение напряженности электрического поля световой волны на частоте первичного (возбуждающего) излучения и плотности фотонных состояний на частоте вторичного (испущенного или рассеянного) излучения, приведет к дальнейшему плодотворному применению принципов и методов радиофизики в нанофотонике.

Как известно, в наноструктурах с пространственными неоднородностями диэлектрической проницаемости происходит изменение пространственно-временной структуры электромагнитного излучения, сопровождающееся изменением локальной напряженности электрического поля электромагнитного излучения, скорости его распространения, переходом от нормального распространения к туннелированию при образовании запрещенных зон в диэлектрических структурах или возникновению областей с отрицательной проницаемостью в металлодиэлектрических структурах. Пространственное изменение структуры электромагнитного поля на частоте вторичного (спонтанно испущенного или спонтанно рассеянного) излучения описывается как изменение плотности фотонных состояний, задающей скорости спонтанных переходов и вероятности комбинационного рассеяния света [7]. Для описания этих процессов и построения общей картины радиофизических и оптических явлений на основе классической и квантовой электродинамики (в рамках теории возмущений) плодотворным оказалось использование понятия «оптическая антенна» («наноантенна»). В процессах поглощения используется понятие принимающей наноантенны, а в процессах испускания и рассеяния – передающей наноантенны. В связи с тем, что для эффективного преобразования первичного излучения во вторичное при спонтанных процессах испускания и рассеяния излучения необходимо одновременно обеспечить локальное повышение интенсивности излучения на частоте первичного излучения и увеличение локальной плотности фотонных состояний на частоте вторичного излучения, целесообразно ввести понятие оптического трансивера, или, с учетом длины световой волны оптического диапазона, нанотрансивера, для обозначения наноструктур, обладающих одновременно двумя указанными выше свойствами. Примером эффективных нанотрансиверов являются так называемые горячие точки в спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния с использованием металлодиэлектрических наноструктур [8–10], а также оптимизированные по своим параметрам металлодиэлектрические структуры для усиления фотолюминесценции [11; 12]. В то же время в процессах типа генерации гармоник, двухфотонного поглощения, а также в фотовольтаике достаточно использовать понятие приемной антенны, а в процессах электролюминесценции – передающей антенны. В многоступенчатых процессах типа фотосинтеза и фотокатализа в равной степени важны все три перенесенные из радиофизики в оптику наноструктур представления: приемная антенна, передающая антенна, оптический нанотрансивер.

В качестве основного параметра, характеризующего эффективность оптического нанотрансивера, принимающего излучение с частотой ω_1 и формирующего вторичное излучение с частотой ω_2 , предлагается принять произведение коэффициента усиления интенсивности излучения на частоте ω_1 на изменение плотности фотонных состояний на частоте ω_2

$$F_{TR} = \frac{|E(\mathbf{r}, \omega_1)|^2}{|E_0(\mathbf{r}, \omega_1)|^2} D(\mathbf{r}, \omega_2). \quad (1)$$

Первый множитель описывает эффективность нанотрансивера как принимающей антенны по отношению к излучению с частотой ω_1 , а второй множитель – его эффективность как передающей антенны на частоте ω_2 . Фактор эффективности нанотрансивера, определяемый выражением (1), непосредственно дает фактор усиления (enhancement) упругого (резонансного, рэлеевского) и неупругого (комбинационного, рамановского) рассеяния фотонов, а также максимально возможный фактор усиления интенсивности фотолюминесценции, который достигается в пределе низкого собственного квантового выхода излучающей квантовой системы (атом, молекула, полупроводниковый нанокристалл или малоатомный кластер). Расчет напряженности поля электромагнитного излучения для ряда модельных структур описан в литературе и может быть выполнен аналитически для некоторых простейших случаев (сферическая частица, сфероид, две сферические частицы) [7]. Плотность фотонных состояний в точке \mathbf{r} задается выражением

$$D(\mathbf{r}, \omega_2) = \frac{6\omega_2}{\pi c^2} \text{Im} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega_2), \quad (2)$$

где c – скорость света в вакууме; $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega_2)$ – функция Грина.

Во многих практических случаях удобно использовать операциональное определение локальной плотности фотонных состояний как отношение скорости (мощности) испускания излучения классическим осциллятором $\gamma_{\text{rad}}(\mathbf{r}, \omega)$ в данной точке \mathbf{r} к скорости (мощности), испускаемой им же в вакууме $\gamma_0(\omega)$, что позволяет предложить эффективные практические методы расчета локальной плотности фотонных состояний без прямого использования выражения (2) [13–15].

На рис. 1 показаны характеристики простейшего нанотрансивера в виде дипольного излучателя и сферы. Для оптической области спектра наиболее эффективными являются наноструктуры из серебра, хотя с меньшей эффективностью возможно применение и других металлов (золото, алюминий, медь и др.) и даже диэлектрических материалов с высоким показателем преломления. С учетом практического применения нанотрансиверов, удобно использовать длину волны излучения в вакууме вместо частоты. Существенным является представление конечного результата в виде функции двух аргументов – длины волны (в вакууме) падающего излучения λ_1 и длины волны (в вакууме) вторичного излучения λ_2 – как наиболее наглядного варианта для оценки эффективности нанотрансивера. Видна корреляция коэффициентов усиления интенсивности излучения и плотности фотонных состояний с рассеивательной компонентой спектра экстинкции, что важно при конструировании практических нанотрансиверов, например, для дисплейных устройств, систем молекулярного спектрального анализа, в фотобиофизических исследованиях и различных диагностических системах, основанных на регистрации комбинационного рассеяния или флуоресценции.

В качестве примера использования нанотрансиверов в оптических устройствах рассмотрим простейший случай «проводящая сфера – дипольный излучатель» и проанализируем явления одно- и двухфотонного возбуждения люминесценции. В случае однофотонного возбуждения фактор изменения интенсивности фотолюминесценции определяется выражением [1]

$$F_{PL} = \frac{I(\mathbf{r}, \omega_2)}{I_0(\mathbf{r}, \omega_2)} = \frac{|E(\mathbf{r}, \omega_1)|^2}{|E_0(\mathbf{r}, \omega_1)|^2} \frac{Q(\mathbf{r}, \omega_2)}{Q_0(\omega_2)}, \quad (3)$$

где Q_0 и Q – собственный квантовый выход излучателя и его значение при работе в составе нанотрансивера. Алгоритм аналитического расчета величин $E(\mathbf{r}, \omega)$, $E_0(\mathbf{r}, \omega)$, $Q(\mathbf{r}, \omega)$, $Q_0(\omega)$ для рассматриваемой модели описан в наших работах [13; 16–18]. Понижение Q_0 увеличивает максимальную эффективность нанотрансивера примерно в $1/Q_0$ раз.

Как уже отмечалось, выражение (3) сводится к выражению (1) при $Q_0 \rightarrow 0$, что следует из формулы для расчета квантового выхода фотолюминесценции

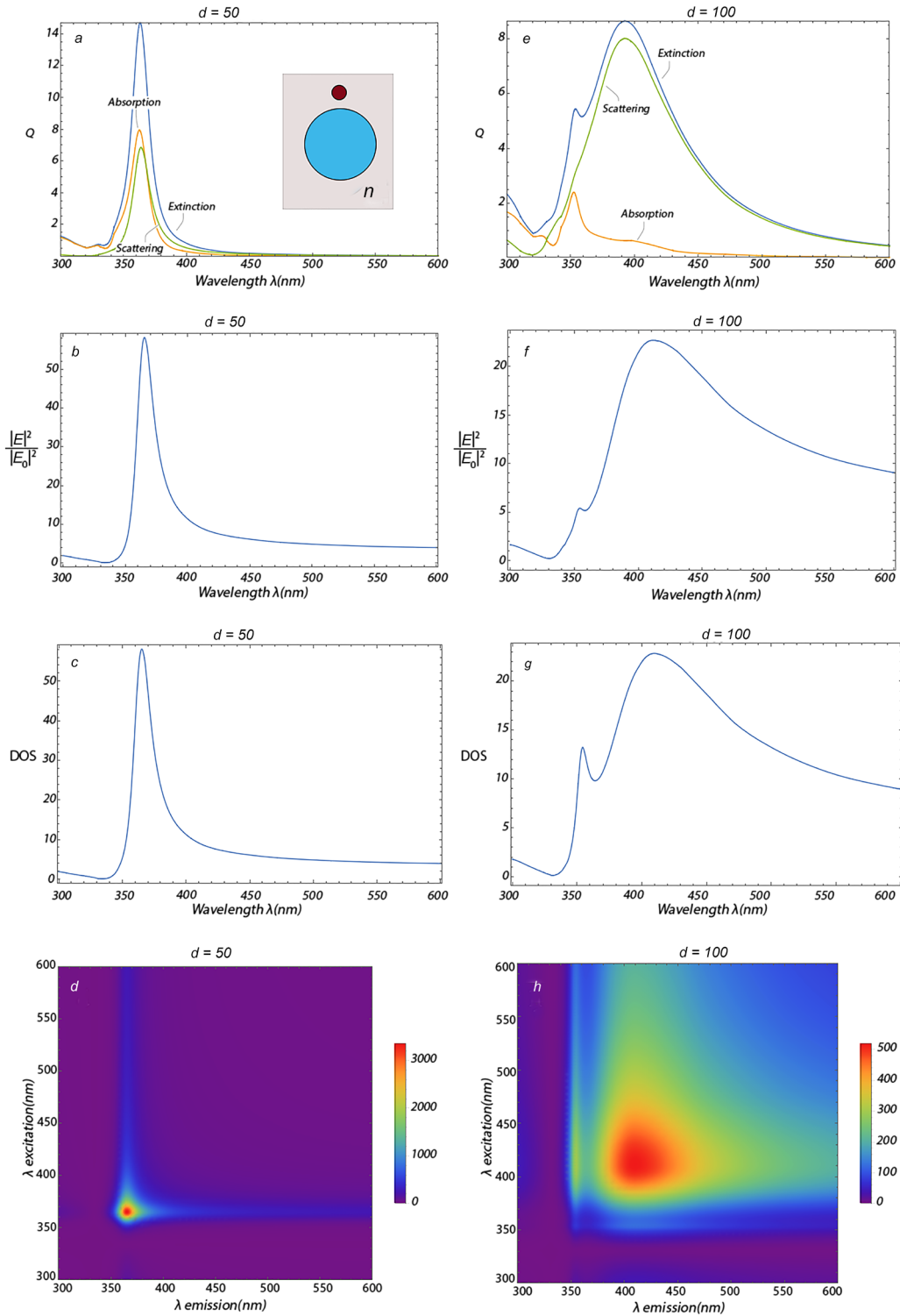


Рис. 1. Характеристики простейшего нанотрансивера с серебряной наночастицей диаметром $d = 50$ нм ($a-d$) и $d = 100$ нм ($e-h$): a, e – спектры экстинкции (extinction) с компонентами, обусловленными рассеянием (scattering) и поглощением (absorption); b, f – усиление электромагнитного поля; c, g – плотность фотонных состояний; d, h – фактор эффективности нанотрансивера, определяемый выражением (1), в зависимости от длины волны λ возбуждения (excitation) и испускания (emission)

Fig. 1. Characteristics of the simplest nanotransceiver with a silver nanoparticle with diameter $d = 50$ nm ($a-d$) and $d = 100$ nm ($e-h$): a, e – extinction spectra with components relevant to scattering and absorption; b, f – electromagnetic field enhancement; c, g – photon density of states; d, h – nanotransceiver efficiency factor determined by expression (1) depending on the extinction and emission wavelength λ

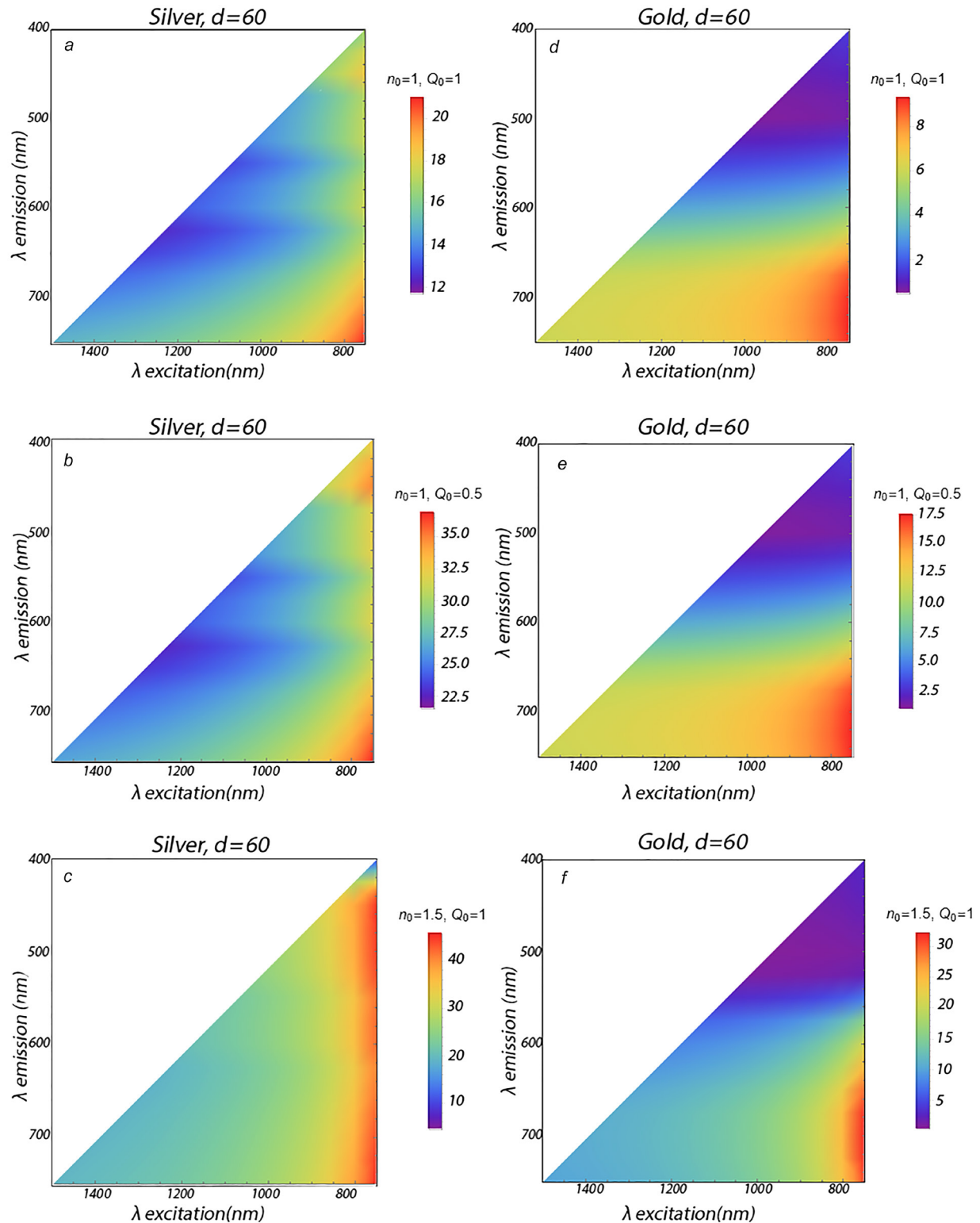


Рис. 2. Увеличение интенсивности фотолюминесценции при двухфотонном возбуждении для дипольного излучателя вблизи сплошной наносферы серебра (a–c) и золота (d–f) диаметром 60 нм, расстояние от излучателя до поверхности металла 7 нм. Дипольный момент излучателя ориентирован нормально к поверхности наносферы, n_0 – показатель преломления среды, Q_0 – собственный квантовый выход излучателя

Fig. 2. Photoluminescence intensity enhancement at two-photon excitation for a dipole emitter near a solid silver (a–c) and gold nanosphere (d–f) of 60 nm diameter at a distance of 7 nm from the emitter to the metal surface. The emitter dipole moment is normal to the nanosphere surface, n_0 is the ambient medium refractive index, Q_0 is the emitter intrinsic quantum yield

$$\frac{Q(\mathbf{r}, \omega)}{Q_0(\omega)} = \frac{(\gamma_{\text{rad}}(\mathbf{r}, \omega) / \gamma_0(\omega)) / Q_0(\omega)}{\gamma_{\text{rad}}(\mathbf{r}, \omega) / \gamma_0(\omega) + \gamma_{\text{nr}}(\mathbf{r}, \omega) / \gamma_0(\omega) + (1 - Q_0(\omega)) / Q_0(\omega)},$$

где γ_{nr} – скорость безызлучательных переходов вблизи нанобъекта. Примеры использования металлодиэлектрических наноструктур как нанотрансиверов для усиления эффективности однофотонно возбуждаемой люминесценции можно найти, например, в [12; 13].

В качестве второго примера рассмотрим применение нанотрансивера для повышения эффективности двухфотонно возбуждаемой люминесценции, например, в биомикроскопии или в составе визуализаторов инфракрасного (ИК) излучения. Для двухфотонно возбуждаемой люминесценции эффективность применения нанотрансивера значительно повышается в сравнении с однофотонно возбуждаемой люминесценцией в связи с тем, что эффективность возбуждения в этом случае пропорциональна не первой, а второй степени интенсивности возбуждающего излучения, т. е.

$$F_{PL} = \frac{I(\mathbf{r}, \omega_2)}{I_0(\mathbf{r}, \omega_2)} = \frac{|E(\mathbf{r}, \omega_1)|^4}{|E_0(\mathbf{r}, \omega_1)|^4} \frac{Q(\mathbf{r}, \omega_2)}{Q_0(\omega_2)}.$$

Рассмотрим случаи, когда возбуждающее излучение находится в интервале 1400–800 нм (ИК-диапазон), и вторичное излучение – в интервале 700–400 нм (видимый диапазон). Отметим, что двухфотонное возбуждение флуоресценции рассматривается как перспективный метод визуализации биотканей [19].

Пример расчетов представлен на рис. 2, где рассмотрены различные комбинации значений показателя преломления среды (n_0) и собственного квантового выхода излучателя (Q_0) для серебряных (рис. 2, *a–c*) и золотых (рис. 2, *d–f*) наночастиц в зависимости от используемых длин волн возбуждения (excitation) и испускания (emission). Наблюдается более высокая эффективность наночастиц серебра по сравнению с золотом для всех рассмотренных случаев. Более того, как и для однофотонного случая, видна обратная зависимость фактора эффективности нанотрансивера от Q_0 (рис. 2, *a* и *b*). Потенциально возможным является получение многократного усиления излучения при использовании полупроводникового лазера на длинах волн 810 или 750 нм, а также при использовании твердотельного Nd лазера – 1064 или 1320 нм.

Заключение. Предложена концепция нанотрансивера как оптического устройства, повышающего эффективность преобразования первичного электромагнитного излучения во вторичное с использованием процессов спонтанного упругого и неупругого рассеяния, а также испускания фотонов. Для описания нанотрансивера введен фактор эффективности, равный произведению коэффициента изменения интенсивности на частоте первичного излучения и локальной плотности фотонных состояний на частоте вторичного излучения. Данный параметр задает коэффициент усиления (enhancement) рассеяния (упругого и неупругого) фотонов в металлодиэлектрических и диэлектрических нанотрансиверах, коэффициент усиления фотолюминесценции в диэлектрических нанотрансиверах и его максимально возможное значение в металлодиэлектрических устройствах, достигаемое для излучателей с предельно низким собственным квантовым выходом фотолюминесценции. Приведены примеры конструирования и определена эффективность простейших нанотрансиверов для фотолюминесцентной визуализации инфракрасного излучения и двухфотонной флуоресцентной микроскопии.

Список использованных источников

1. Gaponenko, S. V. Colloidal plasmonics for active nanophotonics / S. V. Gaponenko, D. V. Guzatov // Proceedings of the IEEE. – 2020. – Vol. 108, N 5. – P. 704–720. <https://doi.org/10.1109/jproc.2019.2958875>
2. Soler, M. Principles, technologies, and applications of plasmonic biosensors / M. Soler, L. M. Lechuga // J. Appl. Phys. – 2021. – Vol. 129, N 11. – Art. 111102. <https://doi.org/10.1063/5.0042811>
3. Plasmonic core-shell nanomaterials and their applications in spectroscopies / Y. J. Zhang [et al.] // Advanced Materials. – 2021. – Vol. 33, N 50. – Art. 2005900. <https://doi.org/10.1002/adma.202005900>
4. Fischer, H. Engineering the optical response of plasmonic nanoantennas / H. Fischer, O. J. F. Martin // Opt. Express. – 2008. – Vol. 16, N 12. – P. 9144–9154. <https://doi.org/10.1364/oe.16.009144>

5. Оптические наноантенны / А. Е. Краснюк [и др.] // Успехи физ. наук. – 2013. – Т. 183, № 6. – С. 561–589. <https://doi.org/10.3367/ufnr.0183.201306a.0561>
6. Slepuyan, G. Y. Quantum antennas / G. Y. Slepuyan, S. Vlasenko, D. Mogilevtsev // *Adv. Quantum Technol.* – 2020. – Vol. 3, N 4. – Art. 1900120. <https://doi.org/10.1002/qute.201900120>
7. Gaponenko, S. V. *Introduction to Nanophotonics* / S. V. Gaponenko. – Cambridge, 2010. – 465 p. <https://doi.org/10.1017/cbo9780511750502>
8. Brus, L. Noble metal nanocrystals: plasmon electron transfer photochemistry and single-molecule Raman spectroscopy / L. Brus // *Acc. Chem. Res.* – 2008. – Vol. 41, N 12. – P. 1742–1749. <https://doi.org/10.1021/ar800121r>
9. Gaponenko, S. V. Possible rationale for ultimate enhancement factor in single molecule Raman spectroscopy / S. V. Gaponenko, D. V. Guzatov // *Chem. Phys. Lett.* – 2009. – Vol. 477, N 4–6. – P. 411–414. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2009.07.043>
10. Гапоненко, С. В. Высокочувствительная колебательная спектроскопия с использованием наноструктур и ее применение в исследовании произведений живописи / С. В. Гапоненко, Е. В. Шабуня-Клячковская, М. В. Бельков // *Журн. приклад. спектроскопии.* – 2023. – Т. 90, № 2. – С. 156–164. <https://doi.org/10.47612/0514-7506-2023-90-2-156-164>
11. Metal enhanced fluorescence (MEF) for biosensors: General approaches and a review of recent developments / Y. Jeong [et al.] // *Biosens. Bioelectron.* – 2018. – Vol. 111. – P. 102–116. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2018.04.007>
12. Кулакович, О. С. Металлодиэлектрические наноструктуры для усиления молекулярной флуоресценции / О. С. Кулакович, С. В. Гапоненко, Д. В. Гузатов // *Журн. приклад. спектроскопии.* – 2023. – Т. 90, № 3. – С. 447–455.
13. Plasmonic enhancement of molecular fluorescence near silver nanoparticles: theory, modeling, and experiment / D. V. Guzatov [et al.] // *J. Phys. Chem. C.* – 2012. – Vol. 116, N 19. – P. 10723–10733. <https://doi.org/10.1021/jp301598w>
14. Kidwai, O. Effective-medium approach to planar multilayer hyperbolic metamaterials: Strengths and limitations / O. Kidwai, S. V. Zhukovsky, J. E. Sipe // *Phys. Rev. A.* – 2012. – Vol. 85, N 5. – Art. 053842. <https://doi.org/10.1103/physreva.85.053842>
15. Klimov, V. V. Spontaneous emission of an atom in the presence of nanobodies / V. V. Klimov, M. Ducloy, V. S. Letokhov // *Quantum Electron.* – 2001. – Vol. 31, N 7. – Art. 569. <https://doi.org/10.1070/qe2001v031n07abeh002007>
16. Guzatov, D. V. Plasmonic enhancement of electroluminescence / D. V. Guzatov, S. V. Gaponenko, H. V. Demir // *AIP Adv.* – 2018. – Vol. 8, N 1. – Art. 015324. <https://doi.org/10.1063/1.5019778>
17. Гузатов, Д. В. Использование плазмонного усиления люминесценции для улучшения характеристик светодиодных систем / Д. В. Гузатов, С. В. Гапоненко // *Докл. Нац. акад. наук Беларуси.* – 2016. – Т. 60, № 6. – С. 37–42.
18. Гапоненко, С. В. Усиление люминесценции молекулы вблизи сферической металлической наночастицы / С. В. Гапоненко, Д. В. Гузатов // *Докл. Нац. акад. наук Беларуси.* – 2012. – Т. 56, № 3. – С. 57–62.
19. Diaspro, A. Two-photon fluorescence excitation and related techniques in biological microscopy / A. Diaspro, G. Chirico, M. Collini // *Q. Rev. Biophys.* – 2005. – Vol. 38, N 2. – P. 97–166. <https://doi.org/10.1017/s0033583505004129>

References

1. Gaponenko S. V., Guzatov D. V. Colloidal plasmonics for active nanophotonics. *Proceedings of the IEEE*, 2020, vol. 108, no. 5, pp. 704–720. <https://doi.org/10.1109/jproc.2019.2958875>
2. Soler M., Lechuga L. M. Principles, technologies, and applications of plasmonic biosensors. *Journal of Applied Physics*, 2021, vol. 129, no. 11, art. 111102. <https://doi.org/10.1063/5.0042811>
3. Zhang Y. J., Radjenovic P. M., Zhou X. S., Zhang H., Yao J. L., Li J. F. Plasmonic core-shell nanomaterials and their applications in spectroscopies. *Advanced Materials*, 2021, vol. 33, no. 50, art. 2005900. <https://doi.org/10.1002/adma.202005900>
4. Fischer H., Martin O. J. F. Engineering the optical response of plasmonic nanoantennas. *Optics Express*, 2008, vol. 16, no. 12, pp. 9144–9154. <https://doi.org/10.1364/oe.16.009144>
5. Krasnok A. E., Denisyuk A. I., Belov P. A., Simovski C. R., Kivshar Yu. S., Maksymov I. S., Miroshnichenko A. E. Optical nanoantennas. *Physics-Uspokhi*, 2013, vol. 56, no. 6, pp. 539–564. <https://doi.org/10.3367/ufne.0183.201306a.0561>
6. Slepuyan G. Y., Vlasenko S., Mogilevtsev D. Quantum antennas. *Advanced Quantum Technologies*, 2020, vol. 3, no. 4, art. 1900120. <https://doi.org/10.1002/qute.201900120>
7. Gaponenko S. V. *Introduction to Nanophotonics*. Cambridge, 2010. 465 p. <https://doi.org/10.1017/cbo9780511750502>
8. Brus L. Noble metal nanocrystals: plasmon electron transfer photochemistry and single-molecule Raman spectroscopy. *Accounts of Chemical Research*, 2008, vol. 41, no. 12, pp. 1742–1749. <https://doi.org/10.1021/ar800121r>
9. Gaponenko S. V., Guzatov D. V. Possible rationale for ultimate enhancement factor in single molecule Raman spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, 2009, vol. 477, no. 4–6, pp. 411–414. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2009.07.043>
10. Gaponenko S. V., Shabunya-Klyachkovskaya E. V., Belkov M. V. High-sensitivity vibrational spectroscopy using nanostructures and its application to art painting research. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2023, vol. 90, pp. 257–264. <https://doi.org/10.1007/s10812-023-01530-w>
11. Jeong Y., Kook Y. M., Lee K., Koh W. G. Metal enhanced fluorescence (MEF) for biosensors: General approaches and a review of recent developments. *Biosensors and Bioelectronics*, 2018, vol. 111, pp. 102–116. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2018.04.007>
12. Kulakovich O. S., Gaponenko S. V., Guzatov D. V. Metal-dielectric nanostructures for enhancement of molecular fluorescence. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2023, vol. 90, pp. 567–575. <https://doi.org/10.1007/s10812-023-01567-x>
13. Guzatov D. V., Vaschenko S. V., Stankevich V. V., Lunevich A. Ya., Glukhov Yu. F., Gaponenko S. V. Plasmonic enhancement of molecular fluorescence near silver nanoparticles: theory, modeling, and experiment. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, vol. 116, no. 19, pp. 10723–10733. <https://doi.org/10.1021/jp301598w>

14. Kidwai O., Zhukovsky S. V., Sipe J. E. Effective-medium approach to planar multilayer hyperbolic metamaterials: Strengths and limitations. *Physical Review A*, 2012, vol. 85, no. 5, art. 053842. <https://doi.org/10.1103/physreva.85.053842>
15. Klimov V. V., Ducloy M., Letokhov V. S. Spontaneous emission of an atom in the presence of nanobodies. *Quantum Electronics*, 2001, vol. 31, no. 7, art. 569. <https://doi.org/10.1070/qe2001v031n07abeh002007>
16. Guzatov D. V., Gaponenko S. V., Demir H. V. Plasmonic enhancement of electroluminescence. *AIP Advances*, 2018, vol. 8, no. 1, art. 015324. <https://doi.org/10.1063/1.5019778>
17. Guzatov D. V., Gaponenko S. V. Application of plasmonic luminescence enhancement for improvement of LED systems. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2017, vol. 60, no. 6, pp. 37–42 (in Russian).
18. Gaponenko S. V., Guzatov D. V. Enhancement of molecule fluorescence near a spherical metal nanoparticle. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2012, vol. 56, no. 3, pp. 57–62 (in Russian).
19. Diaspro A., Chirico G., Collini M. Two-photon fluorescence excitation and related techniques in biological microscopy. *Quarterly Reviews of Biophysics*, 2005, vol. 38, no. 2, pp. 97–166. <https://doi.org/10.1017/s0033583505004129>

Информация об авторах

Гапоненко Сергей Васильевич – академик, д-р физ.-мат. наук, директор. Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси (пр. Независимости, 68, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: s.gaponenko@ifanbel.bas-net.by.

Ефимова Таисия Адамовна – аспирант, мл. науч. сотрудник. Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси (пр. Независимости, 68, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: t.efimova@ifanbel.bas-net.by.

Information about the authors

Gaponenko Sergey V. – Academician, D. Sc. (Physics and Mathematics), Director. B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus (68, Nezavisimosti Ave., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: s.gaponenko@ifanbel.bas-net.by.

Efimova Taisia A. – Postgraduate Student, Junior Researcher. B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus (68, Nezavisimosti Ave., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: t.efimova@ifanbel.bas-net.by.

ХИМИЯ
CHEMISTRY

УДК 544.77, 622.276.6

<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-4-296-304>

Поступило в редакцию 11.09.2023

Received 11.09.2023

Н. В. Яковец, академик Н. П. Крутько, О. В. Лукша, В. Г. Шкадрцова

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

**ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ
В ПРИСУТСТВИИ КОМПОЗИЦИЙ ИЗ АМФИФИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
И ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ**

Аннотация. Проведено исследование химического состава высоковязкой тяжелой нефти методами ИК-спектроскопии и рентгенофлуоресцентной спектрометрии. Обнаружено наличие характеристических полос поглощения, свойственных алифатическим структурам и ароматическим циклам, сера- и фосфорорганическим соединениям, а также установлено присутствие в ее составе соединений, содержащих гетероатомы P, V, Ca, Pd, Ni, Ru, Mo, Fe, Cu и Zn. Методом ротационной вискозиметрии установлен ньютоновский характер течения нефти в исследуемом диапазоне скорости до 300 с⁻¹. При этом, согласно результатам денситометрических исследований ($\rho = 0,954$ г/см³) исследуемая тяжелая нефть относится к битуминозному типу, который характеризуется сложным реологическим поведением в условиях длительных и высоких деформаций. С целью регулирования вязкостных свойств исследуемой нефти были разработаны композиционные добавки на основе амфифильных реагентов катионного и амфотерного типа и органических растворителей, изучено их влияние на динамическую и кинематическую вязкость. Установлено, что максимальным модифицирующим эффектом коллоидной структуры битуминозной нефти обладают композиции с поверхностно-активными веществами, содержащими одновременно большое количество амино- и фосфатных групп, растворенных в неполярном ароматическом растворителе (толуоле) или органической смеси (бензине каталитического риформинга). Взаимодействие функциональных групп амфифильных реагентов с гетероатомами нефти приводит к диспергированию смолисто-асфальтеновых веществ, снижению структурно-механической прочности системы, повышению молекулярной подвижности агрегатов, что обуславливает улучшение качества и вязкостных характеристик исследуемой нефти на 7,0 и 12,6 % согласно индексу эффективности композиций.

Ключевые слова: тяжелая высоковязкая нефть, амфифильные соединения, органические растворители, ротационная вискозиметрия, динамическая и кинематическая вязкость, относительная плотность

Для цитирования. Вискозиметрические исследования тяжелой нефти в присутствии композиций из амфифильных соединений и органических растворителей / Н. В. Яковец [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2024. – Т. 68, № 4. – С. 296–304. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-4-296-304>

Natallia V. Yakavets, Academician Nikolay P. Krut'ko, Olga V. Luksha, Valentina G. Shkadretsova

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

**VISCOMETRIC STUDIES OF HEAVY OIL IN THE PRESENCE OF COMPOSITIONS CONSISTING
OF AMPHIPHILIC COMPOUNDS AND ORGANIC SOLVENTS**

Abstract. The chemical composition of high-viscosity heavy oil has been studied by IR spectroscopy and X-ray fluorescence spectrometry. It is found that characteristic absorption bands are available and characterize aliphatic structures and aromatic cycles, sulfur- and organophosphorus compounds, and the presence of compounds containing heteroatoms P, V, Ca, Pd, Ni, Ru, Mo, Fe, Cu and Zn in its composition is found. The method of rotational viscometry has established the Newtonian nature of the oil flow in the studied range of the velocity up to 300 s⁻¹. At the same time, according to the densitometry results ($\rho = 0.954$ g/cm³), studied heavy oil belongs to the bituminous type characterized by a complex rheological behavior under long- and high-term deformation conditions. In order to regulate the studied oil viscosity properties, composite additives based on amphiphilic reagents of cationic and amphoteric type and organic solvents have been developed, their influence on dynamic and kinematic viscosity has been examined. It has been established that compositions with

surfactants simultaneously containing a large amount of amino and phosphate groups dissolved in a non-polar aromatic solvent (toluene) or an organic mixture (catalytic reforming gasoline) have a maximum modifying effect of the colloidal structure of bituminous oil. The interaction of functional groups of amphiphilic reagents with oil heteroatoms leads to the dispersion of resinous-asphaltene substances, a decrease in the structural and mechanical strength of the system, an increase in the molecular mobility of aggregates, which results in improving the investigated oil quality and viscosity characteristics by 7.0 and 12.6 % according to the composition efficiency index.

Keywords: heavy high-viscosity oil, amphiphilic compounds, organic solvents, rotational viscometry, dynamic and kinematic viscosity, relative density

For citation. Yakavets N. V., Krut'ko N. P., Luksha O. V., Shkadretsova V. G. Viscometric studies of heavy oil in the presence of compositions consisting of amphiphilic compounds and organic solvents. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2024, vol. 68, no. 4, pp. 296–304 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-4-296-304>

Введение. Нефть – это природная многокомпонентная жидкость, распространенная в осадочной оболочке Земли; важнейшее полезное ископаемое. Путем перегонки из нее получают различные продукты: бензин, реактивное топливо, керосин, дизельное топливо, мазут и др. Она является лабильной дисперсной системой сложного строения, в состав которой входит смесь нафтеновых, ароматических и парафиновых углеводородов самого разнообразного строения, причем соотношение между дисперсной фазой и дисперсионной средой может изменяться в зависимости от температуры и концентрации [1].

В настоящее время из-за сокращения запасов легких нефтей основное внимание направлено на поиск, разведку и введение в эксплуатацию трудноизвлекаемых и нетрадиционных ресурсов углеводородного сырья, в том числе и тяжелых высоковязких нефтей, природных битумов и битуминозных пород и др. [2].

Мировые геологические ресурсы тяжелых нефтей оцениваются в 700 млрд т, что соизмеримо с мировыми запасами обычной нефти. В отличие от обычных нефтей, высоковязкие тяжелые нефти являются высококонцентрированными ассоциированными системами, что осложняет не только их добычу, но и негативно отражается на их подготовке и транспортировке [3]. Тяжелые нефти и битумы характеризуются высоким содержанием ароматических углеводородов, смолисто-асфальтеновых веществ, высокой концентрацией металлов и сернистых соединений, повышенными показателями плотности, вязкости и коксуемости, что приводит к серьезным проблемам при транспортировке по существующим нефтепроводам и нерентабельной нефтепереработке по классическим вариантам [4]. Рост гидравлических сопротивлений в скважине, сборнике и коллекторах обусловлен структурно-механическими аномальными свойствами нефти. Для снижения гидравлических сопротивлений, т. е. снижения вязкости, предлагается множество способов при добыче и транспортировке нефти, таких как поддержание температуры вдоль всей трассы или метод смешивания высоковязких и низковязких нефтей [5; 6]. Однако эти методы имеют недостатки, связанные с тем, что термообработка может приводить к увеличению вязкости вследствие фазового перехода в асфальтеновых агрегатах, а разбавление легкими нефтями и прямогонными фракциями может инициировать флокуляцию асфальтенов и выпадение осадка [7], поэтому одним из эффективных способов является использование реагентов, улучшающих реологические свойства нефти [8].

Использование тяжелых нефтей затруднено вследствие необходимости разрушения сложной пространственной структуры, как правило, коагуляционно-кристаллизационного типа, для чего необходимы значительные энергетические затраты. В связи с этим практикуется применение совместно с тепловым воздействием диспергаторов и растворителей, которые будут способствовать дополнительному разрушению нефтяных структур путем внедрения молекул диспергатора между ассоциатами асфальтенов, смол и парафинов, обеспечивая снижение вязкости нефти и изменение ее тиксотропных свойств, что позволит значительно повысить эффективность переработки тяжелых нефтей [9].

Физико-химические и реологические свойства нефтяных дисперсных систем определяются структурой, размером и составом сложных структурных единиц, образующихся в результате ассоциации парафинов, нафтенов и смолисто-асфальтеновых веществ. В соответствии с физико-химическими свойствами нефтей существует следующая их классификация:

а) по относительной плотности: легкая нефть – 0,65–0,87 г/см³, средняя нефть – 0,871–0,910 г/см³, тяжелая нефть – 0,910–1,05 г/см³;

б) по динамической вязкости в пластовых условиях: нефть с малой вязкостью – <5 мПа·с, с повышенной вязкостью – 5–30 мПа·с, с высокой вязкостью – >30 мПа·с [10].

Согласно литературным данным, для регулирования вязкости тяжелых нефтей с содержанием асфальто-смолистых веществ выше критического значения (35 мас.%) эффективно применение неионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ) с различной степенью оксиэтилирования, а также их композиций с полиалкилбензолной смолой, которая обладает сольватирующим действием, и композиций оксиэтилированной стеариновой кислоты и синтанола [3]. Для парафинистых нефтей используют депрессорно-реологические присадки – растворы высокомолекулярных соединений (сополимеры этилена с винилацетатом, полиэтилен и его сополимеры с олефинами, полиалкилметакрилаты и их сополимеры в углеводородном растворителе) [11–13]. Однако для высоковязких смолистых нефтей они не оказывают необходимого воздействия, поэтому для них используют функционалзамещенные четвертичные аммониевые соединения с кислородсодержащими фрагментами (полиоксиэтиленовыми и сложноэфирными группами) [14].

В соответствии с принципами «зеленой» химии новым направлением, которое представляет интерес для исследователей, является создание ингибиторов флокуляции асфальтенов и присадок для снижения вязкости нефтей, отличающихся невысокой стоимостью, биоразлагаемостью, доступностью сырья, нетоксичных, производство которых оказывает минимальное воздействие на окружающую среду. Это направление перспективно, но пока недостаточно изучено, хотя наличие у растительных масел триглицеридов позволяет рассматривать их как потенциальный источник для синтеза указанных присадок. Для снижения вязкости тяжелых нефтей и остаточных топлив предлагается использовать биодизель (метиловые эфиры жирных кислот), который хорошо смешивается с нефтью, являясь разбавителем, и может вводиться в концентрациях до 17 %. Композиции для снижения вязкости нефти помимо метиловых эфиров жирных кислот могут содержать ароматический растворитель, моно-, ди- и триглицериды, окисленные триглицериды, карбоновые кислоты и жирные спирты, другие ПАВ. Наряду с триглицеридами, в качестве присадок может представлять интерес талловое масло (смесь жирных и смоляных кислот), являющееся отходом лесохимической промышленности, касторовое и рапсовое масло, сукцинимидные присадки [7].

Целью исследования являлась разработка композиций на основе компонентов-разбавителей, ПАВ, диспергирующих асфальтеновые агрегаты, ароматического растворителя, повышающего растворяющую способность дисперсионной среды [7], для регулирования вязкости тяжелой нефти в комплексных технологиях повышения нефтеотдачи пластов, интенсификации процессов подготовки и транспортировки нефти.

Материалы и методы исследования. В качестве объекта исследования использовалась высоковязкая нефть Ашальчинского месторождения (ПАО «Татнефть»), согласно информации производителя обладающая следующими физико-химическими свойствами: массовая доля серы – 4,2 %; массовая доля воды – 0,42 %; массовая концентрация хлористых солей – 6 мг/дм³. Нефть данного месторождения в среднем характеризуется следующим групповым составом: масла – 54,4 %, бензолные смолы – 24,2 %, спиртобензолные смолы – 13,3 %, асфальтены – 7,5 %, механические примеси – 0,6 % [4].

Методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии с использованием рентгеновского спектрометра S8 Tiger серии 2 фирмы Bruker (Германия) и пакета программного обеспечения SPECTRAplus версия 4.0 нами установлено, что в исследуемой нефти содержатся, помимо углеводов и серы, также следующие гетероатомы: P – 580 ppm, V – 199 ppm, Ca – 189 ppm, Pd – 73 ppm, Ni – 46 ppm, Ru – 38,9 ppm, Mo – 27,5 ppm, Fe – 14,5 ppm, Cu – 6,34 ppm, Zn – 5,69 ppm.

Метод ИК-спектроскопии использовался в работе для получения информации об основных функциональных группах и структуре нефти. Исследования проведены при 20 ± 1 °С в диапазоне 4000–450 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹ на ИК фурье-спектрометре Tensor 27 (Bruker). Образцы готовили путем нанесения жидкого образца тонким слоем на таблетки KBr диаметром 18 мм одинаковой толщины (1 мм), полученные прессованием при усилении 13 т (393,2 МПа) с одновременным вакуумированием. Результаты приведены на рис. 1.

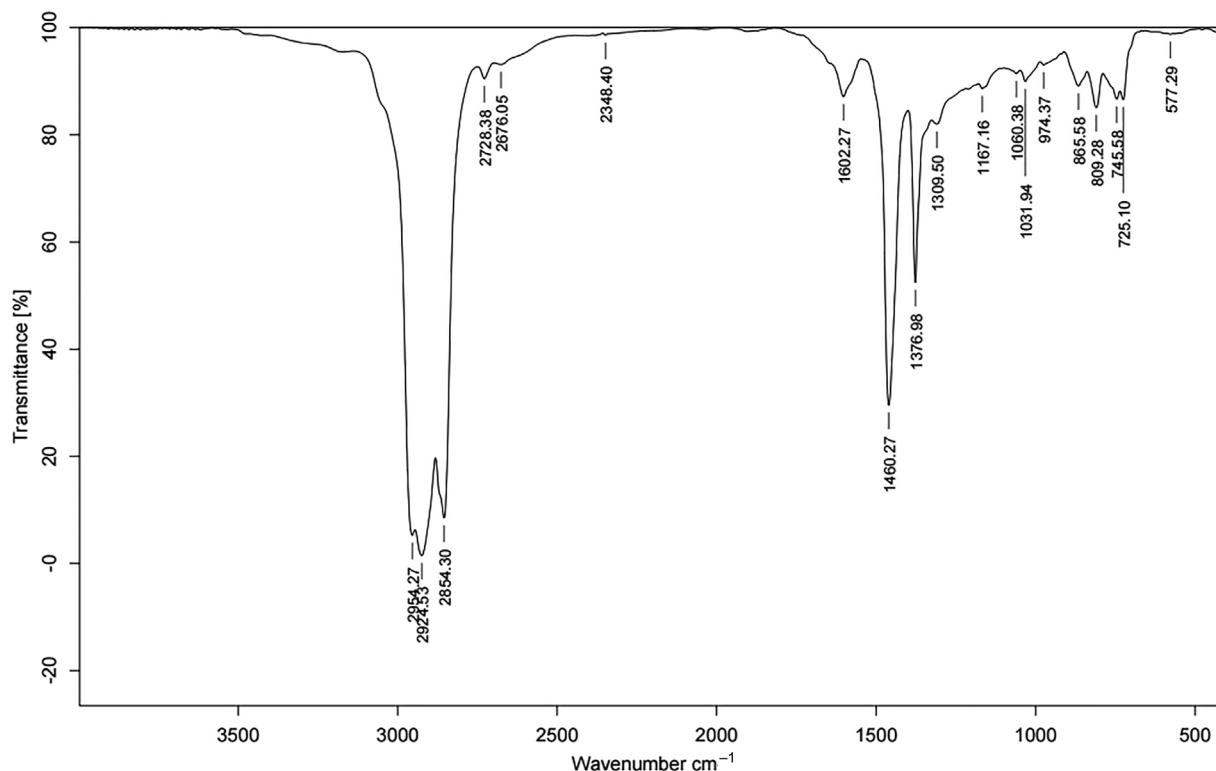


Рис. 1. ИК-спектр тяжелой нефти Ашалчинского месторождения

Fig. 1. IR-spectrum of heavy oil of the Ashalchinskoye field

В результате расшифровки ИК-спектра исследуемой нефти установлено, что на нем обнаружены полосы поглощения C-H связи ($725,10$; $1376,98$ и $1460,27$ cm^{-1} , а также триплет с валентными колебаниями в диапазоне $2850\text{--}2955$ cm^{-1}), которые связаны с алифатическими (алканцикловыми) насыщенными структурами, с группами -CH_3 на концах углеродных цепей и группами $\text{-CH}_2\text{-}$ в алифатических структурах. Полосы поглощения $809,28$ и $865,58$ cm^{-1} характерны для алифатических ненасыщенных структур, а полосы $974,37$ и $745,58$ cm^{-1} – для конденсированных нафтеновых и бициклических ароматических углеводородов соответственно. Присутствие в анализируемой нефти ароматических циклов подтверждается полосой поглощения $1602,27$ cm^{-1} , характерной для валентных колебаний C=C ароматических связей.

Сероорганические соединения обнаружены по полосам поглощения $577,29$ cm^{-1} (слабая полоса для C-S связи), $1031,94$, $1060,38$, $1167,16$ и $1309,50$ cm^{-1} , присущим для S=O связи в сульфоксидах, сульфонатах и других серосодержащих объектах. Также на спектре найдены полосы со слабой интенсивностью $2728,38$ cm^{-1} , которые характерны для валентных колебаний группы -O-C-H в альдегидах, а полосы $2348,40$ и $2676,05$ cm^{-1} , вероятно, относятся к -P-O-H связи в фосфорсодержащих соединениях.

Для регулирования вязкости описанной выше нефти в данной работе нами создавались и использовались композиции (состав приведен в табл. 1) из амфифильных реагентов и органических растворителей полярной и неполярной природы.

Для обеспечения конкурентоспособности и импортозамещения в качестве амфифильных соединений применяли реагенты, разработанные в Институте общей и неорганической химии НАН Беларуси совместно с ОДО «Химвагдорсервис» (Беларусь): Белэм-М – алкилмоноамидполиэтиленполиамин жирных кислот рапсового масла; Белад – эфиры полифосфорной кислоты и триглицеридов жирных кислот рапсового масла; их смеси, содержащие в своем составе аминокислотные группы [15]; а также А-1000 (производства BASF) – смесь, содержащая аминокислоты – $20,1$ мас.%; высшие полиамины – $59,7$ мас.% и триэтилтетрамин – $19,6$ мас.%.

Т а б л и ц а 1. Состав композиций, модифицирующих исследуемую нефть

T a b l e 1. The content of the compositions modifying the studied oil

Номер композиции Composition number	Амфифильный реагент Amphiphilic reagent	Растворитель Solvent	Массовое соотношение компонентов в композиции Mass ratio of components in the composition	Концентрация композиции в нефти, мас.% Concentration of composition in oil, wt.%
1	Белэм-М	Изопропанол	50 : 50	0,1
2	Белэм-М + Белад (1 : 3)	Нефрас (марки С2)	50 : 50	1
3	Белэм-М + Белад (1 : 5)	ВК-2	50 : 50	0,1
4	А-1000 + Белад (1 : 1)	Толуол	30 : 70	1
5	–	ВК-1	–	0,05
6	–	ВК-3	–	0,1

Их растворяли в органических растворителях полярной и неполярной природы: изопропанол (х. ч.), толуоле (х. ч.), нефрасе марки С2 (легкокипящая фракция 80/120 деароматизированного бензина каталитического риформинга) (ГОСТ 443–76), промышленных реагентах (ВК-1, ВК-2 и ВК-3) (предоставленных ООО «Нефтехимик Инн», Беларусь), в состав которых входят смеси углеводородов (м-ксилол, п-ксилол, о-ксилол, этилбензол, толуол, метанол) в разных соотношениях.

Далее при проведении исследований использовались следующие методы.

Метод денситометрии. Плотность исследуемой нефти определена нами на автоматическом приборе процессоре-тензиометре при 20 °С (кремниевый стандарт DI 12 с плотностью $\rho = 2330 \text{ кг/м}^3$, сила тяжести $9,8134 \text{ м/с}^2$, глубина погружения 16 мм, скорость погружения 5 мм/мин) как среднее значение по результатам 20 параллельных измерений.

Метод ротационной вискозиметрии. Измерения динамической вязкости (η) образцов нефти были проведены в зависимости от природы и концентрации модифицирующих композиций при 20 °С на автоматическом приборе Physica MCR 101 (Anton Paar) с использованием инструмента «пластина–пластина» (измерительная система PP25-SN10505, $d = 0,05 \text{ мм}$) в диапазоне изменения скорости сдвига до 300 с^{-1} . По результатам измерений для исследуемых образцов определен показатель – предельное напряжение сдвига ($\tau_{пр}$) при скорости 300 с^{-1} .

Кинематическая вязкость тяжелой нефти (ν) [10] является отношением динамической вязкости нефти (η) к ее плотности (ρ) при той же температуре: $\nu = \eta / \rho$.

Для наглядного сравнения результативности используемых композиций, регулирующих вязкость нефти, нами рассчитаны индексы их эффективности по формуле $J_{эф} = \eta_n / \eta_{пр}$, где $J_{эф}$ – индекс эффективности композиции; η_n – динамическая вязкость исходной нефти, мПа · с; $\eta_{пр}$ – динамическая вязкость модифицированной нефти, мПа · с [14].

Результаты и их обсуждение. Плотность и вязкость нефти зависит от углеводородного состава. С увеличением содержания ароматических углеводородов ее плотность увеличивается. В результате проведенных измерений плотность исследуемой нефти составила $0,954 \pm 0,00046 \text{ г/см}^3$, что указывает на то, что согласно классификации по относительной плотности она относится к тяжелым нефтям битуминозного типа.

Реологически сложные тела, такие как нефть и нефтепродукты, обладают пластичностью и вязкостью; они способны течь, а до определенных пределов проявляют вязкоупругие свойства (как правило, это нефти и нефтепродукты с большим содержанием смол). В нефтях с более высокой вязкостью увеличивается содержание высококипящих фракций. С увеличением количества легких фракций вязкость нефти уменьшается, а при увеличении содержания смолисто-асфальтеновых веществ – увеличивается.

На рис. 2, а приведены результаты измерения динамической вязкости образцов тяжелой нефти, модифицированных исследуемыми композициями, из которых видно, что данные композиции оказывают различное влияние на нефть.

Так, при использовании композиций № 1, 3, 5 и 6 происходит увеличение вязкости нефти вследствие процессов сверхмицеллярного структурообразования смолисто-асфальтеновых веществ и парафиновых кристаллов с образованием их надмолекулярной структуры. При этом наблюдается набухание мицелл с их дальнейшим агрегированием с формированием простран-

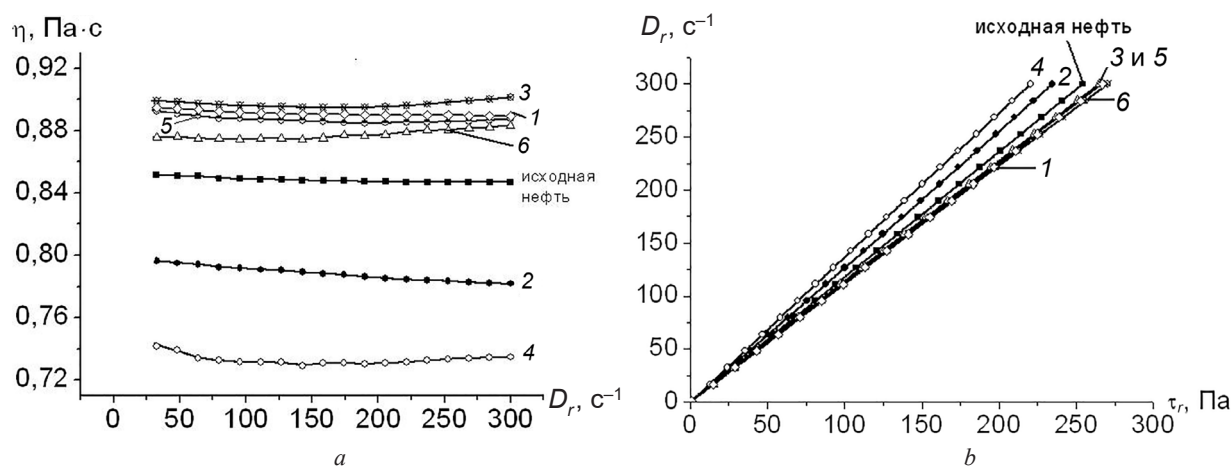


Рис. 2. Зависимость динамической вязкости (η) от скорости сдвига (D_r) (a) и реологические кривые течения (b) для образцов нефти в присутствии исследуемых композиций (№ на графике соответствует номеру композиции в табл. 1)
 Fig. 2. Dependence of dynamic viscosity (η) on shear rate (D_r) (a) and rheological flow curves (b) for oil samples in the presence of the studied compositions (№ of graph corresponds to composition number in Table 1)

ственного каркаса, агрегаты уменьшают эффективное сечение русла потока и создают дополнительное торможение при смещении под нагрузкой слоев жидкости [1]. При использовании вышеуказанных композиций снижения вязкости исследуемой нефти не удалось достичь, что связано, вероятно, с наличием –ОН групп в молекулах полярных растворителей и добавок, обуславливающих более сильное структурирование дисперсионной среды с образованием водородных связей и уплотнением пространственной сетки и увеличением числа структурных единиц в системе. При течении таких систем деформация развитых перекрывающихся адсорбционно-сольватных слоев создает дополнительное сопротивление [7].

Снижение вязкости исследуемой нефти происходит в присутствии композиций № 2 и 4, содержащих наибольшее количество амино-, фосфорных и других функциональных групп в составе, которые способны эффективно взаимодействовать с полярными гетероатомами нефти, обнаруженными нами методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии и ИК-спектроскопии, что позволяет защитить дисперсные частицы нефти от слипания и образования агрегатов и способствует переходу от турбулентного течения нефти в потоке к ламинарному характеру течения. В данном случае происходят два процесса – сольватация агрегатов смолисто-асфальтеновых веществ и их диспергирование (разрушение агрегатов и образование более мелких), что приводит к снижению структурно-механической прочности структуры, повышению молекулярной подвижности агрегатов и некоторому снижению вязкости нефти. Применяемые амфифильные реагенты оказывают пептизирующее действие и блокируют плоскости сцепления частиц или агрегатов асфальтенов. Кроме того, понижение вязкости нефти обусловлено уменьшением вязкости дисперсионной среды из-за сольватирующего воздействия применяемых растворителей (неполярного ароматического растворителя толуола и смеси бензиновых фракций из нефрас С2).

На рис. 2, b приведены реологические кривые течения образцов тяжелой нефти, модифицированных исследуемыми композициями. Экспериментально установлено, что для исследуемых систем получены типичные реологические кривые течения, которые представляют собой прямые линии, проходящие через начало координат, т. е. они являются ньютоновскими высоковязкими жидкообразными системами. В связи с отсутствием на зависимостях условных пределов текучести в упругопластических областях, можно сделать вывод о том, что в измеряемом диапазоне деформации полностью обратимы, поэтому вязкость η может быть рассмотрена как кажущаяся вязкость, при которой не наблюдается заметного различия между реологическими характеристиками и кажущейся реологической кривой.

Математическая оценка зависимостей, приведенных на рис. 2, b, проведена с использованием программы Microsoft Origin методом наименьших квадратов, результаты определения коэффициентов уравнения регрессии представлены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2. Результаты определения вязкости тяжелой нефти в присутствии исследуемых композиций и оценка их реологических кривых течения по методу наименьших квадратов

Т а б л и ц а 2. Results of determining the viscosity of heavy oil in the presence of the studied compositions and estimation of their rheological flow curves using the least square method

Образец (нефть + композиция) Sample (oil + composition)	η_{sp} , мПа·с	ν_{sp} , сСт (мм ² /с)	τ_{pp} , Па	$J_{эф}$	Уравнения линейной регрессии $y = A + Bx$ (при $R = 1$, $N = 20$ и $p < 0,0001$) Linear regression equations $y = A + Bx$ (with $R = 1$, $N = 20$ and $p < 0,0001$)		
					A	B	SD
Нефть	847,27	888,12	254,1	–	$-0,22 \pm 0,04$	$1,18 \pm 2,91 \cdot 10^{-4}$	0,10
Нефть + № 1	890,66	933,61	266,9	0,95	$-0,21 \pm 0,04$	$1,12 \pm 2,39 \cdot 10^{-4}$	0,09
Нефть + № 2	787,70	825,68	234,5	1,08	$-0,96 \pm 0,20$	$1,28 \pm 0,001$	0,47
Нефть + № 3	896,02	939,22	270,3	0,95	$0,30 \pm 0,18$	$1,11 \pm 0,001$	0,42
Нефть + № 4	740,17	775,86	220,4	1,14	$0,04 \pm 0,20$	$1,36 \pm 0,002$	0,46
Нефть + № 5	889,13	932,00	266,2	0,95	$-0,14 \pm 0,09$	$1,13 \pm 5,48 \cdot 10^{-4}$	0,20
Нефть + № 6	878,27	920,62	264,9	0,96	$0,63 \pm 0,21$	$1,13 \pm 0,001$	0,47

Как видно из данных табл. 2, между коэффициентами A и B существует корреляционная зависимость, коэффициент корреляции равен 1, поэтому между y и x подтверждается линейная связь и достоверность полученных результатов исследования.

Результаты, приведенные на рис. 2 и в табл. 2 указывают на то, что композиции № 2 и 4 оказывают наибольшие изменения на вязкостные свойства нефти (динамическую и кинематическую вязкость). Этот факт подтверждается и минимальными значениями предельного динамического напряжения сдвига (τ_{pp}) при скорости 300 с⁻¹, которые снижаются на 19,6 и 33,7 Па соответственно. Индекс эффективности добавок ($J_{эф}$) показывает, во сколько раз динамическая вязкость нефти с исследуемыми реагентами отличается от динамической вязкости исходной нефти. Чем больше величина индекса эффективности, тем выше способность изучаемой композиции улучшать реологические свойства нефти. Индекс эффективности и степень снижения вязкости нефти при введении исследуемых композиций № 2 и 4 максимальна и составляет 7,0 и 12,6 % соответственно.

Заключение. В данной работе проведено исследование состава, структуры и физико-химических свойств тяжелой нефти битуминозного типа. Установлено влияние на ее вязкостные свойства разработанных композиций на основе амфифильных реагентов и органических растворителей. Свойства исследуемых образцов тяжелой нефти оценивались такими параметрами, как динамическая и кинематическая вязкость, предельное напряжение сдвига, индекс эффективности исследуемых добавок. Полученные реологические кривые течения показали, что исследуемые нефтяные образцы, модифицированные разработанными композициями, являются ньютоновскими высоковязкими жидкообразными системами при 20 °С. В результате для снижения вязкости тяжелой нефти рекомендуется применять композиции, в состав которых входят амфифильные реагенты, содержащие одновременно большое количество амино- и фосфатных групп, растворенные в неполярном ароматическом растворителе (толуоле) или органической смеси (бензине каталитического риформинга), которые позволили на 7,0 и 12,6 % согласно индексу их эффективности улучшить качество и вязкостные свойства исследуемой нефти.

Список использованных источников

1. Фукс, Г. И. Вязкость и пластичность нефтепродуктов / Г. И. Фукс. – М.; Ижевск, 2003. – 327 с.
2. Souas, F. A review on the rheology of heavy crude oil for pipeline transportation / F. Souas, A. Safri, A. Benmounah // Petroleum Research. – 2021. – Vol. 6, N 2. – P. 116–136. <https://doi.org/10.1016/j.ptlrs.2020.11.001>
3. Дияров, И. Н. Композиционные неионогенные ПАВ для комплексной интенсификации процессов добычи, подготовки и транспортировки высоковязких нефтей / И. Н. Дияров, Н. Ю. Башкирцева // Вестн. Казанского технолог. ун-та. – 2010. – № 4. – С. 141–157.
4. Потенциал высоковязкой нефти Ашальчинского месторождения как сырья для нефтепереработки / С. М. Петров [и др.] // Вестн. Казанского технолог. ун-та. – 2013. – Т. 16, № 18. – С. 261–265.
5. Физико-химические основы улучшения реологических свойств нефти месторождений Южный Кум / М. Р. Усманова [и др.] // Докл. Акад. наук Респ. Таджикистан. – 2007. – Т. 50, № 4. – С. 349–353.

6. Shadi, W. H. Heavy crude oil viscosity reduction and rheology for pipeline transportation / W. H. Shadi, T. G. Mamdouh, N. Esmail // *Fuel*. – 2010. – Vol. 89, N 5. – P. 1095–1100. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.12.021>
7. Петрухина, Н. Н. Регулирование превращений компонентов высоковязких нефтей при их подготовке к транспорту и переработке: дис. ... канд. техн. наук / Н. Н. Петрухина. – М., 2014. – 205 л.
8. Application of surfactant in oilfield development / Shizhang Cui [et al.] // *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*. – 2020. – Vol. 565. – Art. 012044. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/565/1/012044>
9. Исследование реологических свойств высоковязких и высокопарафинистых нефтей месторождений Самарской области / П. В. Рошин [и др.] // *Нефтегазовая геология. Теория и практика*. – 2013. – Т. 8, № 1 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.ngtp.ru/rub/9/12_2013.pdf. – Дата доступа: 25.06.2023.
10. Иванова, Ю. В. Химия нефти / Ю. В. Иванова, Р. И. Кузьмина, И. В. Кожемякин. – Саратов, 2010. – Ч. 1. – 56 с.
11. Разработка технологии подбора депрессорно-реологических присадок для парафинистых нефтей на основе принципов межмолекулярных взаимодействий в нефтяных дисперсных системах / Е. А. Чернышева [и др.] // *Технология нефти и газа*. – 2010. – № 6. – С. 40–43.
12. Rheological properties and viscosity reduction of South China Sea crude oil / H. Sun [et al.] // *Journal of Energy Chemistry*. – 2018. – Vol. 27, N 4. – P. 1198–1207. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2017.07.023>
13. Studying the rheological properties and the influence of drag reduction on a waxy crude oil in pipeline flow / M. H. Hassanean [et al.] // *Egyptian J. Petroleum*. – 2016. – Vol. 25, N 1. – P. 39–44. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.02.013>
14. Фахретдинов, П. С. Новые регуляторы реологических свойств высокосмолистой нефти / П. С. Фахретдинов, Д. Н. Борисов, Г. В. Романов // *Нефтегазовое дело*. – 2007. – № 2 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://ogbus.ru/files/ogbus/authors/Fahretdinov/Fahretdinov_1.pdf. – Дата доступа: 26.06.2023.
15. Опанасенко, О. Н. Флокуляция и седиментация нефтяных дисперсных систем в присутствии добавок, содержащих амино- и фосфатные группы / О. Н. Опанасенко, Н. В. Яковец, Н. П. Крутько // *Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук*. – 2017. – № 1. – С. 99–108.

References

1. Fuks G. I. *Viscosity and plasticity of petroleum products*. Moscow, Izhevsk, 2003. 327 p. (in Russian).
2. Souas F., Safri A., Benmounah A. A review on the rheology of heavy crude oil for pipeline transportation. *Petroleum Research*, 2021, vol. 6, no. 2, pp. 116–136. <https://doi.org/10.1016/j.ptlrs.2020.11.001>
3. Diyarov I. N., Bashkirtseva N. Yu. Composite nonionic surfactants for the complex intensification of the processes of production, preparation and transportation of high-viscosity oils. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University], 2010, no. 4, pp. 141–157 (in Russian).
4. Petrov S. M., Khalikova D. A., Abdel'salam Ya. I., Zakieva R. R., Kayukova G. P., Bashkirtseva N. Yu. Potential of high-viscosity oil of the Ashalchinskoye field as a raw material for oil refining. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University], 2013, vol. 16, no. 18, pp. 261–265 (in Russian).
5. Usmanova M. R., Karimov M. B., Kukaniev M. A., Usmanov R. Physical and chemical bases improvement rheological properties of oil of deposits Southern-Kum. *Doklady akademii nauk Respubliki Tadjikistan = Reports of the Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan*, 2007, vol. 50, no. 4, pp. 349–353 (in Russian).
6. Shadi W. H., Mamdouh T. G., Esmail N. Heavy crude oil viscosity reduction and rheology for pipeline transportation. *Fuel*, 2010, vol. 89, no. 5, pp. 1095–1100. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.12.021>
7. Petrukhina N. N. *Regulation of transformations of components of high-viscosity oils during their preparation for transport and processing*. Moscow, 2014. 205 p. (in Russian).
8. Shizhang Cui, Pengzhen Wang, Zhiwei Zheng, Xu Zhang. Application of surfactant in oilfield development. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2020, vol. 565, art. 012044. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/565/1/012044>
9. Roshchin P. V., Petukhov A. V., Vasquez Cardenas L. C., Nazarov A. D., Khromykh L. N. Fields of Samara region – study of rheological properties of high-viscosity and waxy oil. *Neftegazovaya geologiya. Teoriya i praktika = Oil and gas geology. Theory and practice*, 2013. vol. 8, no. 1. Available at: https://www.ngtp.ru/rub/9/12_2013.pdf (accessed 25.06.2023) (in Russian).
10. Ivanova Yu. V., Kuz'mina R. I., Kozhemyakin I. V. *Petroleum Chemistry*. Part 1. Saratov, 2010. 56 p. (in Russian).
11. Chernysheva E. A., Kozhevnikova Yu. V., Smirnova L. A., Terentev V. E. The development of a technology for selection of depressor and rheological additives for waxy crudes on the basis of intermolecular interactions in oil dispersed systems principles. *Tekhnologiya nefiti i gaza = Oil and gas technology*, 2010, no. 6, pp. 40–43 (in Russian).
12. Sun H., Lei X., Shen B., Zhang H., Liu J., Li G., Wu D. Rheological properties and viscosity reduction of South China Sea crude oil. *Journal of Energy Chemistry*, 2018, vol. 27, no. 4, pp. 1198–1207. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2017.07.023>
13. Hassanean M. H., Awad M. E., Marwan H., Bhran A. A., Kaoud M. Studying the rheological properties and the influence of drag reduction on a waxy crude oil in pipeline flow. *Egyptian Journal of Petroleum*, 2016, vol. 25, no. 1, pp. 39–44. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.02.013>
14. Fakhretdinov P. S., Borisov D. N., Romanov G. V. New regulators of rheological properties of highly resinous oils. *Neftegazovoe delo = Oil and gas business*, 2007, no. 2. Available at: http://ogbus.ru/files/ogbus/authors/Fahretdinov/Fahretdinov_1.pdf (accessed 26.06.2023) (in Russian).
15. Opanasenko O. N., Yakavets N. V., Krut'ko N. P. Flocculation and sedimentation of oil dispersive systems over the additives containing phosphate and amine groups. *Vestsi Natsyonal'най akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh hnavuk = Proceedings of the National Academy of Science of Belarus. Chemical series*, 2017, no. 1, pp. 99–108 (in Russian).

Информация об авторах

Яковец Наталья Вячеславовна – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: yakovetsnatalya@gmail.com.

Крутько Николай Павлович – академик, д-р хим. наук, профессор, заведующий отделом. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: krutko@igic.bas-net.by.

Лукиша Ольга Валерьевна – канд. хим. наук, заведующий лабораторией. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: olga.l-75@mail.ru.

Шкадрецова Валентина Георгиевна – ст. науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: shvg@igic.bas-net.by.

Information about authors

Yakovets Natallia V. – Ph. D. (Chemistry), Senior 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: yakovetsnatalya@gmail.com.

Krut'ko Nikolay P. – Academician, D. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Department. 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: krutko@igic.bas-net.by.

Luksha Olga V. – Ph. D. (Chemistry), 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: olga.l-75@mail.ru.

Shkadretsova Valentina G. – Senior 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: shvg@igic.bas-net.by.

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

УДК 546.03.05+535-15
<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-4-305-310>

Поступило в редакцию 19.02.2024
Received 19.02.2024

Н. Н. Костюк¹, Т. А. Дик¹, академик А. Р. Цыганов²

¹Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь

²Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь

ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ФЕНИЛСОДЕРЖАЩИХ β-ДИКЕТОНАТОВ ВАНАДИЯ(III)

Аннотация. Получены методом электрохимического синтеза трис-дibenзоилметанат ($[V(dbm)_3]$) и трис-бензоил-ацетонат ванадия ($[V(bac)_3]$). Состав хелатов установлен на основании элементного анализа и ИК-спектральных данных. Показано, что в результате электролиза произошло формирование квазиароматического металлоцикла – основного структурного элемента хелата. При этом батохромный сдвиг полос поглощения карбонильных групп составил более 100 см^{-1} . Подавляющее количество полос поглощения в ИК-спектрах обоих соединений носят смешанный характер. Для ($[V(dbm)_3]$) характеристичность полос поглощения не превышает 13,5 %, а для $[V(bac)_3]$ – 10,3 %. Периферийные группы лигандов (фенил и метил) не подверглись трансформации под воздействием электрического тока.

Ключевые слова: трис-дibenзоилметанат ванадия, трис-бензоилацетонат ванадия, хелат, ИК-спектр, полоса поглощения

Для цитирования. Костюк, Н. Н. Особенности спектральных характеристик фенилсодержащих β-дикетонатов ванадия(III) / Н. Н. Костюк, Т. А. Дик, А. Р. Цыганов // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2024. – Т. 68, № 4. – С. 305–310. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-4-305-310>

Nikolai N. Kostyuk¹, Tatiana A. Dick¹, Academician Aliaksandr R. Tsyhanau²

¹Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus

²Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus

FEATURES OF SPECTRAL CHARACTERISTICS OF PHENYL-CONTAINING VANADIUM(III) β-DIKETONATES

Abstract. Tris-dibenzoilmethanate ($[V(dbm)_3]$) and tris-benzoylacetate vanadium ($[V(bac)_3]$) were obtained by electrochemical synthesis. The composition of chelates was determined using elemental analysis and IR spectral data. It was shown that the formation of a quasi-aromatic metallocycle, the main structural element of chelate, occurred as a result of electrolysis. At the same time, the bathochromic shift of absorption bands of carbonyl groups was more than 100 cm^{-1} . The overwhelming majority of absorption bands in the IR spectra of both compounds had mixed nature. For ($[V(dbm)_3]$) the characteristic of absorption bands did not exceed 13.5 %, and for $[V(bac)_3]$ – 10.3 %. The peripheral groups of ligands (phenyl and methyl) did not undergo transformation when influenced by electric current.

Keywords: vanadium tris-dibenzoilmethanate, vanadium tris-benzoyl acetate, chelate, IR spectrum, absorption band

For citation. Kostyuk N. N., Dick T. A., Tsyhanau A. R. Features of spectral characteristics of phenyl-containing vanadium(III) β-diketones. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2024, vol. 68, no. 4, pp. 305–310 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-4-305-310>

Введение. В настоящее время до 87 % ванадия используется в металлургии для легирования стали, чугуна и сплавов цветных металлов [1]. Однако параллельно с использованием ванадия как легирующей добавки развиваются и другие направления его применения. В области катализа соединения ванадия способны в заметной степени ускорять процессы химического взаимодействия и повышать выход целевых продуктов. Так, при получении серной кислоты путем окисления сернистого ангидрида до серного ангидрида пентаоксид ванадия V_2O_5 и соли ванадиевых кислот стали заменителями платиновых катализаторов [1]. Востребованы также ванадиевые катализаторы в производстве уксусной кислоты и крекинге нефти. Непосредственно β-дикетонаты ванадия используются при полимеризации пропилена при низких температурах (до $-65\text{ }^\circ\text{C}$) [2]. С их помощью проводят также сополимеризацию этилена с пропиленом.

Помимо непосредственного применения β -дикетонатов ванадия в качестве катализаторов их используют при проведении CVD-процессов (разложение из газовой фазы) для получения различных видов ванадийсодержащих пленок, покрытий и функциональных материалов с заданной микроструктурой [3]. Среди прочих соединений ванадия особое место занимает его двуокись VO_2 , которая при определенных условиях может обладать сверхпроводимостью при температурах, близких к температуре окружающей среды (68°C) [3]. С научной и технической точек зрения интерес представляет также пентаоксид диванадия (V_2O_5), который может быть использован для формирования самособирающихся полых микросфер в производстве литий-ионных батарей [4]. Применение изделий, полученных с помощью CVD-процессов, в экспериментальной научной деятельности и особенно в промышленном производстве позволяет за счет использования тонких пленок и покрытий значительно экономить расход металла.

Таким образом, все более возрастающую роль в производстве ванадийсодержащей продукции играют β -дикетонаты ванадия, составляющие основу высокоэффективных прекурсоров CVD-процессов и катализаторов в промышленной органической химии.

Для получения β -дикетонатов ванадия преимущественно используются реакции, основанные на методе обмена лигандов [3]. Обычно для удаления примесей из состава целевого продукта после его получения проводят доочистку путем сублимации. Для того чтобы избежать дополнительных манипуляций и упростить процесс получения β -дикетонатов ванадия, в настоящей работе использовали электрохимический метод их получения. Однако при применении электрохимического метода возникает опасность трансформации исходного β -дикетона под воздействием электрического тока [5]. В связи с этим необходимо тщательно вести контроль получаемого продукта на его соответствие исходному лиганду. Одним из наиболее эффективных методов контроля состава β -дикетонатов переходных металлов является ИК-спектроскопия [6–10]. Метод ИК-спектроскопии позволяет получать детальную информацию как о наличии квазиароматического металлоцикла, представляющего собой главный структурный узел формируемого хелата, так и о состоянии периферийных групп в составе лиганда.

Целью настоящей работы является электрохимическое получение фенилсодержащих β -дикетонатов ванадия(III) и их детальное исследование методом ИК-спектроскопии.

Материалы и методы исследования. Подготовка и очистка исходных реагентов дибензоилметана (1,3-дифенил-1,3-пропандион, Hdbm), бензоилацетона (1-фенил-1,3-бутандион, Hbac), оба ч. д. а., осуществлялась стандартным методом перекристаллизации из органических растворителей (спирты, ацетонитрил). Этанол (ректификат в. о.) абсолютировался с помощью металлического кальция с последующей перегонкой. Ацетонитрил марки для хроматографии дополнительно перегоняли над осушителями.

Электролиз проводили в бездиафрагменном электролизере при постоянном токе от стабилизированного источника питания в инертной атмосфере (аргон) в гальваностатическом режиме. В качестве электролита использовали раствор $0,1\text{M}$ бромиды тетраэтиламония и 1M β -дикетона в ацетонитриле. Анодом служила пластина из ванадия, катодом – из никеля. Температура электролита поддерживалась равной $40 \pm 0,5^\circ\text{C}$ с помощью термостата U-15. Полученные β -дикетонаты ванадия после упаривания на роторном испарителе реакционной смеси экстрагировали бензолом или смесью 1 : 1 бензола и дихлорметана и повторно перекристаллизовывали из дихлорметана.

ИК-спектры в интервале частот $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ регистрировали на спектрофотометре Specord IR-75. Образцы готовили в виде таблеток с бромидом калия и суспензий в вазелиновом масле. Содержание ванадия в полученных соединениях определяли гравиметрическим методом, анализ на углерод и водород осуществляли по методу Прегля. Данные элементного анализа подтвердили состав полученных хелатов: $[\text{V}(\text{dbm})_3]$ и $[\text{V}(\text{bac})_3]$.

Результаты и их обсуждение. В таблице представлены значения колебательных частот ИК-спектров трис-бензоилацетоната и трис-дибензоилметаната ванадия. Отнесение наблюдаемых полос поглощения проводилось на основании данных, представленных в расчетных статьях по ИК-спектроскопическому исследованию β -дикетонатов $\text{Cr}(\text{III})$ и $\text{Cu}(\text{II})$ [6–10]. Учитывался тот факт, что кинематические параметры не оказывают заметного влияния на изменения частот

Значения колебательных частот ИК-спектров фенилсодержащих β-дикетонатов ванадия(III) и их отнесение
Values of vibrational frequencies of IR spectra of phenyl-containing vanadium(III) β-diketonates
and their assignment

V(вас) ₃	Отнесение Attribution	V(дбм) ₃	Отнесение Attribution
3090 о. сл.	$\nu(\text{CH}\gamma) + \nu(\text{CH})_{\text{ph}}$	3085 пл.	$\nu(\text{CH}\gamma) + \nu(\text{CH})_{\text{ph}}$
3060 сл.	$\nu(\text{CH}\gamma) + \nu(\text{CH})_{\text{ph}}$	3060 сл.	$\nu(\text{CH}\gamma) + \nu(\text{CH})_{\text{ph}}$
3035 о. сл.	$\nu(\text{CH}\gamma) + \nu(\text{CH})_{\text{ph}}$	3030 пл.	$\nu(\text{CH}\gamma) + \nu(\text{CH})_{\text{ph}}$
2985 о. сл.	$\nu(\text{CH})_{\text{CH}_3}$		
2930 о. сл.	$\nu(\text{CH})_{\text{CH}_3}$		
1680 о. сл.	$\nu(\text{CC})_{\text{ph}} + \delta(\text{CCH})_{\text{ph}}$	1620 о. сл.	$\nu(\text{CC})_{\text{ph}} + \delta(\text{CCH})_{\text{ph}}$
		1595 пл.	$\nu(\text{CC})_{\text{ch}} + \nu(\text{CO}) + \delta(\text{CH}\gamma) + \delta(\text{CCH})_{\text{ph}}$
1580 ср.	$\nu(\text{CC})_{\text{ch}} + \nu(\text{CO}) + \nu(\text{CC})_{\text{ph}} + \delta(\text{CH}_3) + \delta(\text{CCH})_{\text{ph}}$	1587 с.	$\nu(\text{CC})_{\text{ch}} + \nu(\text{CO}) + \nu(\text{CC})_{\text{ph}} + \delta(\text{CCH})_{\text{ph}}$
1553 пл.	$\nu(\text{CC})_{\text{ch}} + \nu(\text{CO}) + \delta(\text{CH}_3)$	1533 о. с.	$\nu(\text{CC})_{\text{ch}} + \delta_{\text{ph}}$
1520 о. с.	$\nu(\text{CC})_{\text{ch}} + \nu(\text{CO}) + \delta(\text{CC}_6\text{H}_5) + \delta_{\text{ph}}$	1518 о. с.	$\nu(\text{CC})_{\text{ch}} + \nu(\text{CO}) + \delta(\text{CC}_6\text{H}_5) + \delta_{\text{ph}}$
1505 пл.	$\delta(\text{CCH})_{\text{ph}}$	1505 пл.	$\delta(\text{CCH})_{\text{ph}}$
1490 сл.	$\nu(\text{CC})_{\text{ph}} + \delta(\text{HCH})_{\text{CH}_3}$	1480 с.	$\nu(\text{CC})_{\text{ph}}$
1450 сл.	$\nu(\text{CC})_{\text{ph}} + \delta(\text{HCH})_{\text{CH}_3} + \delta_{\text{ch}}$	1450 сл.	$\nu(\text{CC})_{\text{ph}} + \delta_{\text{ch}}$
1425 пл.	$\nu(\text{CC})_{\text{ph}} + \delta(\text{CH}\gamma) + \delta_{\text{ch}}$	1438 сл.	$\nu(\text{CC})_{\text{ph}} + \delta_{\text{ch}}$
1370 с.	$\nu(\text{CO}) + \delta(\text{CH}\gamma) + \delta_{\text{ch}}$	1373 о. с.	$\nu(\text{CO}) + \delta(\text{CH}\gamma) + \delta_{\text{ch}}$
1310 сл.	$\nu(\text{CC})_{\text{ch}} + \nu(\text{CC})_{\text{ph}}$	1315 ср.	$\nu(\text{CC})_{\text{ch}} + \nu(\text{CC})_{\text{ph}}$
1293 ср.	$\nu(\text{CC})_{\text{ch}} + \nu(\text{CC})_{\text{ph}} + \delta_{\text{ch}}$	1300 пл.	$\nu(\text{CC})_{\text{ch}} + \nu(\text{CC})_{\text{ph}} + \delta_{\text{ph}}$
1210 сл.	$\nu(\text{CC})_{\text{ph}}$	1228 ср.	$\nu(\text{CC})_{\text{ph}}$
1187 сл.	$\nu(\text{CC})_{\text{ch}} + \nu(\text{CO}) + \delta(\text{CH}\gamma) + \delta(\text{CCH})_{\text{ph}}$	1175 сл.	$\nu(\text{CC})_{\text{ch}} + \delta(\text{CCH})_{\text{ph}}$
1160 о. сл.	$\nu(\text{CC})_{\text{ch}} + \delta(\text{CCH})_{\text{ph}}$	1160 сл.	$\nu(\text{CC})_{\text{ch}} + \delta(\text{CCH})_{\text{ph}}$
1108 сл.	$\nu(\text{CC})_{\text{ch}} + \nu(\text{CO}) + \delta(\text{CH}\gamma)$	1126 сл.	$\nu(\text{CC})_{\text{ch}} + \nu(\text{CO}) + \delta(\text{CH}\gamma)$
		1098 о. сл.	$\nu(\text{CC})_{\text{ch}} + \nu(\text{CO}) + \delta(\text{CCH}\gamma)$
1075 сл.	$\nu(\text{CC})_{\text{ph}} + \delta_{\text{ph}} + \delta_{\text{ch}}$	1070 ср.	$\nu(\text{CC})_{\text{ph}} + \delta_{\text{ph}} + \delta_{\text{ch}}$
1028 сл.	$\nu(\text{CC})_{\text{ch}} + \nu(\text{CC})_{\text{ph}} + \delta(\text{CH}_3)$	1027 ср.	$\nu(\text{CC})_{\text{ph}} + \delta_{\text{ph}} + \delta(\text{CH}\gamma)$
1002 с.	$\nu(\text{CC})_{\text{ph}} + \delta_{\text{ph}} + \delta_{\text{ch}}$	1001 сл.	$\nu(\text{CC})_{\text{ph}} + \delta_{\text{ph}} + \delta_{\text{ch}}$
965 сл.	$\nu(\text{CC})_{\text{ch}} + \delta_{\text{ch}}$	975 о. сл.	$\delta_{\text{ph}} + \delta_{\text{ch}}$
		943 сл.	$\nu(\text{CO}) + \nu(\text{CC})_{\text{ch}} + \nu(\text{CC})_{\text{ph}} + \delta_{\text{ph}} + \delta_{\text{ch}}$
		930 пл.	$\nu(\text{CC})_{\text{ch}} + \nu(\text{CC})_{\text{ph}} + \delta_{\text{ph}} + \delta_{\text{ch}}$
853 сл.	$\nu(\text{CC})_{\text{ch}} + \nu(\text{CC})_{\text{ph}} + \delta_{\text{ch}}$	835 о. сл.	$\nu(\text{CC})_{\text{ch}} + \nu(\text{CC})_{\text{ph}} + \delta_{\text{ch}} + \delta_{\text{ph}}$
806 о. сл.	δ_{ch} (внеплоскостные)	814 о. сл.	δ_{ch} (внеплоскостные)
778 пл.	$\nu(\text{CC})_{\text{ch}} + \delta_{\text{ph}} + \nu(\text{CC})_{\text{ph}} + \delta_{\text{ch}} + \delta(\text{CC}_6\text{H}_5)$	789 сл.	$\nu(\text{CC})_{\text{ch}} + \delta_{\text{ph}} + \nu(\text{CC})_{\text{ph}} + \delta_{\text{ch}} + \delta(\text{CC}_6\text{H}_5)$
		760 ср.	$\delta(\text{CH}\gamma)$ (внеплоскостные)
720 с.	$\nu(\text{VO}) + \delta_{\text{ch}} + \delta_{\text{ph}}$	725 ср.	$\nu(\text{VO}) + \delta_{\text{ch}}$ (внеплоскостные)
700 пл.	$\nu(\text{VO}) + \delta_{\text{ch}} + \delta_{\text{ph}}$		
687 с.	$\nu(\text{VO}) + \delta_{\text{ch}}$	692 с.	$\nu(\text{VO}) + \delta_{\text{ph}}$
622 о. сл.	$\nu(\text{VO}) + \delta_{\text{ch}}$	630 сл.	$\delta(\text{CCC})$
610 о. сл.	$\nu(\text{VO}) + \delta_{\text{ch}}$		
595 о. сл.	$\nu(\text{VO}) + \delta_{\text{ch}}$	585 о. сл.	$\nu(\text{VO}) + \delta_{\text{ph}}$
570 сл. ш.	$\nu(\text{VO}) + \delta_{\text{ch}}$	558 ср.	$\nu(\text{VO}) + \delta_{\text{ph}}$
		547 сл.	$\nu(\text{VO}) + \delta_{\text{ph}}$
465 сл.	$\nu(\text{VO}) + \delta_{\text{ch}}$	465 сл.	$\nu(\text{VO}) + \delta_{\text{ph}}$
440 сл.	$\nu(\text{VO}) + \delta_{\text{ch}}$	450 сл.	$\nu(\text{VO}) + \delta_{\text{ch}}$
405 о. сл.	$\nu(\text{VO}) + \delta_{\text{ch}}$	407 о. сл.	$\nu(\text{VO}) + \delta(\text{OVO}) + \delta_{\text{ph}}$

Пр и м е ч а н и я: с. – сильная, ср. – средняя, сл. – слабая, о. с. – очень сильная, о. сл. – очень слабая, сл. ш. – слабая широкая, пл. – плечо, ch – хелат, ph – фенил, ν – валентные колебания, δ – деформационные колебания.

Notes: с. – strong, ср. – average, сл. – weak, о. с. – very strong, о. сл. – very weak, сл. ш. – weak wide, пл. – shoulder, ch – chelate, ph – phenyl, ν – stretching vibrations, δ – deformation vibrations.

валентных колебаний квазиароматического металлоцикла [10]. Поэтому является корректным использование расчетных статей [6–10] для интерпретации ИК-спектров фенилсодержащих β -дикетонатов V(III).

В области частот 3090–3030 см^{-1} наблюдаются полосы валентных колебаний СН как протона в Υ -положении, так и протонов фенила. Для трис-бензоилацетоната ванадия(III) наблюдаются валентные полосы поглощения СН-метильных групп. Они отражают явное различие в составе используемых β -дикетонов: CH_3 – группа имеется в составе только бензоилацетона.

В области 1600–1505 см^{-1} для обоих соединений наблюдаются наборы полос поглощения от 4 до 5 единиц. В ИК-спектре трис-бензоилацетоната ванадия(III) полосы поглощения 1580, 1553 (пл.) и 1520 см^{-1} (последняя имеет очень сильную интенсивность) принадлежат преимущественно валентным колебаниям $\nu(\text{CO})$ и $\nu(\text{CC})$ квазиароматического металлоцикла. Вместе с тем в состав полос с максимумами 1580 и 1553 см^{-1} заметный вклад вносят деформационные колебания метильной группы $\delta(\text{CH}_3)$, а для полосы с максимумом 1580 см^{-1} свой вклад вносят деформации фенильного ядра $\delta(\text{CCH})$.

Для трис-добензоилметаната ванадия(III) в интервале частот 1600–1505 см^{-1} наблюдаются три полосы поглощения с интенсивностью сильная и очень сильная с максимумами 1595 (пл.), 1587 и 1518 см^{-1} , которые носят составной характер. Основной вклад в интенсивность вносят валентные колебания $\nu(\text{CO})$ и $\nu(\text{CC})$ квазиароматического металлоцикла. При этом для полос поглощения с максимумами 1595 и 1587 см^{-1} дополнительный вклад вносят деформационные колебания фенила $\delta(\text{CCH})$, деформационные колебания протона в Υ -положении $\delta(\text{CH})_\gamma$ и валентные колебания $\nu(\text{CC})$ фенила.

Наличие в интервале частот 1600–1500 см^{-1} полос поглощения с высокой интенсивностью характерно для проявления валентных колебаний $\nu(\text{CO})$ и $\nu(\text{CC})$ квазиароматического металлоцикла [6–9]. Так, суммарный вклад валентных колебаний $\nu(\text{CO})$ и $\nu(\text{CC})$ в ИК-спектре бензоилацетоната ванадия(III) в интенсивность полосы поглощения с максимумом 1580 см^{-1} в соответствии с данными работы [6] может составлять от 51 до 62 %. Для полосы поглощения с максимумом 1520 см^{-1} вклад $\nu(\text{CO})$ и $\nu(\text{CC})$ в интенсивность полосы – от 34 до 66 %. Для добензоилметаната ванадия(III) вклад в интенсивность полосы поглощения с максимумом 1587 см^{-1} валентных колебаний $\nu(\text{CO})$ и $\nu(\text{CC})$ не менее 62 %, а для полосы поглощения с максимумом 1518 см^{-1} не менее 66 %. Для этого же хелата в более низкочастотной области для полос поглощения с максимумами 1126 и 943 см^{-1} вклад валентных колебаний $\nu(\text{CO})$ и $\nu(\text{CC})$ остается заметным и составляет 38 и 54 % соответственно. Вместе с тем интенсивность полос при этом заметно снижается.

Полосы поглощения с максимумами 1680 и 1620 см^{-1} очень слабой интенсивности относятся к валентным колебаниям $\nu(\text{CC})$ и деформационным колебаниям $\delta(\text{CCH})$ фенила. Частотное различие в положении полос в 60 см^{-1} обусловлено разницей в составе лигандов: для бензоилацетона одна фенильная группа в его составе замещена метильной. Для обоих рассматриваемых соединений полосы поглощения с максимумами 1520 и 1518 см^{-1} принадлежат только валентным колебаниям квазиароматического металлоцикла $\nu(\text{CO})$ и $\nu(\text{CC})$. В ИК-спектрах также присутствуют полосы поглощения с максимумами 1370 (сильная) и 1373 см^{-1} (очень сильная), в которые помимо деформационных колебаний квазиароматического металлоцикла и деформационных колебаний протона в Υ -положении заметный вклад вносят валентные колебания $\nu(\text{CO})$ хелата.

Представленная спектральная картина констатирует тот факт, что полосы валентных колебаний квазиароматического металлоцикла $\nu(\text{CO})$ и $\nu(\text{CC})$ проявляются в области частот ниже 1600 см^{-1} . Такое поведение свидетельствует о наличии ярко выраженного батохромного сдвига частот валентных колебаний $\nu(\text{CO})$ исходных лигандов (бензоилацетона и добензоилметана) за счет понижения кратности двойной СО-связи при переходе их в ацидоформу. Одновременно в этой же спектральной области практически синхронно проявляются полуторные валентные связи $\nu(\text{CC})$ квазиароматического металлоцикла. На этом основании можно сделать вывод об успешном образовании хелатов ванадия(III) с бензоилацетоном и добензоилметаном.

Вывод об образовании хелатов ванадия(III) с фенилсодержащими β -дикетонами коррелирует с наличием серии полос поглощения в интервале частот 725–400 см^{-1} . Подавляющее большин-

ство полос поглощения в данном интервале формируются за счет валентных колебаний $\nu(\text{VO})$. Частично в эти полосы вносят свой вклад деформационные колебания квазиароматического металлоцикла, что в большей степени более характерно для трис-бензоилацетоната ванадия. Для трис-дibenзоилметаната ванадия вклад в эти полосы вносят в большей степени деформации фенильных групп [6]. Исходя из природы формирования ИК-спектра следует полагать, что вклад в колебания описываемых полос поглощения должны вносить как деформационные колебания квазиароматического металлоцикла, так и фенильных групп. Разночтения в интерпретации этих полос связаны с различием в предлагаемых схемах, описывающих колебания в молекуле лиганда [6–9].

В интервале частот $3090\text{--}720\text{ см}^{-1}$ наблюдается ряд полос поглощения, которые формируются в том числе за счет валентных и деформационных колебаний связей в составе фенильных и метильных групп, а также деформационных колебаний протона в Υ -положении. При этом определенный вклад в эти полосы поглощения вносят валентные колебания как квазиароматического металлоцикла $\nu(\text{CO})$ и $\nu(\text{CC})$, так и фенильных групп $\nu(\text{CC})$. Вместе с тем для трис-дibenзоилметаната ванадия в ИК-спектре наблюдается серия полос поглощения с максимумами 1480 , 1450 и 1438 см^{-1} , которые имеют высокую степень характеристичности до 89, 84 и 87 % соответственно [7]. Полосы поглощения с максимумами 1210 и 1228 см^{-1} для обоих хелатов согласно расчетам также имеют высокую степень характеристичности – 83 % [7]. В целом можно констатировать высокую степень соответствия полученных нами экспериментальных спектральных данных с аналогичными, представленными в [6–9]. Это свидетельствует об отсутствии каких-либо трансформаций периферийных групп: фенила и метила.

Тем не менее, как видно из данных, приведенных в таблице, характеристичных частот в ИК-спектре наблюдается крайне мало: валентные колебания метильных групп $\nu(\text{CH})$ с частотами 2985 и 2930 см^{-1} (для трис-бензоилацетоната ванадия); полосы поглощения, проявляющиеся в виде плечей, с частотой 1505 см^{-1} , принадлежащие деформационным колебаниям фенильных групп $\delta(\text{CCH})$, и полосы поглощения с максимумами 1210 и 1228 см^{-1} , принадлежащие валентным колебаниям углеродных атомов фенильных групп $\nu(\text{CC})$, полосы поглощения с максимумами 806 и 814 см^{-1} , относящиеся к внеплоскостным деформационным колебаниям квазиароматического металлоцикла (для обоих соединений); полоса поглощения с максимумом 760 см^{-1} , принадлежащая внеплоскостным деформационным колебаниям протона в Υ -положении $\delta(\text{CH})_{\Upsilon}$ (для трис-дibenзоилметаната ванадия). Отнесение характеристичной полосы поглощения с максимумом 1630 см^{-1} к деформационным колебаниям углеродных атомов $\delta(\text{CCC})$ является условным, так как ни в одной цитируемой статье не приводится расчетное значение этой частоты, а данная интерпретация является ссылкой на более ранние литературные источники. Всего количество характеристичных полос для трис-бензоилацетоната ванадия не превышает 13,5 %, а для трис-дibenзоилметаната ванадия имеет значение не более 10,3 %.

Заключение. Таким образом, методом электрохимического синтеза получены трис-бензоилацетонат и трис-дibenзоилметанат ванадия. Синтезированные соединения были исследованы методами ИК-спектроскопии. Интерпретация наблюдаемых полос поглощения осуществлялась на основе расчетных литературных данных. При отнесении полос поглощения учитывался тот факт, что кинематические параметры не оказывают заметного влияния на изменения частот валентных колебаний квазиароматического металлоцикла. Показано, что в ИК-спектрах обоих хелатов в интервале частот $1600\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ присутствуют полосы валентных колебаний $\nu(\text{CO})$ и $\nu(\text{CC})$ квазиароматического металлоцикла. Это свидетельствует о формировании основного структурного ядра хелата. Наличие валентных и деформационных колебаний периферийных групп (фенил и метил) свидетельствует об отсутствии их трансформации в ходе электролиза. Подавляющее большинство полос поглощения, наблюдаемых в спектрах полученных соединений, носят смешанный характер. Для бензоилацетонатного комплекса ванадия(III) характеристичность полос поглощения не превышает 13,5 %, а для дibenзоилметанатного комплекса ванадия(III) – 10,3 %. В целом можно сделать вывод об успешном проведении электрохимического синтеза, в результате чего были получены целевые хелаты ванадия(III), а также констатировать соответствие их ИК-спектров данным, представленным в литературе.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Чапала, Ю. И. Ванадий: свойства и применение / Ю. И. Чапала. – М., 2018. – 28 с.
2. Vanadium-catalyzed ethylene-propylene copolymerization: the question of the metal oxidation state in ziegler-natta polymerization promoted by $(\beta\text{-diketonate})_3\text{V}$ / Y. Ma [et al.] // *Organometallics*. – 1999. – Vol. 18, N 15. – P. 2773–2781. <https://doi.org/10.1021/om9808763>
3. Летучесть и термическая устойчивость β -дикетонатных комплексов ванадила / И. П. Малкерова [и др.] // *Журн. неорганической химии*. – 2017. – Т. 62, № 6. – С. 838–841. <https://doi.org/10.7868/s0044457x17060137>
4. Self-assembled vanadium pentoxide (V_2O_5) hollow microspheres from nanorods and their application in lithium-ion batteries / An-Min Cao [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2005. – Vol. 44, N 28. – P. 4391–4395. <https://doi.org/10.1002/anie.200500946>
5. Костюк, Н. Н. Анодное окисление металлического гадолиния в присутствии теноилтрифторацетона / Н. Н. Костюк, Т. А. Дик, А. Г. Требников // *Журн. приклад. химии*. – 2006. – Т. 79, № 1. – С. 77–81.
6. Краденов, К. В. Анализ нормальных колебаний β -дикетонатов меди(II) / К. В. Краденов, Б. А. Колесов. – Новосибирск, 1986. – 41 с. – Деп. в ВИНТИ, № 8696-В86.
7. Краденов, К. В. Расчет распределения колебательной энергии по естественным координатам на примере β -дикетонатов меди (II) / К. В. Краденов, Б. А. Колесов. – Новосибирск, 1986. – 28 с. – Деп. в ВИНТИ, № 8695-В86.
8. Краденов, К. В. Влияние лигандных заместителей на колебания и силовую постоянную координационной связи в β -дикетонатах меди(II) / К. В. Краденов, Б. А. Колесов, И. К. Игуменов // *Коорд. химия*. – 1987. – Т. 13, № 9. – С. 1178–1187.
9. Расчет нормальных колебаний комплекса трис-ацетилацетоната хрома / С. Н. Слабженников [и др.] // *Коорд. химия*. – 2000. – Т. 26, № 2. – С. 102–111.
10. Дик, Т. А. Роль кинематических факторов в формировании СО-, СС-колебаний в β -дикетонатных металло-комплексах / Т. А. Дик, Н. Н. Костюк, Д. С. Умрейко // *Журн. приклад. спектроскопии*. – 1991. – Т. 54, № 5. – С. 736–739.

References

1. Chapala Yu. I. *Vanadium: properties and applications*. Moscow, 2018. 28 p. (in Russian).
2. Ma Yu., Reardon D., Gambarotta S., Yap G., Zahalka H., Lemay C. Vanadium-catalyzed ethylene-propylene copolymerization: the question of the metal oxidation state in ziegler-natta polymerization promoted by $(\beta\text{-diketonate})_3\text{V}$. *Organometallics*, 1999, vol. 18, no. 15, pp. 2773–2781. <https://doi.org/10.1021/om9808763>
3. Malkerova I. P., Makarevich A. M., Alikhanyan A. S., Kuz'mina N. P. Volatility and thermal stability of vanadyl β -diketonate complexes. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2017, vol. 62, no. 6, pp. 818–821. <https://doi.org/10.1134/s0036023617060134>
4. An-Min Cao, Jin-Song Hu, Han-Pu Liang, Li-Jun Wan. Self-assembled vanadium pentoxide (V_2O_5) hollow microspheres from nanorods and their application in lithium-ion batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, vol. 44, no. 28, pp. 4391–4395. <https://doi.org/10.1002/anie.200500946>
5. Kostyuk N. N., Dik T. A., Trebnikov A. G. Anodic oxidation of gadolinium metal in the presence of thenoyltrifluoroacetone. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2006, vol. 79, no. 1, pp. 74–78. <https://doi.org/10.1134/s1070427206010150>
6. Kradenov K. V., Kolesov B. A. *Analysis of normal vibrations of copper(II) β -diketonates, N 8696-V86*. Novosibirsk, 1986. 41 p. (in Russian).
7. Kradenov K. V., Kolesov B. A. *Calculation of the distribution of vibrational energy over natural coordinates using copper(II) β -diketonates as an example, N 8695-V86*. Novosibirsk, 1986. 28 p. (in Russian).
8. Kradenov K. V., Kolesov B. A., Igumenov I. K. Effect of ligand substituents on the vibrations and force constant of the coordination bond in copper(II) β -diketonates. *Koordinatsionnaya khimiya = Soviet Journal of Coordination Chemistry*, 1987, vol. 13, no. 9, pp. 1178–1187 (in Russian).
9. Slabzhennikov S. N., Denisenko T. A., Litvinova O. B., Vovna V. I. Calculation of normal vibrations of chromium tris-acetylacetonate complex. *Koordinatsionnaya khimiya = Russian Journal of Coordination Chemistry*, 2000, vol. 26, no. 2, pp. 102–111 (in Russian).
10. Dick T. A., Kostyuk N. N., Umreiko D. S. Role of kinematic factors in the manifestation of CO and CC vibrations in β -diketonate metal complexes. *Journal of Applied Spectroscopy*, 1991, vol. 54, pp. 432–435. <https://doi.org/10.1007/bf00660017>

Информация об авторах

Костюк Николай Николаевич – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник. Белорусский государственный университет (пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: nnkostyuk@bsu.by.

Дик Татьяна Алексеевна – д-р физ.-мат. наук, вед. специалист. Белорусский государственный университет (пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: dick@bsu.by.

Цыганов Александр Риммович – академик, д-р с.-х. наук, канд. хим. наук, профессор. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: tziganov@belstu.by.

Information about the authors

Kostyuk Nikolai N. – Ph. D. (Chemistry), Leading Researcher. Belarusian State University (4, Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nnkostyuk@bsu.by.

Dick Tatiana A. – D. Sc. (Physics and Mathematics), Leading Specialist. Belarusian State University (4, Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dick@bsu.by.

Tsyhanau Aliksandr R. – Academician, D. Sc. (Agrarian), Ph. D. (Chemistry), Professor. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tziganov@belstu.by.

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

УДК 666.321+546.05
<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-4-311-316>

Поступило в редакцию 19.03.2024
Received 19.03.2024

А. Ю. Сидоренко¹, Й. Ю. Якубов², академик В. Е. Агабеков¹,
Б. Д. Маматкодиров², Т. В. Свиридова³, А. Б. Ибрагимов²

¹Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси,
Минск, Республика Беларусь

²Институт общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан,
Ташкент, Узбекистан

³Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь

ПОЛУЧЕНИЕ КАОЛИНитОВЫХ НАНОТРУБОК И ИХ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ КИСЛОТНОЙ ОБРАБОТКОЙ

Аннотация. Путем последовательной интеркаляции каолина диметилсульфоксидом и метанолом с последующей обработкой раствором хлорида цетилтриметиламмония получены алюмосиликатные нанотрубки (АНТ) длиной 600–1000 нм и диаметром 15–25 нм. Впервые показано, что обработка АНТ смесью H₂SO₄–H₂O₂ приводит к удалению из них органических примесей и появлению каталитической активности в реакции изомеризации эпоксида α-пинена, продуктами которой являются камфолоновый (41,4 %) и *изо*-камфолоновый (22,7 %) альдегиды в циклогексане и *транс*-карвеол (до 56,0 %) в диметилсульфоксиде.

Ключевые слова: каолин, алюмосиликатные нанотрубки, кислотная активация, каталитическая активность

Для цитирования. Получение каолинитовых нанотрубок и их каталитическая активация кислотной обработкой / А. Ю. Сидоренко [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2024. – Т. 68, № 4. – С. 311–316. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-4-311-316>

Alexander Yu. Sidorenko¹, Yuldosh Yu. Yakubov², Academician Vladimir E. Agabekov¹,
Behzodjon D. Mamatkodirov², Tatiana V. Sviridova³, Aziz B. Ibragimov²

¹Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

²Institute of General and Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Tashkent, Uzbekistan

³Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus

PREPARING KAOLINITE NANOTUBES AND THEIR CATALYTIC ACTIVATION BY ACID TREATMENT

Abstract. Aluminosilicate nanotubes (ANT) with a length of 600–1000 nm and a diameter of 15–25 nm were obtained by successive intercalation of kaolin with dimethyl sulfoxide and methanol followed by treatment with a cetyltrimethylammonium chloride solution. It is shown for the first time that the treatment of ANT with a mixture of H₂SO₄–H₂O₂ leads to removing organic impurities from them and appearing catalytic activity in the α-pinene epoxide isomerization, the products of which are campholenic (41.4 %) and *iso*-campholenic (22.7 %) aldehydes in cyclohexane and *trans*-carveol (up to 56.0 %) in dimethyl sulfoxide.

Keywords: kaolin, aluminosilicate nanotubes, acid activation, catalytic activity

For citation. Sidorenko A. Yu., Yakubov Yu. Yu., Agabekov V. E., Mamatkodirov B. D., Sviridova T. V., Ibragimov A. B. Preparing kaolinite nanotubes and their catalytic activation by acid treatment. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2024, vol. 68, no. 4, pp. 311–316 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-4-311-316>

Введение. Наноразмерные алюмосиликатные материалы, в частности природные галлуазитовые нанотрубки, могут использоваться в качестве катализаторов, адсорбентов и др. [1–3]. Так, обработанный соляной кислотой природный галлуазит является эффективным катализатором при синтезе тетрагидропирановых и изобензофурановых соединений на основе терпеноидов [2; 3]. Однако такие нанотрубки имеют разную длину (200–2000 нм) и толщину (40–70 нм), что обуславливает непостоянство их свойств [1].

В качестве замены природным алюмосиликатным нанотрубкам галлуазита могут использоваться их синтетические аналоги, получаемые из каолинита (рис. 1) путем последовательного введения (интеркаляции) реагентов в его межслоевое пространство с последующей направленной деформацией слоев за счет химической и ультразвуковой обработки [4–7].

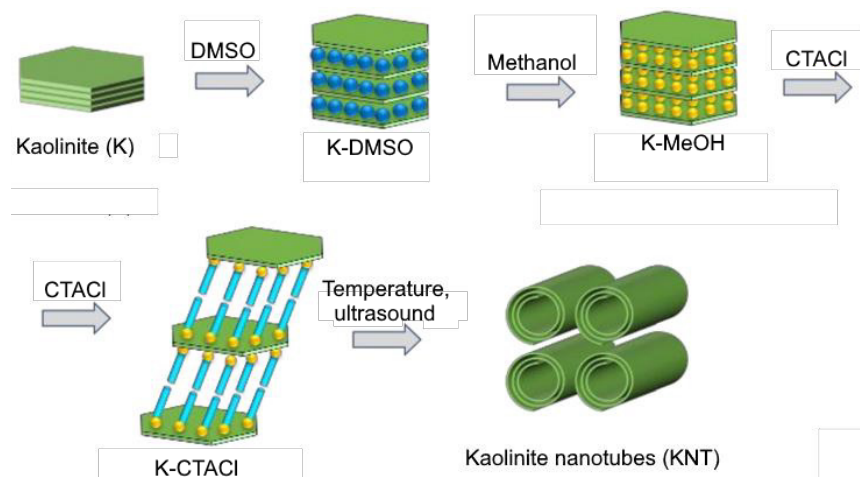


Рис. 1. Получение нанотрубок из каолина [7]

Fig. 1. Preparation of nanotubes from kaolin [7]

Так, интеркаляция китайского каолинита ДМСО, метанолом (MeOH) с последующим воздействием метанольным раствором хлорида цетилтриметиламмония (СТАСl) в течение 24,0 ч при температуре от 30 до 100 °С приводила к образованию каолинитовых нанотрубок (КНТ) [4]. Согласно [5], алюмосиликатные нанотрубки (АНТ) получали путем перемешивания интеркалированной метанолом каолиновой глины в растворе СТАСl при комнатной температуре в течение 72,0 ч с дальнейшей обработкой ультразвуком.

Одним из проблематичных этапов синтеза нанотрубок является интеркаляция каолина метанолом, поскольку продолжительность такой обработки составляет 7–10 дней [4; 5] при количестве реагента до 200 мл/г из-за необходимости его многократной (до 10 раз) замены на свежий. Уменьшение времени синтеза АНТ и количества расходуемого метанола на этой стадии может быть достигнуто за счет использования экстрактора Сокслета, что обеспечивает отсутствие необходимости в периодической замене MeOH [8].

Недавно был разработан метод получения нанотрубок из природного каолина (месторождение Дедовка, Беларусь [9]) длиной 800–1100 нм и диаметром 50–60 нм [10]. Синтез проводился в мягких условиях (60–66 °С, атмосферное давление) и относительно небольшом количестве метанола (7,0 мл/г), необходимого для их образования.

Синтезированные нанотрубки, как правило, содержат примеси органических соединений, которые используются при их получении [4; 5; 10], что затрудняет использование АНТ в качестве адсорбентов и катализаторов. Одним из способов удаления таких примесей является обработка АНТ при высоких температурах (600–900 °С) [4; 5].

Кислотная функционализация природных галлуазитовых нанотрубок может быть осуществлена путем введения на их поверхность SO_3H -групп [2] или обработкой растворами кислот [2; 3; 11], в том числе смесью H_2SO_4 – H_2O_2 (раствор пираньи) [11]. Это приводит к увеличению их удельной площади поверхности и кислотности [3; 11]. Известно, что система H_2SO_4 – H_2O_2 является эффективным средством очистки материалов от органических включений [11].

Целью настоящей работы является получение алюмосиликатных нанотрубок из природного каолина, их очистка от органических примесей для использования в качестве катализаторов различных превращений терпеноидов.

Материалы и методы исследования. В качестве исходного сырья для получения алюмосиликатных нанотрубок использовали промышленный каолин марки АКФ-78 (Ангрен, Узбеки-

стан). Предварительно для удаления неорганических примесей перед проведением интеркаляции исходную глину промывали 5,0 %-ным раствором HCl [7; 12]. В трехгорлую колбу помещали 30,0 г глины и 150 мл раствора кислоты, нагревали до 80 °С и перемешивали при этой температуре 1,0 ч. Осадок отделяли и промывали на фильтре дистиллированной водой до отсутствия Cl⁻, сушили 3,0 ч при 105 °С и измельчали в порошок. Согласно данным EDX спектроскопии (JEOL JSM-6000Plus), обработанный соляной кислотой каолин имел следующий состав (мас.%): 43,8 Al₂O₃, 53,9 SiO₂, 2,0 K₂O и 0,4 TiO₂.

Синтез алюмосиликатных нанотрубок осуществляли аналогично, как и в [10], путем обработки каолина ДМСО при 90 °С, метанолом, используя экстрактор Сокслета, и метанольным раствором СТАСI при 66 °С. Твердую фазу четыре раза промывали горячим этанолом и сушили при 150 °С. Контроль процесса интеркаляции осуществляли методом ИК-спектроскопии. Полученные спектры содержали полосы поглощения, характерные для ДМСО- (3663 см⁻¹) и MeOH-интеркалированных форм каолина (3535 см⁻¹) [10].

Для очистки полученных АНТ от органических примесей проводили их обработку раствором пираньи, который готовили путем смешения 95 %-ной H₂SO₄ и 30 %-ной H₂O₂ в объемном соотношении 3 : 1 [11]. Навеску нанотрубок (1,0 г) помещали в трехгорлую колбу, добавляли 5,0 мл полученного раствора, медленно нагревали до 90 °С, чтобы избежать выброса смеси из сосуда и перемешивали при этой температуре в течение 1,0 ч. Затем твердую фазу фильтровали, промывали дистиллированной водой, сушили (105 °С, 3,0 ч) и фракционировали на сите до размеров частиц менее 100 мкм. Изображения исходного каолина и синтезированных из него АНТ получали методом просвечивающей (ПЭМ, LEO 906E) и сканирующей (СЭМ, Zeiss Leo 1530) электронной микроскопии. Изомеризацию эпоксида α-пинена и анализ образующихся продуктов проводили по методике, изложенной в [13].

Результаты и их обсуждение. Для исходного каолина наблюдались характерные для этого минерала пластинчатые частицы (рис. 2, *a*). В материале, подвергнутом последовательной интеркаляции ДМСО, метанолом и СТАСI присутствуют наноразмерные трубки длиной 600–1000 нм и диаметром 15–25 нм (рис. 2, *b*), а также частицы исходного каолина в небольшом количестве.

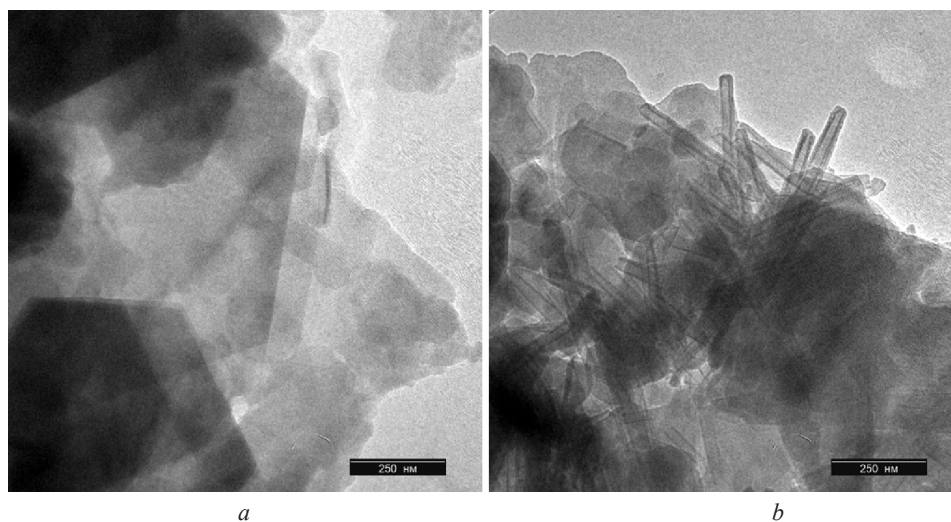


Рис. 2. ПЭМ-изображения исходного каолина (*a*) и полученных из него нанотрубок (*b*)

Fig. 2. TEM images of starting kaolin (*a*) and nanotubes obtained from it (*b*)

На ИК-спектре исходного каолинита АКФ-78 (рис. 3) наблюдается интенсивное поглощение в области 1200–1000 см⁻¹ с пиками при 1109, 1033 и 1009 см⁻¹, которые соответствуют валентным колебаниям Si–O в его структуре [4; 5; 10]. Набор полос в области 600–400 см⁻¹ связан с деформационными колебаниями связей Si–O, среди которых линии 538 и 470 см⁻¹ относятся к фрагментам Si–O–Al и Si–O–Si соответственно. Поглощение при 914 см⁻¹ обусловлено деформационными колебаниями групп Al–OH [4; 5; 10].

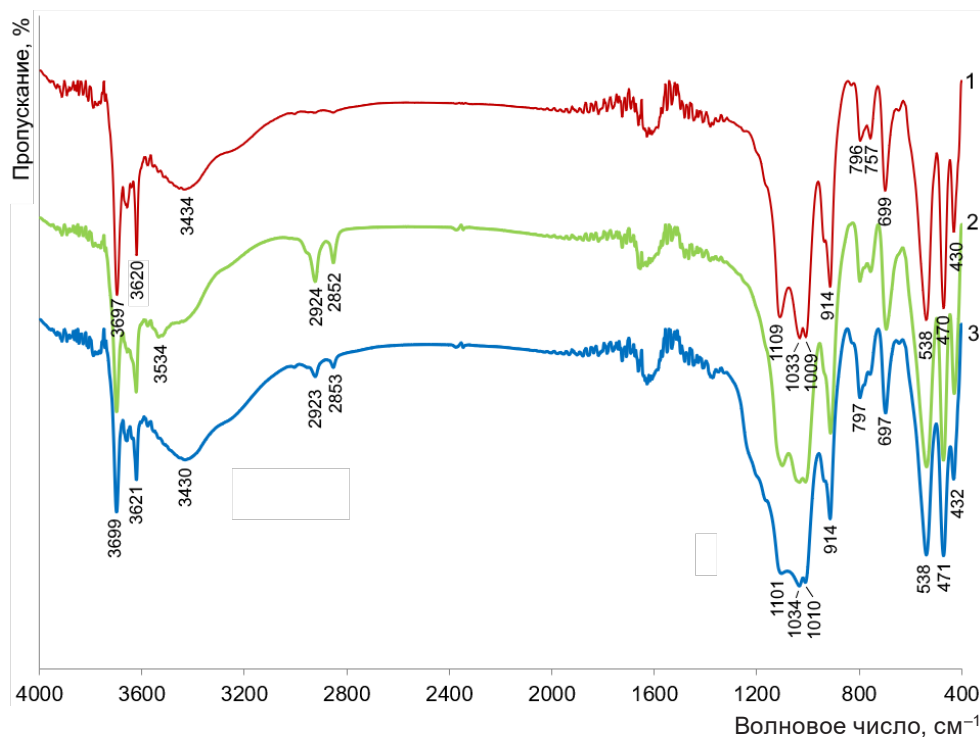


Рис. 3. ИК-спектры исходного каолина (1), АНТ (2) и АНТ после обработки раствором пирани (3)

Fig. 3. FTIR spectra of starting kaolin (1), ANT (2) and ANT treated with piranha solution (3)

В области поглощения при $3700\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ наблюдаются линии 3620 и 3697 см^{-1} , обусловленные валентными колебаниями структурных ОН-групп (рис. 3). Последняя полоса связана с колебаниями гидроксидов, находящихся вблизи поверхности октаэдрических (Al–O) слоев каолинита и способных образовывать водородные связи с тетраэдрическими (Si–O) слоями. Широкое поглощение при 3434 см^{-1} указывает на наличие адсорбированных молекул воды на поверхности каолинита [4; 5; 10].

ИК-спектр полученных нанотрубок практически идентичен спектру исходного материала (рис. 3), что свидетельствует о сохранении элементов структуры каолинита. Появляющийся дублет при 2924 и 2852 см^{-1} ($-\text{CH}_2-$ и CH_3-) четко свидетельствует о наличии органических соединений в образующихся нанотрубках [4; 5; 9]. Широкая линия в районе 3434 см^{-1} , наблюдаемая в случае исходного каолина, резко уменьшается по интенсивности и смещается к 3534 см^{-1} , указывая на значительное уменьшение содержания адсорбированной воды в КНТ, по-видимому, также за счет присутствия органических соединений. Подобные примеси характерны для каолиновых нанотрубок и сохраняются в результате неполного удаления реагентов после процедуры синтеза [4; 5; 10].

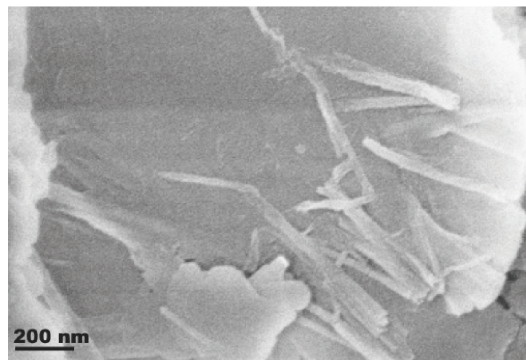


Рис. 4. СЭМ-изображение АНТ после обработки раствором пирани

Fig. 4. SEM image of an ANT after treatment with piranha solution

В результате обработки каолиновых нанотрубок раствором пирани на их ИК-спектре происходит значительное снижение интенсивности пиков при 2923 и 2853 см^{-1} , а поглощение в области $3600\text{--}3400\text{ см}^{-1}$ (3430 см^{-1} , H_2O) резко возрастает по интенсивности, приближаясь к таковой для исходного каолина АКФ-78 (рис. 3). Таким образом, можно полагать, что обработка АНТ смесью H_2SO_4 и H_2O_2 приводит к удалению значительного количества органических примесей и, по-видимому, гидрофильности их поверхности. Отметим, что форма, интенсивность линий при 538 , 1034 (Si–O), 3621 и 3699 см^{-1} (–OH)

при этом не изменяются, что однозначно указывает на сохранение кристаллической структуры нанотрубок после воздействия на них раствором пираньи. Это четко подтверждается данными сканирующей электронной микроскопии (рис. 4).

Исходные каолин АКФ-78 и полученные из него нанотрубки каталитическую активность не проявляют. В присутствии обработанных раствором пираньи АНТ продуктами изомеризации эпоксида α -пинена при 30 °С в циклогексане являются камфоленовый (41,4 %) и *изо*-камфоленовый (22,7 %) альдегиды. Отметим, что схожие значения селективности по этим соединениям наблюдались в присутствии модифицированных соляной кислотой иллита [13] и галлуазита [14]. В растворе диметилсульфоксида при 90 °С реакция протекает с образованием *транс*-карвеола в качестве основного продукта (52,0–56,0 %).

Заключение. Получены алюмосиликатные нанотрубки (АНТ) длиной 600–1000 нм и диаметром 15–25 нм путем последовательной обработки каолина АКФ-78 (Узбекистан) диметилсульфоксидом (ДМСО), метанолом и раствором хлорида цетилтриметиламмония (СТАЦИ). Установлено, что обработка АНТ смесью $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}_2$ (раствор пираньи) позволяет эффективно удалять из них примеси органических соединений. Показана перспективность использования модифицированных нанотрубок в качестве катализатора изомеризации эпоксида α -пинена.

Благодарности. Авторы выражают благодарность доценту А. Ахо (Университет «Або Академи», Финляндия) за запись изображения СЭМ алюмосиликатных нанотрубок.

Acknowledgements. The authors express their gratitude to Associate Professor A. Aho (Abo Akademi University, Finland) for recording the SEM image of the aluminosilicate nanotubes.

Список использованных источников

1. Massaro M., Past, present and future perspectives on halloysite clay minerals / M. Massaro, R. Noto, S. Riela // *Molecules*. – 2020. – Vol. 25, N 20. – Art. 4863. <https://doi.org/10.3390/molecules25204863>
2. Massaro, M. Halloysite nanotubes: smart nanomaterials in catalysis / M. Massaro, R. Noto, S. Riela // *Catalysts*. – 2022. – Vol. 12, N 2. – Art. 149. <https://doi.org/10.3390/catal12020149>
3. Catalytic synthesis of terpenoid-derived hexahydro-2H-chromenes with analgesic activity over halloysite nanotubes / A. Yu. Sidorenko [et al.] // *Applied Catalysis A: General*. – 2021. – Vol. 618. – Art. 118144. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118144>
4. From platy kaolinite to aluminosilicate nanoroll via one-step delamination of kaolinite: effect of the temperature of intercalation / P. Yuan [et al.] // *Applied Clay Science*. – 2013. – Vol. 83–84. – P. 68–76. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.08.027>
5. A comparative study of synthetic tubular kaolinite nanoscrolls and natural halloysite nanotubes / X. Li [et al.] // *Applied Clay Science*. – 2019. – Vol. 168. – P. 421–427. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.12.014>
6. Liu, Q. Insight into the self-adaptive deformation of kaolinite layers into nanoscrolls / Q. Liu, X. Li, H. Cheng // *Applied Clay Science*. – 2016. – Vol. 124–125. – P. 175–182. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.02.015>
7. An efficient method to prepare aluminosilicate nanoscrolls under mild conditions / S. Zhang [et al.] // *Chemical Communications*. – 2021. – Vol. 57, N 6. – P. 789–792. <https://doi.org/10.1039/d0cc07291e>
8. Qu, H. Efficient preparation of kaolinite/methanol intercalation composite by using a Soxhlet extractor / H. Qu, S. He, H. Su // *Scientific reports*. – 2019. – Vol. 9. – Art. 8351. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-44806-y>
9. Дятлова, Е. М. Структурные особенности природных и обогащенных каолинов месторождений Республики Беларусь / Е. М. Дятлова, О. А. Сергиевич, Н. М. Бобкова // *Вес. Нац. акад. навук. Сер. хім. наук.* – 2018. – Т. 54, № 1. – С. 96–102. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-1-96-102>
10. Получение алюмосиликатных нанотрубок из природного каолина / В. Е. Агабеков [и др.] // *Докл. Нац. акад. наук Беларуси*. – 2021. – Т. 65, № 5. – С. 576–581. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-5-576-581>
11. Yu, J. Halloysite nanotubes as bimodal Lewis/Brønsted acid heterogeneous catalysts for the synthesis of heterocyclic compounds / J. Yu, J. Mateos, M. Carraro // *Nanomaterials*. – 2023. – Vol. 13, N 3. – Art. 394. <https://doi.org/10.3390/nano13030394>
12. Role of impurities in kaolinite intercalation and subsequent formation of nanoscrolls / S. Zhang [et al.] // *Inorganic Chemistry*. – 2023. – Vol. 62, N 33. – P. 13205–13211. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c01263>
13. Catalytic isomerization of α -pinene oxide in the presence of acid-modified clays / A. Yu. Sidorenko [et al.] // *Molecular Catalysis*. – 2018. – Vol. 448. – P. 18–29. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.01.021>
14. Synthesis of fencholenic aldehyde from α -pinene epoxide on modified clays / A. Yu. Sidorenko [et al.] // *Chemistry of Natural Compounds*. – 2018. – Vol. 54. – P. 893–897. <https://doi.org/10.1007/s10600-018-2506-9>

References

1. Massaro M., Noto R., Riela S. Past, present and future perspectives on halloysite clay minerals. *Molecules*, 2020, vol. 25, no. 20, art. 4863. <https://doi.org/10.3390/molecules25204863>
2. Massaro M., Noto R., Riela S. Halloysite nanotubes: smart nanomaterials in catalysis. *Catalysts*, 2022, vol. 12, no. 2, art. 149. <https://doi.org/10.3390/catal12020149>

3. Sidorenko A. Yu., Kurban Yu. M., Il'ina I. V., Li-Zhulanov N. S., Korchagina D. V., Ardashov O. V., Wärnå J., Volcho K. P., Salakhutdinov N. F., Murzin D. Yu., Agabekov V. E. Catalytic synthesis of terpenoid-derived hexahydro-2H-chromenes with analgesic activity over halloysite nanotubes. *Applied Catalysis A: General*, 2021, vol. 618, art. 118144. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118144>
4. Yuan P., Tan D., Annabi-Bergaya F., Yan W., Liu D., Liu Z. From platy kaolinite to aluminosilicate nanoroll via one-step delamination of kaolinite: effect of the temperature of intercalation. *Applied Clay Science*, 2013, vol. 83–84, pp. 68–76. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.08.027>
5. Li X., Wang D., Liu Q., Komarneni S. A comparative study of synthetic tubular kaolinite nanoscrolls and natural halloysite nanotubes. *Applied Clay Science*, 2019, vol. 168, pp. 421–427. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.12.014>
6. Liu Q., Li X., Cheng H. Insight into the self-adaptive deformation of kaolinite layers into nanoscrolls. *Applied Clay Science*, 2016, vol. 124–125, pp. 175–182. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.02.015>
7. Zhang S., Liu Q., Yang Y., Zhang H., Liu J., Zeng S., LaChance A. M., Barrett A. T., Sun L. An efficient method to prepare aluminosilicate nanoscrolls under mild conditions. *Chemical Communications*, 2021, vol. 57, no. 6, pp. 789–792. <https://doi.org/10.1039/d0cc07291e>
8. Qu H., He S., Su H. Efficient preparation of kaolinite/methanol intercalation composite by using a Soxhlet extractor. *Scientific reports*, 2019, vol. 9, art. 8351. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-44806-y>
9. Dyatlova E. M., Sergievich O. A., Bobkova N. M. Investigation of structural features of natural and enriched kaolins of the Republic of Belarus. *Vestsi Natsyianal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, Chemical series*, 2018, vol. 54, no. 1, pp. 96–102 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-1-96-102>
10. Agabekov V. E., Sidorenko A. Yu., Sviridova T. V., Kurban Yu. M., Sviridov D. V. Obtaining aluminosilicate nanotubes from natural kaolin. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2021, vol. 65, no. 5, pp. 576–581 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-5-576-581>
11. Yu J., Mateos J., Carraro M. Halloysite nanotubes as bimodal Lewis/Brønsted acid heterogeneous catalysts for the synthesis of heterocyclic compounds. *Nanomaterials*, 2023, vol. 13, no. 3, art. 394. <https://doi.org/10.3390/nano13030394>
12. Zhang S., Liu Q., Luo J., Yang N., Zhang Y., Liu Y., Sun L. Role of impurities in kaolinite intercalation and subsequent formation of nanoscrolls. *Inorganic Chemistry*, 2023, vol. 62, no. 33, p. 13205–13211. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c01263>
13. Sidorenko A. Yu., Kravtsova A. V., Aho A., Heinmaa I., Kuznetsova T. F., Murzin D. Yu., Agabekov V. E. Catalytic isomerization of α -pinene oxide in the presence of acid-modified clays. *Molecular Catalysis*, 2018, vol. 448, pp. 18–29. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.01.021>
14. Sidorenko A. Yu., Ignatovich Zh. V., Ermolinskaya A. L., Kravtsova A. V., Baranovskii A. V., Koroleva E. V., Agabekov V. E. Synthesis of fencholenic aldehyde from α -pinene epoxide on modified clays. *Chemistry of Natural Compounds*, 2018, vol. 54, pp. 893–897. <https://doi.org/10.1007/s10600-018-2506-9>

Информация об авторах

Сидоренко Александр Юрьевич – канд. хим. наук, заведующий лабораторией. Институт химии новых материалов НАН Беларуси (ул. Скорины, 36, 220084, Минск, Республика Беларусь). E-mail: sidorenko@ichnm.by.

Якубов Ёулдosh Юсупбоевич – д-р хим. наук, гл. науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан (ул. Мирзо-Улугбека, 77-а, 100170, Ташкент, Республика Узбекистан). E-mail: yuldoshiyakubov@mail.ru.

Агабеков Владимир Енокович – академик, д-р хим. наук, профессор, заведующий отделом. Институт химии новых материалов НАН Беларуси (ул. Скорины, 36, 220084, Минск, Республика Беларусь). E-mail: mixa@ichnm.by.

Маматқодиров Бекзоджон Дильшоджон угли – аспирант. Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан (ул. Мирзо-Улугбека, 77-а, 100170, Ташкент, Республика Узбекистан). E-mail: mamatqodirovbehzodjon@gmail.com.

Свиридова Татьяна Викторовна – д-р хим. наук, профессор. Белорусский государственный университет (пр. Независимости, 4, 220050, Минск, Республика Беларусь). E-mail: sviridova@bsu.by.

Ибрагимов Азиз Бахтиерович – д-р хим. наук, профессор, директор. Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан (ул. Мирзо-Улугбека, 77-а, 100170, Ташкент, Республика Узбекистан). E-mail: aziz_ibragimov@mail.ru.

Information about the authors

Sidorenko Alexander Yu. – Ph. D. (Chemistry), Head of the Laboratory. Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus (36, Skorina Str., 220084, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sidorenko@ichnm.by.

Yakubov Yuldosh Yu. – D. Sc. (Chemistry), Chief Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan (77-a, Mirzo-Ulugbek Str., 100170, Tashkent, Republic of Uzbekistan). E-mail: yuldoshiyakubov@mail.ru.

Agabekov Vladimir E. – Academician, D. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Department. Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus (36, Skorina Str., 220084, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: mixa@ichnm.by.

Mamatqodirov Behzodjon D. – Postgraduate Student. Institute of General and Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan (77-a, Mirzo-Ulugbek Str., 100170, Tashkent, Republic of Uzbekistan). E-mail: mamatqodirovbehzodjon@gmail.com.

Sviridova Tatiana V. – D. Sc. (Chemistry), Professor. Belarusian State University (4, Nezavisimosti Ave., 220050, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sviridova@bsu.by.

Ibragimov Aziz B. – D. Sc. (Chemistry), Professor, Director. Institute of General and Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan (77-a, Mirzo-Ulugbek Str., 100170, Tashkent, Republic of Uzbekistan). E-mail: aziz_ibragimov@mail.ru.

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

БИОЛОГИЯ BIOLOGY

УДК 57+616+316
<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-4-317-324>

Поступило в редакцию 08.04.2024
Received 08.04.2024

**И. Б. Моссе¹, Т. В. Докукина², Н. Г. Седляр¹, К. А. Моссе¹, Е. П. Янчук¹, О. П. Глебко²,
А. А. Ванькович², академик А. В. Кильчевский¹**

¹*Институт генетики и цитологии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь*

²*Республиканский научно-практический центр психического здоровья Министерства здравоохранения
Республики Беларусь, Минск, Республика Беларусь*

ИНФОРМАТИВНЫЕ ГЕНЕТИЧЕСКИЕ МАРКЕРЫ ПРЕДРАСПОЛОЖЕННОСТИ К ФОРМИРОВАНИЮ ИНТЕЛЛЕКТА ВЫСОКОГО УРОВНЯ

Аннотация. С целью изучения генетических механизмов интеллекта человека проведено сравнительное психологическое и молекулярно-генетическое тестирование репрезентативной выборки представителей белорусской популяции. Общий объем выборки составил 746 человек. Психологическая диагностика для оценки коэффициента интеллекта (IQ) проведена с помощью теста Д. Векслера. Показано, что распределение значений общего интеллекта у представителей белорусской популяции смещено в сторону более высоких результатов. Разделение испытуемых на группы с низким и высоким IQ проводили с помощью метода квартилей. Определение ассоциации уровня интеллекта с генотипом осуществляли с помощью панели генетических маркеров, состоящей из 18 полиморфных вариантов генов нейрогенеза, синаптической пластичности и нейромедиаторных систем. Молекулярно-генетическое тестирование проводили методом ПЦР в реальном времени. Для автоматизации поиска информативных комбинаций генов, ассоциированных с когнитивными способностями, была использована разработанная нами ранее специальная компьютерная программа, учитывающая эффекты взаимодействия генов. С помощью этой программы были выявлены 15 наиболее информативных сочетаний полиморфных вариантов генов, ассоциированных с высоким уровнем интеллекта. Эти генные варианты могут быть использованы для оценки генетической предрасположенности к формированию интеллекта высокого уровня, что позволит оценивать перспективность кандидатов для экстремальных видов деятельности.

Ключевые слова: уровень интеллекта, тест Векслера, гены нейрогенеза, синаптической пластичности, метод ПЦР

Для цитирования. Информативные генетические маркеры предрасположенности к формированию интеллекта высокого уровня / И. Б. Моссе [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2024. – Т. 68, № 4. – С. 317–324. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-4-317-324>

**Irma B. Mosse¹, Tatyana V. Dokukina², Nikita G. Sedlyar¹, Konstantin A. Mosse¹, Evgeniya P. Yanchuk¹,
Olga P. Glebko², Anastasiya A. Vankovich², Academician Alexandr V. Kilchevsky¹**

¹*Institute of Genetics and Cytology of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus*

²*Republican Scientific and Practical Center for Mental Health of the Ministry of Health of the Republic of Belarus,
Minsk, Republic of Belarus*

INFORMATIVE GENETIC MARKERS OF PREDISPOSITION TO THE FORMATION OF HIGH-LEVEL INTELLIGENCE

Abstract. This study is devoted to investigating the association of intelligence with a person's genotype. Comparative psychological and molecular genetic testing was carried out on a representative sample of Belarusian population representatives numbering 746 people. Intelligence quotient (IQ) was determined using D. Wechsler's test. It was established that the distribution of general intelligence values among the Belarusian population representatives was shifted towards higher results. The persons were divided into low and high IQ groups using the quartile method. The association of intelligence level with genotype was determined using a panel of genetic markers consisting of 18 gene polymorphic variants of neurogenesis, synaptic plasticity and neurotransmitter systems. Molecular genetic testing was carried out using real-time PCR. To automate

a search for informative gene combinations associated with cognitive abilities, we used a special computer program that we had previously developed, taking into account the gene interaction effects. 15 most informative combinations of polymorphic gene variants associated with a high intelligence level were identified. These gene variants can be used to assess a genetic predisposition to the formation of high-level intelligence, which will allow assessing the abilities of candidates for extreme activities.

Keywords: intelligence level, psychological and genetic study, Wechsler test, PCR method

For citation. Mosse I. B., Dokukina T. V., Sedlyar N. G., Mosse K. A., Yanchuk E. P., Glebko O. P., Vankovich A. A., Kilchevsky A. V. Informative genetic markers of predisposition to the formation of high-level intelligence. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2024, vol. 68, no. 4, pp. 317–324 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-4-317-324>

Введение. Каждый индивид обладает определенными интеллектуальными способностями [1; 2]. Когнитивная система – это неотъемлемая составляющая адаптационного механизма личности в окружающем мире. Интеллектуальные способности играют большую роль в жизни каждого человека, в его образовании, материальном и психологическом благополучии, здоровье, продолжительности жизни и т. д. На сегодняшний день интеллектуальное развитие человека занимает важное место в мироощущении и в сфере межличностных отношений, поскольку от уровня когнитивных способностей зависят такие важные аспекты жизни, как самореализация, признание, профессиональное развитие, взаимоотношения с другими, совместимость, адаптация к меняющимся условиям среды и др. [3; 4].

Одним из основных параметров интеллекта является коэффициент интеллекта (IQ – Intelligence Quotient). Коэффициент интеллекта – количественная оценка уровня умственного развития человека. Исследуя его на выборке той или иной популяции, можно судить о ее отличительных чертах, поскольку когнитивные профили у различных популяций несколько отличны и специфичны [5; 6]. В последние десятилетия передаче когнитивных способностей по наследству посвящены сотни работ. Главным образом исследования проводились на гомозиготных близнецах, разлученных в раннем детстве и выросших в разных условиях. В этом случае влияние наследственности можно легко выявить. Изучение жизненного пути приемных детей также привело к однозначному выводу о том, что различия в их судьбе в основном определялись наследственностью и случайными факторами, а не тем, в какой семье они воспитывались [7].

Окружающая среда, в частности семья, оказывает заметное влияние на развитие интеллекта ребенка. Однако такое влияние приносит коэффициенту интеллекта лишь небольшую долю – 0,25-0,35, и чем старше становится ребенок, тем слабее эта зависимость проявляется, практически полностью пропадая к моменту совершеннолетия. Генетические же факторы обуславливают константность интеллекта в разном возрасте, поэтому можно говорить о генетической предрасположенности к высоким или низким показателям интеллекта [6; 7]. Следовательно, коэффициент интеллекта измеряет преимущественно врожденные способности, независимо от приобретенных знаний и условий воспитания. Поэтому IQ человека практически не изменяется после достижения возраста восьми–десяти лет.

В настоящее время зависимость IQ от генотипа считается равной от 50 до 80 %, причем в специальной литературе чаще упоминается цифра в 86 % [8].

Наиболее перспективным подходом в генетике интеллекта является изучение связей когнитивных процессов человека с определенными генами, белковые продукты которых (структурные белки, гормоны, рецепторы, ферменты) могут прямо или косвенно участвовать в развитии интеллекта. Результаты крупнейших GWAS исследований способствовали выявлению ряда генов, ассоциированных с различными показателями интеллекта [9; 10]. Различные области коры головного мозга играют важную роль в нормальном когнитивном функционировании, связаны с нарушениями и участвуют в патогенезе психических заболеваний. Наиболее ассоциированы с этими процессами гены нейромедиаторных систем мозга и гены регуляции нейрогенеза и синаптической пластичности.

Оценка наследуемости когнитивных способностей очень сложна, поскольку интеллект – это полигенный признак, в его детерминации участвует большое число генов и вклад каждого отдельного гена значительно мал, поэтому даже в тех случаях, когда генетические варианты оказываются статистически достоверно ассоциированными с когнитивными фенотипами, размеры

их эффектов, как правило, очень малы (1–2 %) [11; 12]. Многочисленные исследования не сумели доказать статистически значимую причастность конкретных генов к развитию когнитивных способностей. В то же время известно, что эффект взаимодействия генов может многократно превышать сумму их отдельных эффектов.

Исследования интеллектуальной характеристики белорусской популяции и ее ассоциации с генетическими характеристиками ранее не проводились. Поэтому целью данной работы явилось определение ассоциации интеллектуального развития представителей Беларуси с их генотипами.

Материалы и методы исследования. Исследование проведено на репрезентативной выборке представителей белорусской популяции из разных регионов страны, разных специальностей, с различным уровнем образования, различного семейного положения. Общий объем выборки составил 746 человек, среди которых 51,6 % составили женщины (386 человек) и 48,4 % – мужчины (363 человека). Средний возраст исследуемых испытуемых – 30,3 лет. Однако наибольший процент выборки (29,58 %) составили испытуемые в возрасте от 20 до 24 лет.

Все испытуемые подписали информированное согласие на участие в научном исследовании. Проведение исследований одобрено этическими комитетами РНПЦ психического здоровья Министерства здравоохранения Республики Беларусь и Института генетики и цитологии НАН Беларуси. Психологическая диагностика для оценки коэффициента интеллекта (IQ) проведена с помощью теста Д. Векслера. Разделение испытуемых на группы с низким и высоким IQ проводили с помощью метода квартилей.

Для выявления генетической составляющей интеллекта в группах с низким и высоким IQ проводили сравнение частот 18 полиморфных вариантов генов нейрогенеза, синаптической пластичности и нейромедиаторных систем мозга. Для молекулярно-генетического анализа отобранных генов разработаны методики и протоколы тестирования.

Биологическим материалом для генетического анализа служила ДНК, выделенная из Buccal epithelial cells. Выделение ДНК проводили с помощью набора «Нуклеосорб Комплектация А» (ОДО «Праймтех»). Молекулярно-генетическое тестирование осуществляли методом ПЦР в реальном времени CFX96 (BIO-RAD, США). Для статистической обработки данных использовали пакет программ Microsoft Excel 2016, онлайн-калькуляторы SNPstats (snpstats.net) и Medstatistic (medstatistic.ru). Различия считали статистически значимыми при $p \leq 0,05$. Наблюдаемые частоты генотипов проверяли на соответствие равновесию Харди–Вайнберга. Для автоматизации поиска информативных комбинаций генов, ассоциированных с когнитивными способностями, была использована разработанная нами ранее специальная компьютерная программа, учитывающая эффекты взаимодействия генов [13].

Результаты и их обсуждение. *Определение коэффициента интеллекта (IQ) в белорусской популяции.* Согласно полученным результатам психологического тестирования с помощью теста Векслера, минимальное значение уровня общего интеллекта в репрезентативной выборке белорусской популяции составило 40 баллов, а максимальное – 155. На рис. 1 графически представлены особенности распределения данных измерения уровня интеллекта среди испытуемых.

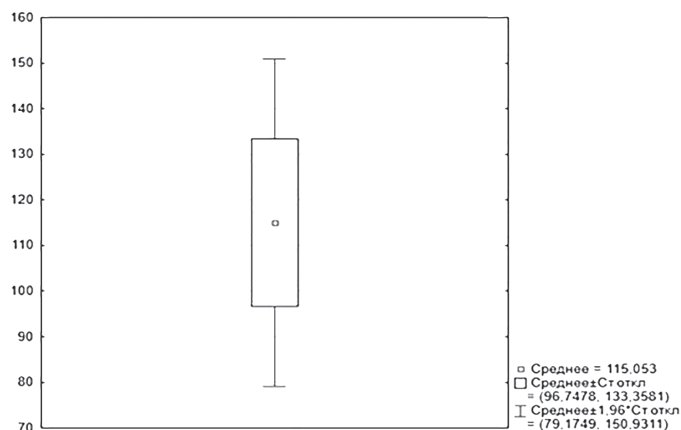


Рис. 1. Распределение данных уровня интеллекта в белорусской популяции (box/whiskey plot)

Fig. 1. Distribution of intelligence levels in the Belarusian population (box/whiskey plot)

Полученные данные группировались вокруг медианного значения (рис. 1). Данное распределение показывает, что в белорусской популяции средним значением уровня интеллекта выступает значение в 115 баллов. В то же время согласно данным Д. Векслера, среднее значение IQ равно 100 и находится в диапазоне 90–110 баллов, поскольку наибольшее количество людей имеет средние значения IQ 90–110. В обе стороны от среднего значения число индивидуумов прогрессивно уменьшается, и чем более выражен признак, тем у меньшего количества индивидуумов он наблюдается [14].

В белорусской популяции преобладают значения в диапазоне 110–130 баллов, среди которых выделяются значения в 120–130 баллов (рис. 2). Данный пик кардинально отличен от значений нормального распределения количественных признаков в популяциях, что свидетельствует о том, что распределение значений уровня интеллекта, определенных у представителей белорусской популяции, смещено в сторону более высоких результатов, и что в белорусской популяции имеется большое количество индивидов с высокими показателями IQ.

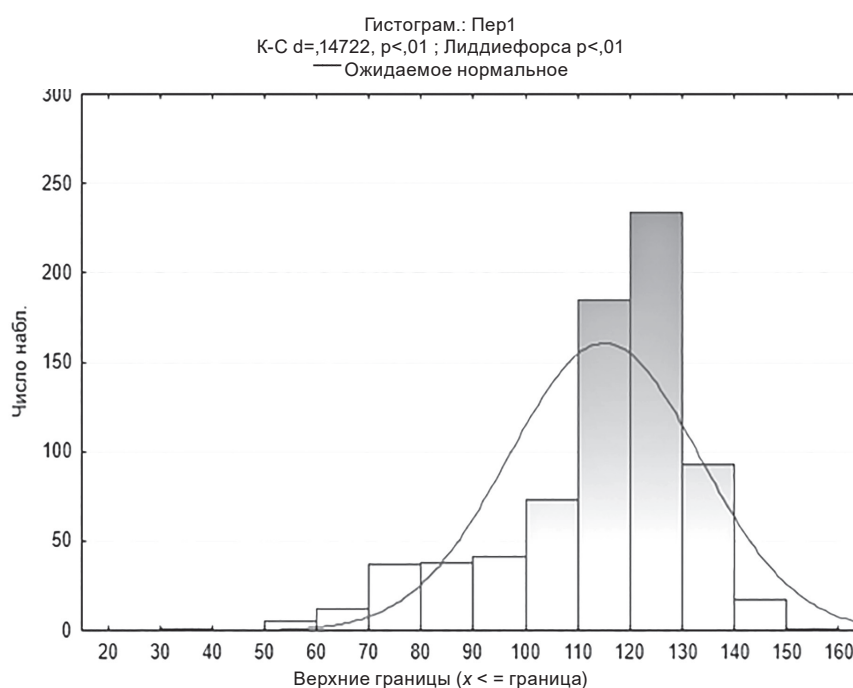


Рис. 2. Кривая распределения значений уровня интеллекта в белорусской популяции

Fig. 2. Distribution curve of IQ values in the Belarusian population

Разработка панели генетических маркеров, ассоциированных с когнитивными способностями. Для проведения молекулярно-генетического исследования был проведен анализ научных публикаций и отобраны гены-кандидаты, ассоциированные с когнитивными способностями человека [15]. На основании этих данных разработана панель генетических маркеров, состоящая из 18 полиморфных вариантов генов нейрогенеза, синаптической пластичности и нейромедиаторных систем мозга (табл. 1).

Данная панель была использована для определения генетического статуса различных групп белорусской популяции, различающихся по психологическим характеристикам.

Сравнение частот генотипов и аллелей генов в группах с разным уровнем интеллекта. Для определения ассоциации отобранных генов с уровнем интеллекта использовали сравнение частот аллелей и аллельных вариантов в группах людей с низкими и высокими значениями этого параметра. Таковыми оказались значения: от 40 до 90 (Low IQ) и от 125 до 155 (High IQ). При сравнении частот полиморфных вариантов генов, ассоциированных с интеллектуальными способностями, в группах людей с низким и высоким уровнем интеллекта статистически значимые различия выявлены только по одному из 18 исследованных генных вариантов – по гену *FOXO3* rs2490272

Т а б л и ц а 1. Панель генетических маркеров, ассоциированных с когнитивными способностями

Table 1. Panel of genetic markers associated with cognitive abilities

Аббревиатура гена/rs Gene abbreviation/rs	Название и функции гена Gene name and function
<i>Гены регуляции нейрогенеза и синаптической пластичности</i>	
<i>CSEIL</i> rs113315451	Ген фактора сегрегации хромосом 1 типа, участвует в пролиферации нервных клеток
<i>ADAM12</i> rs496520	Ген, кодирующий белок, содержащий дезинтегрин и металлопротеазный домен 12, регулирует нейрогенез и межклеточные взаимодействия
<i>EXOC4</i> rs4728302	Ген компонента экзоцитарного комплекса 4, обеспечивает полярность эпителиальных клеток
<i>PDE1C</i> rs10236197	Ген фосфодиэстеразы 1С, ген синаптической пластичности
<i>BDNF</i> rs6265	Ген нейротрофического фактора мозга, секретируется при активации нейронов
<i>APOE</i> rs7412	Ген аполипопротеина Е, ген регуляции нейронов и поддержания синаптической пластичности
<i>APOE</i> rs429358	
<i>FOXO3</i> rs2490272	Ген транскрипционного фактора Fox O3, участвует в поддержании нейрональной функции
<i>MEF2C</i> rs41352752	Ген энхансерного фактора транскрипции миоцитов 2С, дифференцировка и развитие нервных клеток.
<i>Гены дофаминергических и серотонинергических нейронов</i>	
<i>DARPP-32</i> rs907094	Ген регулятора эффективности дофаминергической нейротрансмиссии
<i>DARPP-32</i> rs879606	
<i>DARPP-32</i> rs3764352	
<i>DRD2</i> rs6277	Ген рецептора дофамина 2 типа, обеспечивает нейрональную активность и доступность дофамина в полосатом теле
<i>DBH</i> rs1611115	Ген дофамин бета-гидроксилазы, катализирует превращение дофамина в норадреналин
<i>DBH</i> rs1108580	
<i>COMT</i> rs4680	Ген фермента катехол-О-метилтрансферазы, регулирует уровень префронтального дофамина
<i>SLC6A4 5-HTT;</i> (VNTR-17; STin2)	Ген транспортера серотонина, регулирует скорость передачи нервных импульсов
<i>MAOA 30-bpVNTR</i>	Ген фермента моноаминоксидазы А, катализирует деградацию ключевых нейротрансмиттеров мозга

Т а б л и ц а 2. Сравнение частот полиморфных вариантов гена *FOXO3* rs2490272 в группах людей с низким (n^1) и высоким (n^2) уровнем интеллекта

Table 2. Comparison of gene polymorphic variant *FOXO3* rs2490272 frequencies in groups of people with low (n^1) and high (n^2) intelligence levels

Ген, полиморфный вариант Gene, polymorphic variant	Аллельный вариант, аллель Allelic variant, allele	Частота, % Frequency, %		<i>p</i> -value	OR	95 % CI
		n^1 (IQ < 90)	n^2 (IQ ≥ 125)			
<i>FOXO3</i> rs2490272 $n^1 = 85$ $n^2 = 347$	<i>C/C</i>	12,94	21,04	0,095	0,56	0,25–1,13
	<i>C/T</i>	44,71	51,59	0,277	0,76	0,46–1,26
	<i>T/T</i>	42,35	27,38	0,009	1,95	1,15–3,27
	<i>C</i>	35,29	46,83	0,008	0,62	0,43–0,89
	<i>T</i>	64,71	53,17	0,008	1,61	1,13–2,33

(табл. 2). Из литературных данных известно, что полиморфный вариант этого гена rs2490272 (6q21) обуславливает различия в нейрональной функции и соответственно влияет на показатель интеллектуальных способностей [12].

Известно, что эффект взаимодействия генов может во много раз превосходить сумму их отдельных эффектов, поэтому мы попытались определить эффекты взаимодействия генов-кандидатов. Для этого была использована разработанная нами ранее специальная компьютерная программа, позволяющая проводить эффективный поиск прогностически значимых комплексов генов среди миллионов генных сочетаний [13].

С помощью данной компьютерной программы были выявлены 15 наиболее информативных комплексов полиморфных вариантов генов, ассоциированных с высоким уровнем интеллекта (табл. 3).

Т а б л и ц а 3. Наиболее информативные сочетания полиморфных вариантов генов, ассоциированных с высоким уровнем интеллекта

Table 3. The most informative combinations of gene polymorphic variants associated with a high intelligence level

Сочетания информативных полиморфных вариантов генов Combinations of informative polymorphic gene variants	Частота, % Frequency, %		p-value	OR	95 % CI
	IQ ≥ 125	IQ < 90			
<i>EXOC4</i> rs4728302 (C/T) + <i>MEF2C</i> rs41352752 (A/A) + <i>DBH</i> rs1108580 (A/G)	26,51	14,12	0,0162	2,19	1,12–4,64
<i>FOXO3</i> rs2490272 (C/T) + <i>EXOC4</i> rs4728302 (C/C) + <i>DRD2</i> rs6277 (A/G)	5,76	0,00	0,0187	Inf	1,25–Inf
<i>COMT</i> rs4680 (G/G) + <i>DARPP32</i> rs907094 (A/G) + <i>DARPP32</i> rs879606 (A/G)	7,49	1,18	0,0255	6,79	1,08–281,9
<i>COMT</i> rs4680 (G/G) + <i>DARPP32</i> rs879606 (A/G) + <i>DARPP32</i> rs3764352 (C/T)	7,49	1,18	0,0255	6,79	1,08–281,9
<i>EXOC4</i> rs4728302 (C/T) + <i>DBH</i> rs1611115 (C/T) + <i>DBH</i> rs1108580 (A/G)	11,82	3,53	0,0260	3,65	1,12–18,91
<i>PDE1C</i> rs10236197 (C/T) + <i>APOE</i> (E3/E3) + <i>DBH</i> rs1108580 (G/G)	9,80	2,35	0,0268	4,50	1,11–39,42
<i>BDNF</i> rs6265 (C/C) + <i>COMT</i> rs4680 (G/G) + <i>DARPP32</i> rs879606 (A/G)	5,19	0,00	0,0306	Inf	1,11–Inf
<i>COMT</i> rs4680 (A/G) + <i>APOE</i> (E3/E4) + <i>DRD2</i> rs6277 (A/A)	4,90	0,00	0,0308	Inf	1,04–Inf
<i>ADAM12</i> rs496520 (C/C) + <i>EXOC4</i> rs4728302 (C/T) + <i>DBH</i> rs1108580 (A/G)	25,36	14,12	0,0310	2,06	1,05–4,38
<i>EXOC4</i> rs4728302 (C/T) + <i>DBH</i> rs1108580 (A/G) + <i>DARPP32</i> rs879606 (G/G)	17,87	8,24	0,0314	2,42	1,05–6,52
<i>FOXO3</i> rs2490272 (C/C) + <i>APOE</i> (E3/E3) + <i>DBH</i> rs1108580 (G/G)	5,48	0,00	0,0328	Inf	1,18–Inf
<i>PDE1C</i> rs10236197 (T/T) + <i>COMT</i> rs4680 (G/G) + <i>DBH</i> rs1108580 (A/G)	5,48	0,00	0,0328	Inf	1,18–Inf
<i>ADAM12</i> rs496520 (C/C) + <i>FOXO3</i> rs2490272 (C/T) + <i>DRD2</i> rs6277 (A/G)	26,22	15,29	0,0345	1,97	1,02–4,06
<i>ADAM12</i> rs496520 (C/C) + <i>FOXO3</i> rs2490272 (C/T) + <i>COMT</i> rs4680 (G/G)	10,95	3,53	0,0382	3,35	1,02–17,41
<i>EXOC4</i> rs4728302 (C/T) + <i>PDE1C</i> rs10236197 (T/T) + <i>DBH</i> rs1108580 (A/G)	10,95	3,53	0,0382	3,35	1,02–17,41

Как видно из данной таблицы, эффекты выявленных комплексов полиморфных вариантов генов с высокой статистической значимостью различаются в группах индивидов с низким и высоким уровнем интеллекта. Эти генные варианты могут быть использованы для оценки индивидуальной генетической предрасположенности к формированию интеллекта определенного уровня.

Для определения уровня интеллекта с помощью этих сочетаний нуклеотидов достаточно протестировать всего лишь 14 полиморфных вариантов генов (перечислены по мере уменьшения частоты их встречаемости в сочетаниях): *EXOC4* rs4728302 (C/T), *MEF2C* rs41352752 (A/A), *DBH* rs1108580 (G/G), *FOXO3* rs2490272 (C/C), *DRD2* rs6277 (A/A), *COMT* rs4680 (A/G), *DARPP32* rs907094 (A/G), *DARPP32* rs879606 (A/G), *DARPP32* rs3764352(C/T), *DBH* rs1611115(C/T), *PDE1C* rs10236197(T/T), *APOE* (E3/E3), *BDNF* rs6265(C/C), *ADAM12* rs496520 (C/C).

Наиболее часто (в 53,8 % случаев) в этих сочетаниях встречается полиморфный вариант *FOXO3* rs2490272 (T/T), который оказался информативным и при сравнении эффектов отдельных генов, что свидетельствует о существенном вкладе этого полиморфного варианта в детерминацию интеллекта.

Заключение. Результаты исследования уровня интеллекта в репрезентативной выборке белорусской популяции позволяют сделать вывод о том, что распределение значений интеллекта, определенных у представителей белорусской популяции с помощью теста Д. Векслера, смещено в сторону более высоких результатов. В белорусской популяции преобладают значения в диапазоне 110–130 баллов, среди которых выделяются значения в 120–130 баллов, что позволяет сделать вывод о том, что в белорусской популяции имеется большое количество индивидов с высокими показателями IQ.

Проведено молекулярно-генетическое сравнение групп с низким и высоким коэффициентами IQ по частотам отобранных в качестве кандидатов генов регуляции нейрогенеза, синаптической пластичности и нейромедиаторных систем мозга. Наиболее информативным для определения уровня интеллекта оказался ген *FOXO3* rs2490272 (T/T). Известно, что полиморфный вариант этого гена rs2490272 (6q21) обуславливает различия в нейрональной функции и соответственно влияет на показатель интеллектуальных способностей [12]. С помощью разработанной нами ранее компьютерной программы, учитывающей эффекты взаимодействия генов, выявлено 15 комплексов полиморфных генных вариантов, частоты которых статистически достоверно различаются в группах с низким и высоким уровнем интеллекта. Эти генные варианты могут быть использованы для оценки генетической предрасположенности к формированию интеллекта высокого уровня, что позволит оценивать перспективность кандидатов для экстремальных видов деятельности.

Благодарности. Работа выполнена в рамках реализации мероприятия «Разработка методики определения статуса генетических локусов и прижизненной модификации участков ДНК, влияющих на психоэмоциональный статус человека» НТП Союзного государства «Разработка инновационных геногеографических и геномных технологий идентификации личности и индивидуальных особенностей человека на основе изучения генофондов регионов Союзного государства» («ДНК-идентификация»).

Acknowledgements. The results obtained in the project “Development of a methodology for determining the status of genetic loci and lifetime modification of DNA sites that affect the psychoemotional status of a person” of the research-and-technological program of the Union State of Russia and Belarus “DNA Identification”.

Список использованных источников

1. Меркулов, И. П. Когнитивные способности / И. П. Меркулов. – М., 2005. – 182 с.
2. Холодная, М. А. Психология интеллекта: парадоксы исследования / М. А. Холодная. – СПб., 2002. – 264 с.
3. Гаврилова, Е. В. Вербальные способности: психолингвистический и дифференциально-психологический подходы / Е. В. Гаврилова, С. С. Белова // *Вопр. психолингвистики*. – 2012. – № 16. – С. 98–105.
4. A psychometric evaluation of the Mayer–Salovey–Caruso emotional intelligence test version 2.0 / B. R. Palmer [et al.] // *Intelligence*. – 2005. – Vol. 33, N 3. – P. 285–305. <https://doi.org/10.1016/j.intell.2004.11.003>
5. Smith, G. A. Clocking g: Relating intelligence and measures of timed performance / G. A. Smith, G. Stanley // *Intelligence*. – 1983. – Vol. 7, N 4. – P. 353–368. [https://doi.org/10.1016/0160-2896\(83\)90010-7](https://doi.org/10.1016/0160-2896(83)90010-7)
6. Vernon, P. A. Speed of information processing and general intelligence / P. A. Vernon // *Intelligence*. – 1983. – Vol. 7, N 1. – P. 53–70. [https://doi.org/10.1016/0160-2896\(83\)90006-5](https://doi.org/10.1016/0160-2896(83)90006-5)
7. Ушаков, Д. В. Психология интеллекта и одаренности / Д. В. Ушаков. – М., 2011. – 464 с.
8. Stumm, S. Using DNA to predict intelligence / S. Stumm, R. Plomin // *Intelligence*. – 2021. – Vol. 86. – Art. 101530. <https://doi.org/10.1016/j.intell.2021.101530>
9. Genome-wide association studies / E. Uffelmann [et al.] // *Nature Reviews Methods Primers*. – 2021. – Vol. 1. – Art. 59. <https://doi.org/10.1038/s43586-021-00061-y>
10. Multi-polygenic score approach to trait prediction / E. Krapohl [et al.] // *Molecular Psychiatry*. – 2018. – Vol. 23. – P. 1368–1374. <https://doi.org/10.1038/mp.2017.163>
11. Biological annotation of genetic loci associated with intelligence in a meta-analysis of 87,740 individuals / J. R. Coleman [et al.] // *Molecular Psychiatry*. – 2019. – Vol. 24. – P. 182–197. <https://doi.org/10.1038/s41380-018-0040-6>
12. Genome-wide association meta-analysis in 269,867 individuals identifies new genetic and functional links to intelligence / J. E. Savage [et al.] // *Nature Genetics*. – 2018. – Vol. 50. – P. 912–919. <https://doi.org/10.1038/s41588-018-0152-6>
13. Моссэ, И. Б. Разработка способа количественной оценки генетической предрасположенности к развитию полигенных патологий / И. Б. Моссэ, Н. Г. Седляр // *Наука и технологии Сибири*. – 2022. – № 4. – С. 28–30.
14. Multi-trait analysis of genome-wide association summary statistics using MTAG / P. Turley [et al.] // *Nature Genetics*. – 2018. – Vol. 50. – P. 229–237. <https://doi.org/10.1038/s41588-017-0009-4>
15. Наиболее информативные полиморфные варианты генов, ассоциированные с когнитивными способностями человека / Е. П. Янчук [и др.] // *Молекулярная и прикладная генетика*. – 2023. – Т. 35. – С. 164–176.

References

1. Merkulov I. P. *Cognitive abilities*. Moscow, 2005. 182 p. (in Russian).
2. Kholodnaya M. A. *Psychology of intelligence: research paradoxes*. Saint Petersburg, 2002, 2nd ed. 264 p. (in Russian).
3. Gavrilova E. V., Belova S. S. Verbal abilities: psycholinguistic and differential approach. *Voprosy psikholingvistiki* [Questions of Psycholinguistics], 2012, no. 3, pp. 98–105 (in Russian).
4. Palmer B. R., Gignac G., Manocha R., Stough C. A psychometric evaluation of the Mayer–Salovey–Caruso Emotional Intelligence Test Version 2.0. *Intelligence*, 2005, vol. 33, no. 3, pp. 285–305. <https://doi.org/10.1016/j.intell.2004.11.003>
5. Smith G. A., Stanley G. Clocking g: Relating intelligence and measures of timed performance. *Intelligence*, 1983, vol. 7, no. 4, pp. 353–368. [https://doi.org/10.1016/0160-2896\(83\)90010-7](https://doi.org/10.1016/0160-2896(83)90010-7)
6. Vernon P. A. Speed of information processing and general intelligence. *Intelligence*, 1983, vol. 7, no. 1, pp. 53–70. [https://doi.org/10.1016/0160-2896\(83\)90006-5](https://doi.org/10.1016/0160-2896(83)90006-5)
7. Ushakov, D. V. *Psychology of intelligence and giftedness*. Moscow, 2011. 464 p. (in Russian).
8. Stumm S., Plomin R. Using DNA to predict intelligence. *Intelligence*, 2021, vol. 86, art. 101530. <https://doi.org/10.1016/j.intell.2021.101530>
9. Uffelmann E., Huang Q. Q., Munung N. S., de Vries J., Okada Yu., Martin A. R., Martin H. C., Lappalainen T., Posthuma D. Genome-wide association studies. *Nature Reviews Methods Primers*, 2021, vol. 1, art. 59. <https://doi.org/10.1038/s43586-021-00061-y>
10. Krapohl E., Patel H., Newhouse S., Curtis C. J., von Stumm S., Dale P. S., Zabaneh D., Breen G., O’Reilly P. F., Plomin R. Multi-polygenic score approach to trait prediction. *Molecular Psychiatry*, 2018, vol. 23, pp. 1368–1374. <https://doi.org/10.1038/mp.2017.163>
11. Coleman J. R. I., Bryois J., Gaspar H. A., Jansen P. R., Savage J. E., Skene N., Plomin R., Muñoz-Manchado A. B., Linnarsson S., Crawford G., Hjerling-Leffler J., Sullivan P. F., Posthuma D., Breen G. Biological annotation of genetic loci

associated with intelligence in a meta-analysis of 87,740 individuals. *Molecular Psychiatry*, 2019, vol. 24, pp. 182–197. <https://doi.org/10.1038/s41380-018-0040-6>

12. Savage J. E., Jansen Ph. R., Stringer S., Watanabe K., Bryois J., de Leeuw C. A., Nagel M. [et al.]. Genome-wide association meta-analysis in 269,867 individuals identifies new genetic and functional links to intelligence. *Nature Genetics*, 2018, vol. 50, pp. 912–919. <https://doi.org/10.1038/s41588-018-0152-6>

13. Mosse I. B., Sedlyar N. G. Development of a method for quantitative assessment of genetic predisposition to the development of polygenic pathologies. *Nauka i tekhnologii Sibiri* [Science and Technology of Siberia], 2022, no. 4, pp. 28–30 (in Russian).

14. Turley P., Walters R. K., Maghziyan O., Okbay A., Lee J. J., Fontana M. A., Nguyen-Viet T. A. [et al.]. Multi-trait analysis of genome-wide association summary statistics using MTAG. *Nature Genetics*, 2018, vol. 50, pp. 229–237. <https://doi.org/10.1038/s41588-017-0009-4>

15. Yanchuk E. P., Mosse I. B., Sedlyar N. G., Mosse K. A., Kilchevsky A. V. The most informative polymorphic gene variants associated with human cognitive abilities. *Molekulyarnaya i prikladnaya genetika* [Molecular and Applied Genetics], 2023, vol. 35, pp. 164–175 (in Russian).

Информация об авторах

Моссе Ирма Борисовна – д-р биол. наук, гл. науч. сотрудник, профессор. Институт генетики и цитологии НАН Беларуси (ул. Академическая, 27, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: i.mosse@igc.by. ORCID: 0009-0001-0929-3810.

Докукина Татьяна Васильевна – д-р биол. наук, профессор, заместитель директора. РНПЦ психического здоровья (Долгиновский тракт, 152, 220053, Минск, Республика Беларусь). E-mail: polak0208@mail.ru. ORCID: 0000-0001-5147-8192.

Седляр Никита Геннадьевич – канд. биол. наук, ст. науч. сотрудник. Институт генетики и цитологии НАН Беларуси (ул. Академическая, 27, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: n.osennij@gmail.com. ORCID: 0009-0008-0088-8333.

Моссе Константин Альфредович – канд. биол. наук, вед. науч. сотрудник. Институт генетики и цитологии НАН Беларуси (ул. Академическая, 27, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kosmosse@yahoo.com. ORCID: 0009-0006-2237-6908.

Янчук Евгения Петровна – науч. сотрудник. Институт генетики и цитологии НАН Беларуси (ул. Академическая, 27, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: evgena2121@mail.ru. ORCID: 0009-0000-7508-426X.

Глебка Ольга Петровна – науч. сотрудник. РНПЦ психического здоровья (Долгиновский тракт, 152, 220053, Минск, Республика Беларусь). E-mail: olga.glebko90@gmail.com. ORCID: 0009-0007-8749-4582.

Ванькович Анастасия Александровна – науч. сотрудник. РНПЦ психического здоровья (Долгиновский тракт, 152, 220053, Минск, Республика Беларусь). E-mail: vankovich1996@mail.ru. ORCID: 0009-0003-0612-3044.

Кильчевский Александр Владимирович – академик, д-р биол. наук, гл. науч. сотрудник, профессор. Институт генетики и цитологии НАН Беларуси (ул. Академическая, 27, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kilchev@presidium.bas-net.by.

Information about the authors

Mosse Irma B. – D. Sc. (Biology), Chief Researcher, Professor. Institute of Genetics and Cytology of the National Academy of Sciences of Belarus (27, Akademicheskaya Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: i.mosse@igc.by. ORCID: 0009-0001-0929-3810.

Dokukina Tatyana V. – D. Sc. (Biology), Professor, Deputy Director. Republican Scientific and Practical Center for Mental Health (152, Dolginovsky tract, 220053, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: polak0208@mail.ru. ORCID: 0000-0001-5147-8192.

Sedlyar Nikita G. – Ph. D. (Biology), Senior Researcher. Institute of Genetics and Cytology of the National Academy of Sciences of Belarus (27, Akademicheskaya Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: n.osennij@gmail.com. ORCID: 0009-0008-0088-8333.

Mosse Konstantin A. – Ph. D. (Biology), Leading Researcher. Institute of Genetics and Cytology of the National Academy of Sciences of Belarus (27, Akademicheskaya Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kosmosse@yahoo.com. ORCID: 0009-0006-2237-6908.

Yanchuk Evgeniya P. – Researcher. Institute of Genetics and Cytology of the National Academy of Sciences of Belarus (27, Akademicheskaya Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: evgena2121@mail.ru. ORCID: 0009-0000-7508-426X.

Glebko Olga P. – Researcher. Republican Scientific and Practical Center for Mental Health (152, Dolginovsky tract, 220053, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: olga.glebko90@gmail.com. ORCID: 0009-0007-8749-4582.

Vankovich Anastasiya A. – Researcher. Republican Scientific and Practical Center for Mental Health (152, Dolginovsky tract, 220053, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vankovich1996@mail.ru. ORCID: 0009-0003-0612-3044.

Kilchevsky Alexandr V. – Academician, D. Sc. (Biology), Chief Researcher, Professor. Institute of Genetics and Cytology of the National Academy of Sciences of Belarus (27, Akademicheskaya Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kilchev@presidium.bas-net.by.

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

УДК 577.218.083.32:616-022.854:633.878.43(476)
<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-4-325-334>

Поступило в редакцию 16.04.2024
Received 16.04.2024

О. Ю. Пархомчук, Е. Г. Фомина, Е. Е. Григорьева

*Научно-исследовательский институт гигиены, токсикологии, эпидемиологии, вирусологии
и микробиологии государственного учреждения «Республиканский центр гигиены, эпидемиологии
и общественного здоровья», Минск, Республика Беларусь*

ГЕНЕТИЧЕСКАЯ ВАРИАБЕЛЬНОСТЬ ГЛАВНОГО АЛЛЕРГЕНА ПЫЛЬЦЫ БЕРЕЗЫ BET V 1 И ХАРАКТЕРИСТИКА В- И Т-КЛЕТОЧНЫХ ЭПИТОПОВ

(Представлено академиком Л. П. Титовым)

Аннотация. Исследована пыльца березы повислой, собранная в период апрель–май 2020, 2021 гг. на территории шести областей Республики Беларусь, с целью определения разнообразия эндемичных генетических вариантов главного аллергена пыльцы березы Bet v 1. Получены рекомбинантные векторные конструкции, содержащие гены, кодирующие различные изоформы изучаемого аллергена. Определена нуклеотидная последовательность клонированных фрагментов. Проведен анализ результатов исследования спектра изоформ белка Bet v 1. Полученные последовательности в той или иной степени соответствуют 11 генетическим вариантам изучаемого аллергена. В пределах одного дерева определено 7 изоформ Bet v 1. Преобладающей изоформой аллергена пыльцы березы Bet v 1 на территории Республики Беларусь является Bet v 1.0101 (Bet v 1a, X15877.1). Установленные варианты проанализированы на предмет их потенциальной аллергенности путем скрининга аминокислот, которые по данным литературы идентифицированы как влияющие на связывание IgE. Анализ аминокислотных остатков, входящих в состав IgE-связывающих конформационных эпитопов, выявил аминокислотные замены, проявляющие разнонаправленную (высокую или низкую) IgE-связывающую активность в положениях 31, 58, 113, 114, 126. Исследована структура доминантных эпитопов, распознаваемых рецептором Т-клеток. Обнаружено, что С-концевой иммунодоминантный Т-клеточный эпитоп Bet v 1_{143–157} является высококонсервативным среди различных изоформ аллергена, в отличие от эпитопа Bet v 1_{78–93}, расположенного в центральной области. Выявленные замены аминокислот изучаемых участков могут влиять на активацию Т-клеток, кросс-реактивность и существенно повышать вариативность ожидаемой IgE-опосредованной реакции.

Ключевые слова: Bet v 1, главный аллерген, пыльца березы, *Betula pendula*, PR-10, изоформы

Для цитирования. Пархомчук, О. Ю. Генетическая вариабельность главного аллергена пыльцы берёзы Bet v 1 и характеристика В- и Т-клеточных эпитопов / О. Ю. Пархомчук, Е. Г. Фомина, Е. Е. Григорьева // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2024. – Т. 68, № 4. – С. 325–334. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-4-325-334>

Olga Yu. Parkhomchuk, Elena G. Fomina, Elena E. Grigorieva

*Research Institute of Hygiene, Toxicology, Epidemiology, Virology and Microbiology of the State Institution
«Republican Center for Hygiene, Epidemiology and Public Health», Minsk, Republic of Belarus*

GENETIC VARIABILITY OF THE MAJOR BIRCH POLLEN ALLERGEN BET V 1 AND CHARACTERIZATION OF B- AND T-CELL EPITOPES

(Communicated by Academician Leonid P. Titov)

Abstract. The hanging birch pollen collected in the period April – May 2020, 2021 in the territory of six regions of the Republic of Belarus was studied. Recombinant plasmid DNA was obtained. A nucleotide sequence of cloned fragments was determined. The results on the spectrum of isoforms of the Bet v 1 protein were analyzed. The obtained sequences corresponded to one degree or another to 11 genetic variants of the studied allergen. There were 7 isoforms of Bet v 1 defined within one tree. The predominant isoform of the birch pollen allergen Bet v 1 in the territory of the Republic of Belarus was Bet v 1.0101 (Bet v 1a, X15877.1). The identified variants were analyzed for their potential allergenicity by screening amino acids that according to the literature data were identified as affecting IgE-binding. The analysis of amino acid residues included in the IgE-binding conformational epitopes revealed amino acid substitutions exhibiting the multidirectional (high or low) IgE-binding activity in positions 31, 58, 113, 114, 126. The structure of dominant epitopes recognized by the T-cell receptor was studied. It was found that the C-terminal immunodominant T-cell epitope Bet v 1_{143–157} is highly conserved among various isoforms of the allergen in contrast to the epitope Bet v 1_{78–93} located in the central region. The revealed amino acid substitutions of the studied sites can affect the activation of T-cells, cross-reactivity and significantly increase the variability of the expected IgE-mediated reaction.

Keywords: Bet v 1, main allergen, birch pollen, *Betula pendula*, PR-10, isoforms

For citation. Parkhomchuk O. Yu., Fomina E. G., Grigorieva E. E. Genetic variability of the major birch pollen allergen Bet v 1 and characterization of B- and T-cell epitopes. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2024, vol. 68, no. 4, pp. 325–334 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-4-325-334>

Введение. Естественный ареал березы повислой (*Betula pendula* Roth.) занимает зону умеренного климата и охватывает почти всю Европу и Северную Америку. Пыление берез, наблюдаемое в апреле–мае, зачастую является основной причиной весеннего поллиноза и значительно снижает качество жизни огромного количества людей. Главный аллерген пыльцы березы Bet v 1 провоцирует IgE-опосредованный иммунный ответ у более чем 90 % людей с данным видом аллергии. Bet v 1 принадлежит к классу белков PR-10 (pathogenesis-related proteins), включающих в себя большую группу аэроаллергенов и распространенных пищевых аллергенов [1]. Для представителей этого семейства характерен небольшой размер (154–163 аминокислоты), молекулярная масса 17 кДа и сходная вторичная структура. Известно, что белки PR-10 кодируются небольшим числом генов, которые экспрессируются изначально в корнях и в ответ на различные стрессы и повреждения тканей индуцируются во всех частях растения. Гены, экспрессируемые в пыльце березы повислой, кодируют смесь изоформ Bet v 1 с различной IgE-реактивностью. Изоформы Bet v 1 обладают высоковариабельными иммуногенными и аллергенными свойствами. Варианты с высокой и низкой IgE-реактивностью кодируются разными генами, и одно пыльцевое зерно березы имеет генетический потенциал для образования смеси изоформ [2–5].

Варианты аллергена Bet v 1 отличаются между собой чаще всего только несколькими аминокислотами, тем не менее, эти отличия могут значительно сказаться на способности связываться с IgE. Идентифицированы аминокислоты, влияющие на IgE-связывающую активность Bet v 1 [2; 4; 6]. По литературным данным по способности индуцировать иммунный ответ выделяют 9 вариантов аллергена Bet v 1 (a, b, c, d, e, f, g, j, l), сгруппированных в три класса, каждый из которых объединяет молекулы, проявляющие высокую (a, e и j), промежуточную (b, c и f) и низкую/отсутствие (d, g и l) IgE-связывающую активность [6]. Были выявлены существенные различия в составе и количестве изоформ при исследовании протеомного профиля экстрактов пыльцы березы различного происхождения или вида. Как выяснилось, Bet v 1a – первая изоформа, описанная на уровне ДНК – является наиболее распространенной изоформой (содержание в экстрактах пыльцы от 50 до 70 %). Содержание изоформы Bet v 1d составляет 20 %, Bet v 1b – от 3 до 20 %, Bet v 1f – от 2 до 8 % и Bet v 1j – ~1 % [1; 7; 8].

Установлено, что в пыльце одного дерева экспрессируется от 4 до 6 изоформ аллергена Bet v 1. Варианты Bet v 1, обнаруживаемые в пыльце, кодируются семью генами первых двух подсемейств группы PR-10 березы повислой. Известно, что изоформа Bet v 1a, проявляющая высокую IgE-связывающую активность, кодируется геном Bet v 1.01A. Изоформы Bet v 1c и f, относящиеся ко второму классу по способности индуцировать иммунный ответ, кодируются генами Bet v 1.01C и Bet v 1.02C, а изоформа Bet v 1d, характеризующаяся низкой IgE-связывающей активностью – геном Bet v 1.01B. Причины, обуславливающие развитие вариантов аллергена Bet v 1 с различной IgE-реактивностью, на данный момент не установлены [1; 9].

В настоящее время вариабельные нуклеотидные последовательности Bet v 1 объединены подкомитетом по номенклатуре аллергенов Всемирной организацией здравоохранения и Международным союзом иммунологических обществ в отдельную базу данных. Официальная номенклатура аллергенных белков основана на биномиальной номенклатуре Линнея, определяющей роды и виды всех организмов. Что касается белка Bet v 1, то основным критерием включения новой нуклеотидной последовательности в базу служит подтвержденная экспрессия гена в пыльце березы повислой, как минимум, на уровне мРНК. В соответствии с принципами, лежащими в основе формирования номенклатуры, аллергены с подобными биохимическими функциями, молекулярной массой и идентичностью последовательности более 67 % относят к изоаллергенам. В базе данных в настоящий момент зарегистрировано три изоаллергена Bet v 1: Bet v 1.01, Bet v 1.02, Bet v 1.03. Сходные последовательности группируются как варианты (изоформы) изоаллергена, если они демонстрируют идентичность более 90 %. Выделяют 27 изоформ аллергена

Bet v 1, к которым относятся 32 последовательности из GenBank, размещенного в NCBI (National Center for Biotechnology Information). В современной номенклатуре, например, изоформе Bet v 1a соответствует аллерген Bet v 1.0101, а варианту Bet v 1d – Bet v 1.0102 и т. д. Варианты с разными нуклеотидными последовательностями, но идентичными аминокислотными, индивидуальных обозначений не имеют [10; 11].

По данным литературы известно, что существуют значительные генетические различия между отдельными деревьями березы повислой даже в пределах одной среды обитания. Относительное обилие определенных вариантов Bet v 1 будет влиять на аллергенность пыльцы [9].

Целью работы являлось изучение спектра изоформ аллергена Bet v 1 в пыльце берез, произрастающих на территории Республики Беларусь, и характеристика В- и Т-клеточных эпитопов.

Объекты и методы исследования. Для исследования была использована пыльца берез (*Betula pendula*), кластеризованных по 9 группам в зависимости от места произрастания (населенный пункт), собранная в период апрель–май 2020, 2021 гг. на территории шести областей Республики Беларусь.

Выделение суммарной РНК из образцов пыльцы осуществлялось методом, основанным на применении LiCl [12].

Синтез кДНК на матрице РНК осуществляли с помощью реакции обратной транскрипции с применением набора реагентов «RevertAid First cDNA Synthesis Kit» производства Thermo Scientific (США), согласно прилагаемой инструкции.

Получение продуктов амплификации кодирующей части гена, кодирующего белок Bet v 1, выполнялось методом ПЦР с использованием специфических олигонуклеотидных последовательностей, синтезированных ООО «АртБиоТех», Республика Беларусь:

BetvldH 5' – CGCGAAGCTTATGGGTGTTTTCAATTACGA – 3' (прямой),

BetvlrX 5' – GCGCCTCGAGGTTGTAGGCATCGGAGTG – 3' (обратный).

Состав реакционной смеси: по 15 пмоль праймеров (ООО «АртБиоТех», Республика Беларусь), 2,5 мкл 10х буфера, 1,5 мМ MgCl₂, 0,2 мМ дНТФ, 1 мкл кДНК, 1,25 ед. АртStart-полимеразы (ООО «АртБиоТех», Республика Беларусь), деионизованная вода до конечного объема 25 мкл. Режим амплификации: 95 °С – 2 мин; 95 °С – 45 с, 55 °С – 45 с, 72 °С – 45 с, количество циклов – 35; 72 °С – 10 мин.

Анализ фрагментов ДНК, полученных в результате проведения ПЦР, осуществляли методом электрофореза в 1,5 %-ном агарозном геле. Электрофорез вели в трис-боратном буфере, рН 8,0, в течение 45 мин. ДНК визуализировали с помощью окрашивания геля бромистым этидием с последующим просмотром в УФ.

Для клонирования очищенного ПЦР-фрагмента в полилинкер вектора pJET1.2/blunt (Thermo Scientific, США) по «тупым» концам был применен набор CloneJET PCR Cloning Kit (Thermo Scientific, США) в соответствии с инструкцией производителя.

Лигирование проводили в объеме 20 мкл. В качестве лигирующего фермента использовали T4 DNA Ligase (Thermo Scientific, США) согласно инструкции производителя.

Трансформацию бактериальных клеток *Escherichia coli XLBlue (recA1 endA1 gyrA96 thi-1 hsdR17 supE44 relA1 lac [F' proAB lacI qZAM15 Tn10 (Tet r)])* лигазной смесью осуществляли методом теплового шока. Селекция трансформированных бактериальных клеток выполнялась на среде LB (Titan Biotech, Индия), содержащей 50 мкг/мл ампициллина.

Выделение плазмидной ДНК проводилось колоночным методом с использованием набора реагентов GeneJET Plasmid Miniprep Kit (Thermo Scientific, США) в соответствии с инструкцией производителя.

Специфичность клонированного фрагмента подтверждалась секвенированием по методу Сэнгера [13]. Постановка секвенирующей реакции осуществлялась с использованием набора Brilliant Dye Terminator V3.1 Cycle Sequencing Kit (Thermo Scientific, США) в соответствии с инструкцией производителя. Разделение фрагментов ДНК, полученных в результате секвенирующей реакции, проводилось методом капиллярного электрофореза на генетическом анализаторе 3500xL Applied Biosystems. Последующая обработка полученных данных выполнялась при помощи программы Bioedit Sequence Alignment Editor ver. 7.2.5. Идентификация гомологичных

генов Bet v 1 была реализована с помощью программы BLAST (Basic Local Alignment Search Tool) с использованием известных последовательностей на уровне нуклеотидов и белков [13].

Результаты и их обсуждение. В результате исследования получено 49 рекомбинантных плазмидных ДНК с клонированными генами, кодирующими единичные копии изоформ белка Bet v 1. Определено 49 нуклеотидных последовательностей, соответствующих 36 различным пептидам, которые в той или иной степени соотносятся с 11 вариантами аллергена Bet v 1. В пыльце одного дерева установленные последовательности кодировали белки, с разной степенью сходства (от 93 до 100 %) соответствующие 7 изоформам главного аллергена пыльцы березы. Не все идентифицированные генетические варианты соотносились с изоаллергенами, размещенными в базе данных аллергенных белков. Часть из них проявила максимальное сходство с депонентами GenBank, которые не включены в перечень аллергенов (рис. 1).

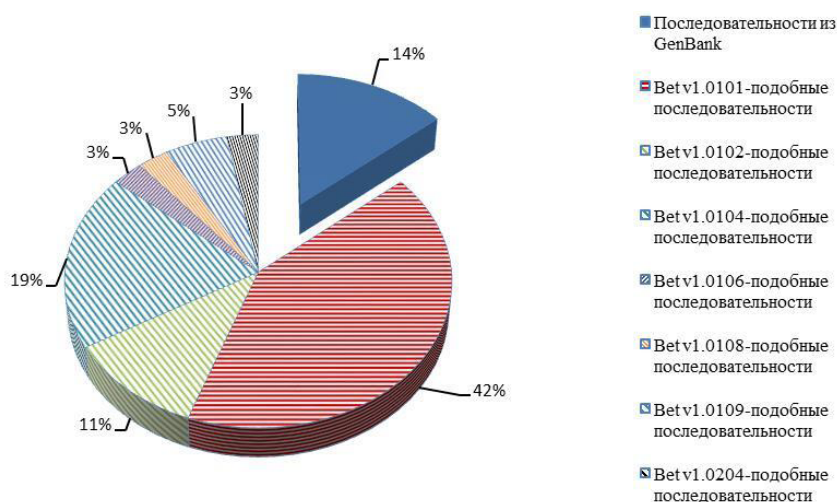


Рис. 1. Структура спектра изоформ Bet v 1. Заштрихованные участки соответствуют последовательностям, сходным с изоформами из базы данных аллергенных белков, незаштрихованный участок – последовательностям из GenBank

Fig. 1. The structure of the spectrum of Bet v 1 isoform. The shaded areas correspond to sequences similar to isoforms from the database of allergenic proteins, the unshaded area corresponds to sequences from GenBank

На диаграмме видно, что 14 % установленных последовательностей максимально сходны с задепонированными только в GenBank. Большая часть (86 %) выявленных вариантов соответствует 7 изоформам 2 изоаллергенов, размещенных в базе данных аллергенных белков, среди которых преобладают Bet v 1.0101-подобные последовательности (42 %); за ними следует группа, объединенная вариантом Bet v 1.0104 – 19 %, третье место (11 %) занимают Bet v 1.0102-подобные последовательности. Изоаллерген Bet v 1.02 представлен только одним вариантом – максимально сходным с изоформой Bet v 1.0204 – и составил минимальных 3 % от общего количества секвенированных последовательностей.

Детальный анализ генетического разнообразия изоформ белка Bet v 1 приведен в таблице.

Выявлено, что 7 полученных клонов (14,3 %) (Bet v 1bel.1) содержали плазмиды с фрагментом гена, кодирующим белок, идентичный по аминокислотному составу наиболее распространенной, по данным литературы, изоформе Bet v 1.0101 (Bet v 1a, X15877.1) [1]. Еще 12 последовательностей (24,5 %) (Bet v 1bel.2 – Bet v 1bel.11, Bet v 1bel.15) отличались от Bet v 1.0101 максимально на 13 нуклеотидов, приводящих к замене аминокислот в 4 позициях. В 4 случаях (8,2 %) (Bet v 1bel.16) выявленные аминокислотные последовательности полностью соответствовали варианту Bet v 1.0102 (Bet v 1 d/h, X77266.1, X77270.1). Три последовательности (6,1 %) (Bet v 1bel.17 – Bet v 1bel.19) отличались от изоформы Bet v 1.0102 предельно на три нуклеотида, что соответствовало 1–2 аминокислотным заменам. Три клон (6,1 %) (Bet v 1bel.20) содержали плазмиды со вставкой гена, кодирующего белок Bet v 1.0104 (Bet v 1 f/i, X77268.1, X77274.1). Четыре последовательности (8,2 %) (Bet v 1bel.21 – Bet v 1bel.24) отличались от варианта Bet v 1.0104 максимально на 10 мутаций на уровне нуклеиновых кислот и на 3 замены на уровне аминокислот. Один из полученных клонов

Сравнение полученных эндемичных изоформ с депонентами GenBank и базы данных аллергенных белков

Comparison of derived endemic isoforms with depositions of the GenBank and the allergenic protein database

Наименование эндемичной изоформы Name of endemic isoform	Количество рекомбинантных плазмид, содержащих соответствующий фрагмент гена (n / %) Number of recombinants plasmids containing the corresponding gene fragment (n / %)	Наименование изоформы (варианта) Name of isoform (variant)	Максимальное количество нуклеотидных замен (n) Maximum number of nucleotide substitutions (n)	Максимальное количество аминокислотных замен (n) Maximum number of amino acid substitutions (n)
<i>Из базы данных аллергенных белков</i> <i>From the database of allergenic proteins</i>				
Bet v lbel.1	7 / 14,3	Bet v 1.0101	3	0
Bet v lbel.2	1 / 2,0		2	1
Bet v lbel.3	1 / 2,0		1	1
Bet v lbel.4	1 / 2,0		5	2
Bet v lbel.5	1 / 2,0		2	2
Bet v lbel.6	1 / 2,0		10	2
Bet v lbel.7	2 / 4,1		5	3
Bet v lbel.8	1 / 2,0		8	3
Bet v lbel.9	1 / 2,0		11	3
Bet v lbel.10	1 / 2,0		5	3
Bet v lbel.11	1 / 2,0		12	4
Bet v lbel.12	1 / 2,0		16	9
Bet v lbel.13	2 / 4,1		21	11
Bet v lbel.14*	1 / 2,0		0	0
Bet v lbel.15	1 / 2,0		13	4
Bet v lbel. 16	4 / 8,2	Bet v 1.0102	3	0
Bet v lbel.17	1 / 2,0		4	1
Bet v lbel.18	1 / 2,0		3	1
Bet v lbel.19	1 / 2,0		3	2
Bet v lbel.20	3 / 6,1	Bet v 1.0104	0	0
Bet v lbel.21	1 / 2,0		6	1
Bet v lbel.22	1 / 2,0		1	1
Bet v lbel.23	1 / 2,0		9	2
Bet v lbel.24	1 / 2,0		10	3
Bet v lbel.25	1 / 2,0		13	5
Bet v lbel.26	1 / 2,0	13	8	
Bet v lbel.27	1 / 2,0	Bet v 1.0106	9	2
Bet v lbel.28	1 / 2,0	Bet v 1.0108	4	1
Bet v lbel.29	1 / 2,0		13	7
Bet v lbel.30*	1 / 2,0	Bet v 1.0109	10	4
Bet v lbel.31	1 / 2,0	Bet v 1.0204	3	1
<i>Из GenBank</i> <i>From GenBank</i>				
Bet v lbel.32	1 / 2,0	EU526164.1	0	0
Bet v lbel.33	1 / 2,0	DQ296608.1	2	0
Bet v lbel.34	1 / 2,0	EU526246.1	1	1
Bet v lbel.35	1 / 2,0		4	2
Bet v lbel.36	1 / 2,0	AJ001554.1	4	2

Пр и м е ч а н и е: * – Последовательности с укороченной открытой рамкой считывания.

Note: * – Sequences with a shortened open reading frame.

(2,0 %) (Bet v lbel.27) содержал плазмиду с фрагментом гена, кодирующим белок, различающийся с вариантом Bet v 1.0106 (Bet v 1j, X77271.1) двумя аминокислотными заменами. Только одной аминокислотой различались две установленные последовательности (4,1 %) (Bet v lbel.28, Bet v lbel.31) от изоформ Bet v 1.0108 (Z80100.1) и Bet v 1.0204 (Bet v 1 m/n, X81972.1, X82028.1) соответственно. Еще шесть клонов (12,2 %) (Bet v lbel.12, Bet v lbel.13, Bet v lbel.25, Bet v lbel.26, Bet v lbel.29) содержали плазмиды с фрагментами генов, кодирующих белки, которые значительно отличались по аминокислотному составу от известных изоформ: количество замен составляло от 5 до 11 (рис. 2, а).

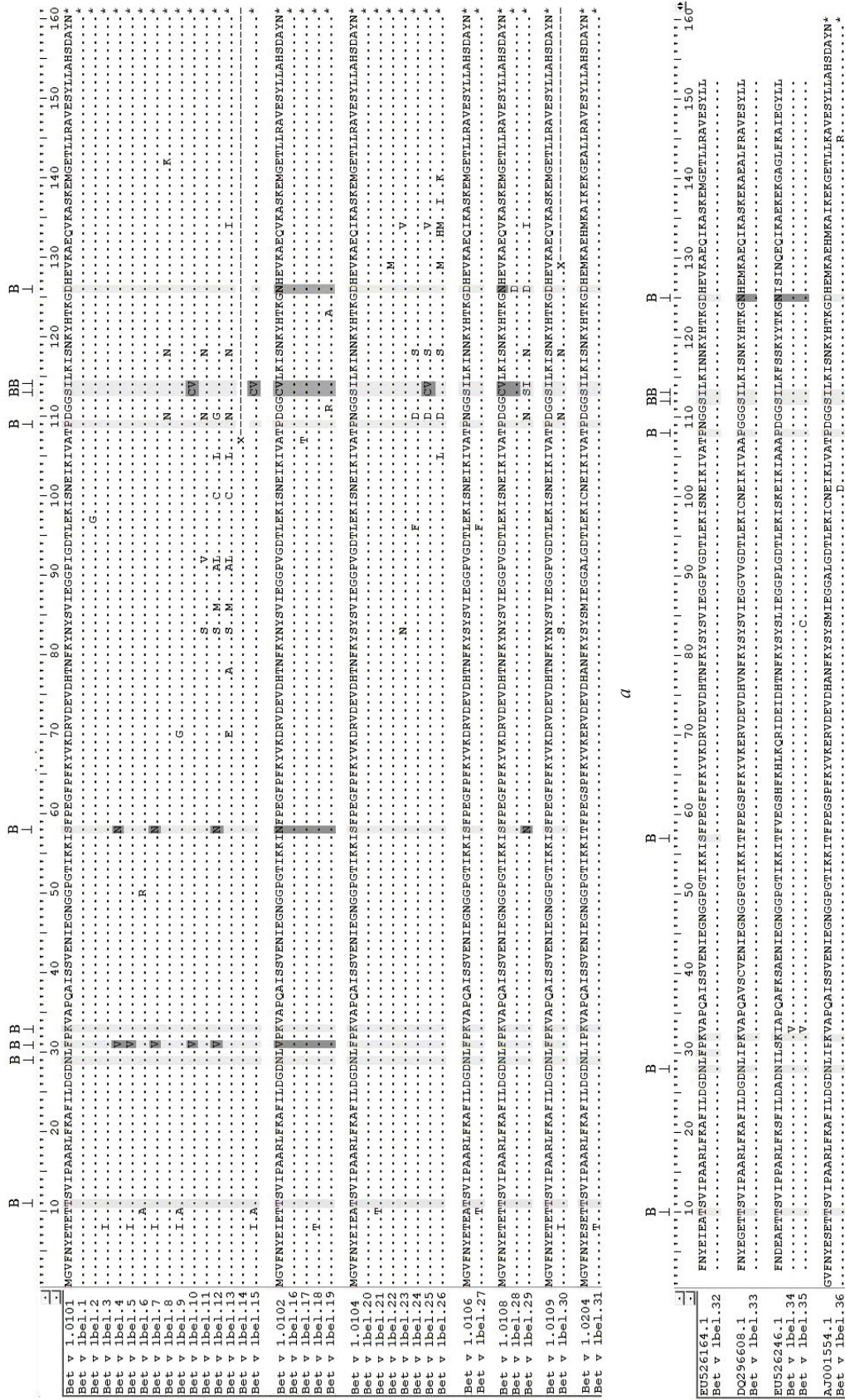


Рис. 2. Выравнивание полученных аминокислотных последовательностей: *a* – относительно депонентов базы данных алергенных белков; *b* – относительно депонентов GenBank. Аминокислоты, ассоциированные с высокой IgE-связывающей активностью выделены светло-серым цветом, с низкой – темно-серым цветом
 Fig. 2. Alignment of the obtained amino acid sequences: *a* – relative to the depositors of the database of allergenic proteins; *b* – relative to the depositors of GenBank. Amino acids associated with isoforms with high IgE-binding activity are highlighted in light gray, with low – dark gray

В процессе исследования были обнаружены две последовательности (4,1 %) с укороченной открытой рамкой считывания. В первом случае длина составила 320 п. н. (106 аминокислот), во втором – 385 п. н. (128 аминокислот). Полученные секвенированные последовательности (Bet v 1bel.14, Bet v 1bel.30) имели наивысшую гомологию с вариантами Bet v 1.0101 и Bet v 1.0109 (Z80101.1) (рис. 2, a).

В 5 случаях (10,2 %) (Bet v 1bel.32 – Bet v 1bel.36) полученные секвенированные последовательности максимально соответствовали депонентам GenBank. В двух вариантах наблюдалось полное совпадение по аминокислотному составу с последовательностями EU526164.1 и DQ296608.1, а в трех – выявлено до 2 аминокислотных замен по сравнению с депонентами EU526246.1 и AJ001554.1 (рис. 2, b). В данных секвенированных последовательностях были обнаружены и некодирующие участки – интроны, положение которых было практически идентичным во всех анализируемых последовательностях. В двух случаях (Bet v 1bel.34 – 35) некодирующие участки отсутствовали. Тем не менее, результаты выравнивания полученных секвенированных последовательностей с известными последовательностями GenBank показали практически полное соответствие кодирующих частей с депонентом EU526246.1. Во всех остальных вариантах сайтом сплайсинга на 5'-конце являлся AG:GT, а на 3'-конце – AG:GC, что характерно для растительных организмов [9]. Размеры интронов варьировали от 84 до 104 п. н. (рис. 3). По данным литературы наличие интронных последовательностей может стимулировать инициацию транскрипции, повышать стабильность пре-мРНК в ядре или скорость экспорта мРНК в цитоплазму [14].

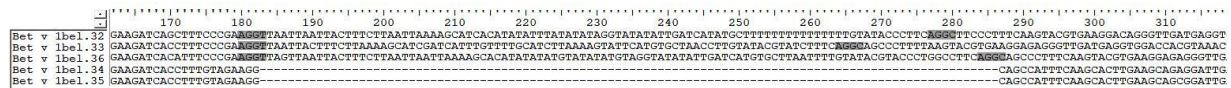


Рис. 3. Выравнивание некодирующих областей

Fig. 3. Alignment of non-coding regions

Структурное определение IgE-связывающих В-клеточных эпитопов белка Bet v 1 имеет важное значение при разработке рекомбинантных аллергенов, которые могут быть использованы для диагностики и лечения аллергии на пыльцу березы, так как замена даже нескольких аминокислот может значительно сказаться на способности связываться с IgE. Еще одной функцией В-клеточных эпитопов является их участие в перекрестных реакциях с Bet v 1-гомологичными белками. По данным литературы определены аминокислотные остатки, влияющие на аллергенность Bet v 1 и располагающиеся в последовательности на участке от 11 до 126 позиции [3; 4]. Данные аминокислоты входят в состав В-клеточных эпитопов белка, которые являются конформационными и располагаются на различных структурных элементах Bet v 1. На рис. 4 представлена трехмерная структура основного аллергена пыльцы березы, установленная с использованием методов рентгеновской кристаллографии и ядерного магнитного резонанса [15]. Аминокислотные остатки, образующие В-клеточные эпитопы, находятся на внешней поверхности антигена.

Полученные нами данные по изучению аминокислотных замен показали, что в группах Bet v 1.0101- и Bet v 1.0104-подобных последовательностей в положениях 31, 58, 113, 114 наблюдались замены аминокислот, ассоциированных с вариантами с высокой IgE-связывающей активностью (Phe, Ser, Ser, Ile), на аминокислоты с соответствующей низкой активностью (Val, Asn, Cys, Val) относительно эталонной изоформы. А в группе выравнивания относительно Bet v 1.0108 в позициях 113, 114 и 126, наоборот, выявлены замены аминокислот, которые соотносят с низкой IgE-связывающей способностью белка (Cys, Val, Asn) на аминокислоты, характерные для изоформ, проявляющих высокую IgE-связывающую активность

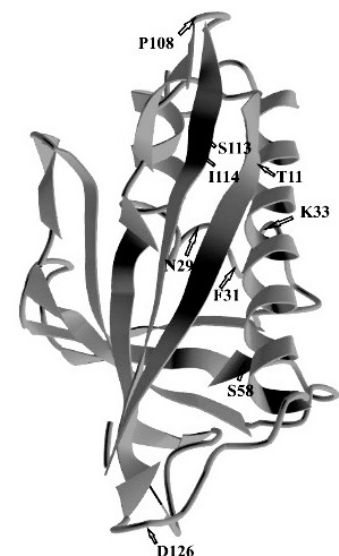


Рис. 4. Молекулярное моделирование и картирование на поверхности Bet v 1 аминокислотных остатков (отмечены стрелками), входящих в состав В-клеточных эпитопов [15]

Fig. 4. Molecular modeling and mapping on the surface of Bet v 1 amino acid residues (marked with arrows) that are part of B-cell epitopes [15]

(Ser, Ile, Asp). В этой же группе в одной из последовательностей в 58 аминокислотном положении наблюдается замена Ser (высокая IgE-связывающая активность) на Asn (низкая IgE-связывающая активность). Выявленные замены могут значительно увеличивать вариабельность предполагаемой IgE-реактивности среди исследуемых групп. От 1 до 4 аминокислотных замен наблюдалось в группах, объединенных вариантами Bet v 1.0102, Bet v 1.0106, Bet v 1.0109, Bet v 1.0204, EU526246.1 и AJ001554.1, однако эти аминокислоты не относятся к влияющим на аллергенность белка (рис. 1).

По литературным данным известны два основных Т-клеточных эпитопа, которые занимают участки, расположенные между 78 и 93 и между 143 и 157 аминокислотами. Эти пептиды вызывают клеточный иммунный ответ у более, чем 60 % пациентов с поллинозом, обусловленным главным аллергеном пыльцы березы, и участвуют в перекрестной реактивности на уровне Т-клеток между данным респираторным аллергеном и Bet v 1-гомологичными белками [16] (рис. 5).

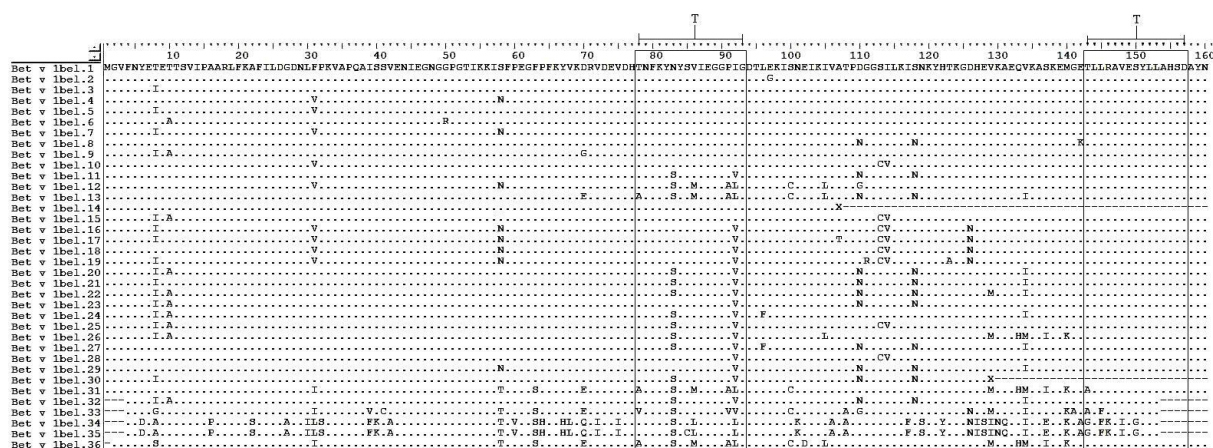


Рис. 5. Сравнение доминантных Т-клеточных эпитопов Bet v 1 в полученных последовательностях

Fig. 5. Comparison of dominant Bet v 1 T-cell epitopes in the obtained sequences

Иммунодоминантный Т-клеточный эпитоп Bet v 1_{143–157} расположен на С-конце высококонсервативной среди различных изоформ области. В ряду последовательностей, идентичных или близких депонентам из базы данных аллергенных белков, на данном участке выявлена единичная аминокислотная замена в 143 положении (Thr на Ala) в варианте Bet v Ibel.31. Что же касается пептидов, не отнесенных к аллергенам (Bet v Ibel.32 – Bet v Ibel.36), то только в одной последовательности (Bet v Ibel.36) этот участок был полноразмерным. Отличия в аминокислотном составе не обнаружены.

Т-клеточный эпитоп Bet v 1_{78–93}, расположенный в центральной области, оказался более вариабельным и содержал аминокислотные замены в большинстве вариантов, что, по литературным данным, может влиять на активацию Т-клеток и клеточную перекрестную реактивность [16].

Заключение. Определен спектр изоформ Bet v 1 березы повислой, произрастающей на территории Республики Беларусь. Показано высокое генетическое разнообразие клонированных последовательностей. Несмотря на то что все полученные варианты экспрессируются в виде РНК в пыльце, часть выявленных последовательностей (14 %) не входит в состав базы данных аллергенов. Как и ожидалось, большинство полученных последовательностей (36,7 %) идентичны или максимально подобны (от 97,5 до 99,4 %) по аминокислотному составу аллергену Bet v 1.0101, что соответствует результатам исследований, проведенных в других европейских странах: Австрии, Швеции, Нидерландах [6–8; 17]. 29 секвенированных последовательностей (59,2 %) с разной степенью сходства (от 93,1 до 100 %) гомологичны еще 10 вариантам Bet v 1, часть из которых ($n = 6$) задепонирована в базе данных аллергенных белков. Укороченная рамка считывания была обнаружена в 2 случаях. Установлено, что в пыльце одного дерева экспрессируются белки, соответствующие 7 изоформам главного аллергена пыльцы березы.

Выявлены интронированные участки, прерывающие кодирующую часть гена в 3 секвенированных последовательностях, что по данным литературы может повышать стабильность пре-

мРНК в ядре, скорость экспорта мРНК в цитоплазму, а также стимулировать инициацию транскрипции [14].

В процессе исследования были проанализированы аминокислотные остатки, входящие в состав IgE-связывающих конформационных эпитопов и влияющие на аллергенность Bet v 1. В пяти из рассмотренных позиций были обнаружены аминокислотные замены (в 31, 58, 113, 114, 126 положениях), которые ассоциированы с изоформами, проявляющими разнонаправленную (высокую или низкую) IgE-связывающую активность.

Во всех установленных вариантах проведен анализ состава и структуры линейных Т-клеточных эпитопов. Интересно отметить, что С-концевой иммунодоминантный Т-клеточный эпитоп Bet v 1_{143–157} оказался высококонсервативным среди различных изоформ аллергена, в отличие от эпитопа Bet v 1_{78–93}, расположенного в центральной области и содержавшего аминокислотные замены в большинстве вариантов. Аминокислотные замены наблюдались в следующих позициях: 78, 83, 86, 91 и 92. Выявленная вариабельность данного участка, по литературным данным, может влиять на активацию Т-клеток и клеточную перекрестную реактивность [16].

Последовательности с установленными аминокислотными заменами представлены в GenBank (коды доступа PP639721, PP663111–PP6663140).

Список использованных источников

- Breiteneder, H. The History and Science of the Major Birch Pollen Allergen Bet v 1 / H. Breiteneder, D. Kraft // *Biomolecules*. – 2023. – Vol. 13, N 7. – Art. 1151. <https://doi.org/10.3390/biom13071151>
- Ligand recognition of the major birch pollen allergen Bet v 1 is isoform dependent / C. Seutter von Loetzen [et al.] // *PLoS One*. – 2015. – Vol. 10, N 6. – Art. e0128677. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0128677>
- Seven different genes encode a diverse mixture of isoforms of Bet v 1, the major birch pollen allergen / M. Schenk [et al.] // *BMC Genomics*. – 2006. – Vol. 7. – Art. 168. <https://doi.org/10.1186/1471-2164-7-168>
- Naturally occurring hypoallergenic Bet v 1 isoforms fail to induce IgE responses in individuals with birch pollen allergy / S. Wagner [et al.] // *J. Allergy Clin. Immunol.* – 2008. – Vol. 121, N 1. – P. 246–252. <https://doi.org/10.1016/j.jaci.2007.08.006>
- Purification and characterization of recombinant Bet v I, the major birch pollen allergen. Immunological equivalence to natural Bet v I / F. D. Ferreira [et al.] // *J. Biol. Chem.* – 1993. – Vol. 268, N 26. – P. 19574–19580. [https://doi.org/10.1016/s0021-9258\(19\)36554-8](https://doi.org/10.1016/s0021-9258(19)36554-8)
- Proteomic profiling of birch (*Betula verrucosa*) pollen extracts from different origins / A. Erler [et al.] // *Proteomics*. – 2011. – Vol. 11, N 8. – P. 1486–1498. <https://doi.org/10.1002/pmic.201000624>
- Isoforms of Bet v 1, the major birch pollen allergen, analyzed by liquid chromatography, mass spectrometry, and cDNA cloning / I. Swoboda [et al.] // *J. Biol. Chem.* – 1995. – Vol. 270, N 6. – P. 2607–2613. <https://doi.org/10.1074/jbc.270.6.2607>
- Characterization of PR-10 genes from eight *Betula* species and detection of Bet v 1 isoforms in birch pollen / M. Schenk [et al.] // *BMC Plant Biol.* – 2009. – Vol. 9. – Art. 24. <https://doi.org/10.1186/1471-2229-9-24>
- Update of the WHO/IUIS Allergen Nomenclature Database based on analysis of allergen sequences / C. Radauer [et al.] // *Allergy*. – 2014. – Vol. 69, N 4. – P. 413–419. <https://doi.org/10.1111/all.12348>
- Allergen Nomenclature [Electronic resource] – Mode of access: <http://www.allergen.org/index.php>. – Date of access: 01.04.2024.
- Isolation of total RNA from pollens / K. Bijli [et al.] // *Preparat. Biochem. Biotechnol.* – 2001. – Vol. 31, N 2. – P. 155–162. <https://doi.org/10.1081/PB-100103381>
- Sanger, F. DNA sequencing with chain-terminating inhibitors / F. Sanger, S. Nicklen, A. R. Coulson // *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* – 1977. – Vol. 74, N 12. – P. 5463–5467. <https://doi.org/10.1073/pnas.74.12.5463>
- Basic Local Alignment Search Tool [Electronic resource] – Mode of access: <https://blast.ncbi.nlm.nih.gov/Blast.cgi>. – Date of access: 01.04.2024.
- Genomic characterization of members of the Bet v 1 family: genes coding for allergens and pathogenesis-related proteins share intron positions / K. Hoffmann-Sommergruber [et al.] // *Gene*. – 1997. – Vol. 197, N 1–2. – P. 91–100. [https://doi.org/10.1016/S0378-1119\(97\)00246-1](https://doi.org/10.1016/S0378-1119(97)00246-1)
- X-ray and NMR structure of Bet v 1, the origin of birch pollen allergy / M. Gajhede [et al.] // *Nat. Struct. Mol. Biol.* – 1996. – Vol. 3, N 12. – P. 1040–1045. <https://doi.org/10.1038/nsb1296-1040>
- T cells specific to multiple Bet v 1 peptides are highly cross-reactive toward the corresponding peptides from the homologous group of tree pollens / G. Lund [et al.] // *Front. Immunol.* – 2023. – Vol. 14. <https://doi.org/10.3389/fimmu.2023.1291666>
- New Bet v 1 isoforms including a naturally occurring truncated form of the protein derived from Austrian birch pollen / R. Friedl-Hajek [et al.] // *Mol. Immunol.* – 1999. – Vol. 36, N 10. – P. 639–645. [https://doi.org/10.1016/s0161-5890\(99\)00078-4](https://doi.org/10.1016/s0161-5890(99)00078-4)

References

- Breiteneder H., Kraft D. The History and Science of the Major Birch Pollen Allergen Bet v 1. *Biomolecules*, 2023, vol. 13, no. 7, art. 1151. <https://doi.org/10.3390/biom13071151>

2. von Loetzen C. S., Jacob T., Hartl-Spiegelhauer O., Vogel L., Schiller D., Spörlein-Güttler C., Schobert R., Vieths S., Hartl M. J., Rösch P. Ligand recognition of the major birch pollen allergen Bet v 1 is isoform dependent. *PLoS One*, 2015, vol. 10, no. 6, art. e0128677. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0128677>
3. Schenk M. F., Gilissen L. J., Esselink G. D., Smulders M. J. Seven different genes encode a diverse mixture of isoforms of Bet v 1, the major birch pollen allergen. *BMC Genomics*, 2006, vol. 7, art. 168. <https://doi.org/10.1186/1471-2164-7-168>
4. Wagner S., Radauer C., Bublin M., Hoffmann-Sommergruber K., Kopp T., Greisenegger E. K., Vogel L., Vieths S., Scheiner O., Breiteneder H. Naturally occurring hypoallergenic Bet v 1 isoforms fail to induce IgE responses in individuals with birch pollen allergy. *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 2008, vol. 121, no. 1, pp. 246–252. <https://doi.org/10.1016/j.jaci.2007.08.006>
5. Ferreira F. D., Hoffmann-Sommergruber K., Breiteneder H., Pettenburger K., Ebner C., Sommergruber W., Steiner R., Bohle B., Sperr W. R., Valent P. Purification and characterization of recombinant Bet v I, the major birch pollen allergen. Immunological equivalence to natural Bet v I. *Journal of Biological Chemistry*, 1993, vol. 268, no. 26, pp. 19574–19580. [https://doi.org/10.1016/s0021-9258\(19\)36554-8](https://doi.org/10.1016/s0021-9258(19)36554-8)
6. Erler A., Hawranek T., Krückemeier L., Asam C., Egger M., Ferreira F., Briza P. Proteomic profiling of birch (*Betula verrucosa*) pollen extracts from different origins. *Proteomics*, 2011, vol. 11, no. 8, pp. 1486–1498. <https://doi.org/10.1002/pmic.201000624>
7. Swoboda I., Jilek A., Ferreira F., Engel E., Hoffmann-Sommergruber K., Scheiner O., Kraft D., Breiteneder H., Pittenauer E., Schmid E., Vicente O., Heberle-Bors E., Ahorn H., Breitenbach M. Isoforms of Bet v 1, the major birch pollen allergen, analyzed by liquid chromatography, mass spectrometry, and cDNA cloning. *Journal of Biological Chemistry*, 1995, vol. 270, no. 6, pp. 2607–2613. <https://doi.org/10.1074/jbc.270.6.2607>
8. Schenk M. F., Cordewener J. H., America A. H., van't Westende W. P., Smulders M. J., Gilissen L. J. Characterization of PR-10 genes from eight *Betula* species and detection of Bet v 1 isoforms in birch pollen. *BMC Plant Biology*, 2009, vol. 9, art. 24. <https://doi.org/10.1186/1471-2229-9-24>
9. Radauer C., Nandy A., Ferreira F., Goodman R. E., Larsen J. N., Lidholm J., Pomés A., Raulf-Heimsoth M., Rozynek P., Thomas W. R., Breiteneder H. Update of the WHO/IUIS Allergen Nomenclature Database based on analysis of allergen sequences. *Allergy*, 2014, vol. 69, no. 4, pp. 413–419. <https://doi.org/10.1111/all.12348>
10. *Allergen Nomenclature*. Available at: <http://www.allergen.org/index.php> (accessed 1 April 2024).
11. Bijli K. M., Singh B. P., Sridhara S., Arora N. Isolation of total RNA from pollens. *Preparative Biochemistry and Biotechnology*, 2001, vol. 31, no. 2, pp. 155–162. <https://doi.org/10.1081/PB-100103381>
12. Sanger F., Nicklen S., Coulson A. R. DNA sequencing with chain-terminating inhibitors. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 1977, vol. 74, no. 12, pp. 5463–5467. <https://doi.org/10.1073/pnas.74.12.5463>
13. *Basic Local Alignment Search*. Available at: <https://blast.ncbi.nlm.nih.gov/Blast.cgi>. (accessed 1 April 2024)
14. Hoffmann-Sommergruber K., Vanek-Krebitz M., Radauer C., Wen J., Ferreira F., Scheiner O., Breiteneder H. Genomic characterization of members of the Bet v 1 family: genes coding for allergens and pathogenesis-related proteins share intron positions. *Gene*, 1997, vol. 197, no. 1–2, pp. 91–100. [https://doi.org/10.1016/S0378-1119\(97\)00246-1](https://doi.org/10.1016/S0378-1119(97)00246-1)
15. Gajhede M., Osmark P., Poulsen F. M., Ipsen H., Larsen J. N., Joost van Neerven R. J., Schou C., Löwenstein H., Spangfort M. D. X-ray and NMR structure of Bet v 1, the origin of birch pollen allergy. *Nature Structural and Molecular Biology*, 1996, vol. 3, pp. 1040–1045. <https://doi.org/10.1038/nsb1296-1040>
16. Lund G., Christensen L. H., Ihlemann J., Andersen P. S., Wambre E., Würtzen P. A., Gupta S. T cells specific to multiple Bet v 1 peptides are highly cross-reactive toward the corresponding peptides from the homologous group of tree pollens. *Frontiers in Immunology*, 2023, vol. 14. <https://doi.org/10.3389/fimmu.2023.1291666>
17. Friedl-Hajek R., Radauer C., O'Riordain G., Hoffmann-Sommergruber K., Leberl K., Scheiner O., Breiteneder H. New Bet v 1 isoforms including a naturally occurring truncated form of the protein derived from Austrian birch pollen. *Molecular Immunology*, 1999, vol. 36, no. 10, pp. 639–645. [https://doi.org/10.1016/s0161-5890\(99\)00078-4](https://doi.org/10.1016/s0161-5890(99)00078-4)

Информация об авторах

Пархомчук Ольга Юрьевна – науч. сотрудник, аспирант. РНПЦ эпидемиологии и микробиологии (ул. Филимонова, 23, 220114, Минск, Республика Беларусь). E-mail: olgaparhom4uk@mail.ru. ORCID: 0000-0003-3984-393X.

Фомина Елена Георгиевна – д-р биол. наук, заведующий лабораторией. РНПЦ эпидемиологии и микробиологии (ул. Филимонова, 23, 220114, Минск, Республика Беларусь). E-mail: feg1@tut.by. ORCID: 0000-0003-3028-1176.

Григорьева Елена Евгеньевна – канд. биол. наук, вед. науч. сотрудник, доцент. РНПЦ эпидемиологии и микробиологии (ул. Филимонова, 23, 220114, Минск, Республика Беларусь). E-mail: grigus@mail.ru. ORCID: 0000-0003-3919-0625.

Information about the authors

Parkhomchuk Olga Yu. – Researcher, Postgraduate Student. Republican Scientific and Practical Center of Epidemiology and Microbiology (23, Filimonov Str., 220114, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: olgaparhom4uk@mail.ru. ORCID: 0000-0003-3984-393X.

Fomina Elena G. – D. Sc. (Biology), Head of the Laboratory. Republican Scientific and Practical Center of Epidemiology and Microbiology (23, Filimonov Str., 220114, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: feg1@tut.by. ORCID: 0000-0003-3028-1176.

Grigorieva Elena E. – Ph. D. (Biology), Leading Researcher. Republican Scientific and Practical Center of Epidemiology and Microbiology (23, Filimonov Str., 220114, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: grigus@mail.ru. ORCID: 0000-0003-3919-0625.

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

НАУКИ О ЗЕМЛЕ
EARTH SCIENCES

УДК 631.459.3:551.4.042(476)
<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-4-335-343>

Поступило в редакцию 23.05.2024
Received 23.05.2024

Е. А. Кухарик^{1,2}, И. С. Данилович^{1,3}, И. В. Костюченко³

¹*Институт природопользования Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь*

²*Белорусский национальный технический университет, Минск, Республика Беларусь*

³*Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь*

**КЛИМАТИЧЕСКИЕ И АНТРОПОГЕННЫЕ ФАКТОРЫ ИЗМЕНЕНИЯ ДЕФЛЯЦИИ
НА ТЕРРИТОРИИ БЕЛАРУСИ И ХАРАКТЕРНЫЕ ЧЕРТЫ ИХ ПРОЯВЛЕНИЯ**

(Представлено академиком В. Ф. Логиновым)

Аннотация. На основании анализа данных метеорологических наблюдений охарактеризована частота, повторяемость проявления и условная интенсивность экстремальной дефляции на территории Беларуси. За период с 1961 по 2022 г. в стране зафиксировано 810 пыльных бурь и поземков, из них 238 – низкой интенсивности, 213 – средней и 359 – высокой. Выявлено изменение динамики дефляционного процесса по десятилетним периодам: с 1961 по 2000 г. повторяемость проявлений дефляции постепенно уменьшалась, а после 2000 г. число случаев пыльных бурь и поземков возросло, что обусловлено происходящими современными климатическими изменениями. Учет особенностей рельефа земной поверхности, состава и строения покровных отложений, условий хозяйственного освоения территорий позволил установить площадное дифференцирование развития дефляции в Беларуси и выделить таксоны с низкой (центральнобелорусские возвышенности и гряды, северные и восточные районы республики), средней (преимущественно центральные районы страны) и высокой (Белорусское Полесье, пониженные формы рельефа в пределах Гродненской, Волковысской и Слонимской возвышенностей с прилегающими к ним равнинами и низменностями) ее интенсивностью.

Ключевые слова: ветровая эрозия, дефляция, пыльная буря, пыльный поземок, экзогенная геодинамика, Беларусь

Для цитирования. Кухарик, Е. А. Климатические и антропогенные факторы изменения дефляции на территории Беларуси и характерные черты их проявления / Е. А. Кухарик, И. С. Данилович, И. В. Костюченко // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2024. – Т. 68, № 4. – С. 335–343. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-4-335-343>

Evgeniy A. Kukharik^{1,2}, Irina S. Danilovich^{1,3}, Irina V. Kostyuchenko³

¹*Institute for Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus*

²*Belarusian National Technical University, Minsk, Republic of Belarus*

³*Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus*

**CLIMATIC AND ANTHROPOGENIC DEFLATION CHANGE FACTORS IN THE TERRITORY
OF BELARUS AND THEIR REGIONAL FEATURES**

(Communicated by Academician Vladimir F. Loginov)

Abstract. The present study deals with the analysis of the frequency and recurrence of extreme deflation phenomena in the territory of Belarus. The deflation intensity was estimated using meteorological data. 810 cases of dust storms and drifting snow were recorded in the country in the period of 1961–2022, of which 238 had low intensity, 213 – medium intensity and 359 – high intensity. The deflation phenomenon dynamics was analyzed: in the period of 1961–2000 the number of cases decreased gradually, but after 2000 there was an increase in dust storms. The growth of deflation repeatability corresponds to ongoing current climate changes. The spatial zoning of the country by deflation intensity was conducted based on the relief, the composition and structure of cover deposits, and the conditions of economic development of the area. The zones are presented as follows: with low deflation intensity (central Belarusian hills and ridges, northern and eastern regions of the

country), medium (central regions of the country) and high (Belarusian Polesie, Grodno, Volkovysk and Slonim uplands with adjacent plains and lowlands).

Keywords: wind erosion, deflation, dust storm, dust drift, exogenetic geodynamics, Belarus

For citation. Kukharik E. A., Danilovich I. S., Kostyuchenko I. V. Climatic and anthropogenic deflation change factors in the territory of Belarus and their regional features. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2024, vol. 68, no. 4, pp. 335–343 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-4-335-343>

Введение. Дефляция в настоящее время является одним из наиболее активных экзогенных геологических процессов, проявляющихся на территории Беларуси. Развитие геологической деятельности ветра, обусловленное рядом факторов природного и техногенного характера, приводит к существенным негативным последствиям для окружающей среды и жизнедеятельности человека. Они заключаются, прежде всего, в ухудшении качества минеральных и органоминеральных почв, засыпании территорий населенных пунктов, русел рек, каналов, чаш водохранилищ продуктами эоловой денудации, загрязнением воздушного бассейна, снижением видимости и т. д. [1]. Это обусловило высокий интерес к рассматриваемой проблеме в странах ближнего и дальнего зарубежья [2–5] и постановку соответствующих научных исследований в Беларуси [6–9].

Анализ научных публикаций по теме настоящего исследования свидетельствует о значительном интересе специалистов к процессу дефляции и последствиям его проявления. Так, формы рельефа эолового генезиса, распространенные преимущественно в Белорусском Полесье, одним из первых охарактеризовал в своих работах академик П. А. Тутковский. В дальнейшем изучением процессов эолового седименто- и морфогенеза в разное время занимались В. В. Стецко, В. К. Лукашев, А. В. Матвеев, А. В. Грибко и др. Исследование дефляции как неблагоприятного процесса для ведения сельского хозяйства в Беларуси было начато в конце 1960-х и начале 1970-х годов. В этот период публикуются оригинальные работы академика С. Г. Скоропанова, С. Н. Адрианова, Ю. И. Кришталя, Л. С. Застенского, В. В. Жилко, Л. М. Ярошевича. Изучение проявлений ветровой эрозии на территории Беларуси было продолжено в дальнейшем А. Ф. Чернышом, Ю. И. Чижиковым, Н. Н. Цыбулько и др. В публикациях перечисленных авторов рассмотрены основные факторы активизации и механизм проявления дефляции в условиях Беларуси, описаны почвы разной степени дефлированности, разработаны приемы и методы защиты почвенного покрова от разрушения ветром. В настоящем сообщении представлены наиболее полные обобщающие материалы метеорологических наблюдений за пыльными бурями и поземками на территории Беларуси за период 1961–2022 гг. и представлены характерные черты их проявления.

Материалы и методы исследований. В современной геологической науке под дефляцией понимается разрушительная деятельность ветра, выражающаяся в развевании и выдувании рыхлого материала. Вместе с тем нужно иметь в виду, что понятие «дефляция» не является синонимом термина «ветровая эрозия», а выступает составной частью этого процесса, т. е. ветровая эрозия может проявляться в виде дефляции и корразии. В системе метеорологических наблюдений, выполняемых в Беларуси государственным учреждением «Республиканский центр по гидрометеорологии, контролю радиоактивного загрязнения и мониторингу окружающей среды» Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды (далее – Белгидромет Минприроды) для характеристики явлений, связанных с геологической деятельностью ветра, используются термины «пыльная буря» и «пыльный поземок». Под пыльной бурей понимается перенос больших количеств пыли или песка сильным ветром в приземном слое воздуха, при этом может наблюдаться подъем песка и частиц почвы в воздух и одновременно оседание пыли на большой территории. Видимость в атмосфере в этом случае значительно ухудшается¹. Пыльным поземком называется перенос пыли, частиц почвы и песка у поверхности земли до высоты не более 2 м. Учитывая приведенные выше определения, авторы понимают пыльную бурю и пыльный поземок как проявления дефляционного процесса.

¹ Правила проведения приземных метеорологических наблюдений и работ на станциях = Правілы правядзення прыземных метеаралагічных назіранняў і работ на станцыях: ТКП 17.10-12-2009 (02120). – Введ. 01.04.09. – Минск, 2009. – С. 185.

Наблюдения за пыльными бурями и поземками проводятся визуально на метеорологических станциях Белгидромета Минприроды. Установление этих атмосферных явлений выполняется по внешним признакам в соответствии с перечнем и описанием, составленными на основании классификации, принятой Всемирной метеорологической организацией. Пыльные бури и поземки фиксируются на метеорологической станции и в пределах видимой окрестности. При наличии пыльной бури или пыльного поземка отмечают вид атмосферного явления, время начала и окончания, продолжительность и интенсивность явления. Интенсивность определяется визуально с учетом значений отдельных метеорологических величин (влажность воздуха, скорость ветра, видимость и др.).

В настоящем исследовании использованы данные о числе случаев, сроках и интенсивности пыльных бурь и пыльных поземков за период 1961–2022 гг. по 43 метеорологическим станциям, на основании которых рассчитаны:

суммарные показатели повторяемости проявлений дефляции (пыльных бурь и пыльных поземков) по каждой метеорологической станции;

максимальная продолжительность пыльных бурь и пыльных поземков по каждой метеорологической станции;

годовые суммы количества пыльных бурь и пыльных поземков по всем метеорологическим станциям, где они отмечались;

число проявлений дефляции за каждый месяц в разрезе отдельно взятых метеостанций.

Для анализа интенсивности пыльных бурь и пыльных поземков использованы результаты инструментальных измерений метеорологических элементов (температура и влажность воздуха, атмосферное давление, облачность, скорость ветра) в сутки, когда отмечались рассматриваемые явления. Во избежание субъективности в оценке распространения и масштаба дефляции, в настоящей работе определена интенсивность рассматриваемого геологического процесса в баллах. Методика определения интенсивности проявлений дефляции опирается на исследование [10], включает оценку продолжительности пыльных бурь и поземков и скорости ветра в сутки, когда зафиксировано явление. При этом учитывались новые данные о повторяемости пыльных бурь и поземков в условиях современных изменений климата, а также введены некоторые уточнения, касающиеся ранжирования проявлений дефляции по балльности с учетом полученных расчетных показателей.

В первую очередь, оценивалась продолжительность явлений: до 1 ч присваивался 1 балл, 1,1–3,0 ч – 2 балла, 3,1–5,0 ч – 3 балла, более 5,1 ч – 4 балла (D_{rate}). Средняя скорость ветра в день фиксации случая дефляции до 10 м/с оценивалась в 1 балл, 10,1–15,0 м/с – 2 балла, более 15 м/с – 3 балла (F_{rate}). Влияние максимальных порывов ветра учитывалось посредством введения поправок: до 15 м/с – 1,1, до 20 м/с – 1,2, до 25 м/с – 1,3, более 25 м/с – 1,4 (F_{gust_rate}). Общая интенсивность проявления дефляции в баллах для отдельно взятой метеорологической станции вычислялась по формуле

$$\text{Интенсивность дефляции} = D_{rate}(F_{rate} \cdot F_{gust_rate}) / N_{случаев}$$

Рассчитанное значение интенсивности дефляции по территории страны изменяется от 1,8 до 11,45 баллов.

По величине интенсивности все полученные показатели для метеорологических станций разделены на группы: 1,8–4,0 балла – проявления дефляции низкой, 4,1–6,0 балла – средней и выше 6,1 балла – высокой интенсивности. Основные показатели, характеризующие развитие дефляционного процесса по отдельным метеорологическим станциям приведены в таблице. Наряду с результатами обобщения метеорологических данных в таблице также помещена информация о генетическом типе и составе покровных отложений, распространенных в месте локализации конкретной метеостанции, учет которой важен при оценке региональных факторов активизации процесса дефляции.

Результаты и их обсуждение. На территории Беларуси пыльные бури и поземки имеют широкое распространение и отмечались хотя бы один раз на 43 метеорологических станциях, имеющих длительные ряды наблюдений за этим процессом. Общее число зафиксированных случаев

Основные характеристики проявлений дефляции на территории Беларуси за период 1961–2022 гг.

Main characteristics of deflation manifestations in Belarus for the period 1961–2022

Название метеостанции Station	Количество случаев проявления дефляции Deflation events number	Средняя продолжительность проявления, ч Deflation events mean duration, hours	Средняя скорость ветра, м/с Mean wind speed, m/s		Интенсивность дефляции, баллов Deflation intensity, score	Распределение случаев проявления дефляции по интенсивности Deflation events distributed by their intensity			Состав покровных отложений*, по [11] с уточнениями Cover sediments composition*, according to [11] with updates
			за сутки per day	порывы gusts		низкая low	средняя mean	высокая high	
Барановичи	2	1,25	3,95	10,0	2,75	1	1	–	СП
Березино	82	4,47	4,99	11,27	6,51	16	18	48	П
Бобруйск	36	2,72	4,74	12,39	4,82	13	12	11	П
Борисов	27	2,0	3,17	13,89	3,03	19	4	4	П
Брагин	18	3,28	5,41	13,0	5,9	5	3	10	П
Брест	25	3,98	5,77	15,08	7,17	5	4	16	П
Василевичи	50	3,9	4,26	14,28	5,33	15	15	20	П, СП
Вилейка	3	0,67	6,83	18,33	4,0	2	–	1	П
Волковыск	35	3,0	7,09	15,26	6,87	9	7	19	П, СП
Высокое	13	2,05	4,64	13,54	4,64	4	5	4	П
Гомель	37	2,28	4,87	14,54	4,62	14	12	11	П
Горки	7	0,23	4,4	13,14	1,8	7	–	–	СП
Городище	1	4,0	3,0	10,0	3,3	–	1	–	П
Гродно	9	2,9	7,99	16,22	6,59	2	–	7	СП
Докшицы	35	2,29	7,31	16,97	6,09	9	10	16	СП
Житковичи	45	3,22	5,33	12,18	5,43	12	19	14	П
Жлобин	14	3,07	5,25	16,29	5,28	3	7	4	СП
Ивацевичи	4	4,62	3,65	13,25	4,8	1	2	1	П
Кличев	7	0,33	4,43	10,57	1,93	6	1	–	П
Коссовская	4	5,6	7,7	19,25	11,45	1	–	3	П
Костюковичи	2	0,75	4,5	12,0	2,75	1	1	–	П, СП, Г
Лельчицы	116	3,3	6,11	12,5	6,07	31	27	58	П
Лепель	5	4,96	7,31	14,4	7,34	1	2	2	СП, П
Лида	1	5,0	4,8	10,0	8,8	–	–	1	СП, П
Лынтупы	33	4,75	3,34	13,27	4,51	5	21	7	П
Марьина Горка	1	0,2	6,5	25,0	2,6	1	–	–	П
Минск	7	0,96	4,91	14,14	3,5	5	1	1	П
Могилев	4	0,28	7,29	18,0	2,73	2	2	–	П
Мозырь	60	3,72	6,67	14,0	6,82	13	11	36	СП, П, СГ
Октябрь	6	3,78	6,4	16,67	8,43	1	–	5	СП, П
Ошмяны	2	0,75	2,95	10,5	2,2	2	–	–	П, СП
Пинск	16	2,79	7,34	16,94	5,67	7	3	6	П, СП
Полесская	28	4,05	6,39	16,5	7,67	3	7	18	П
Полоцк	1	1,0	2,0	7,0	2,2	1	–	–	П
Пружаны	3	3,03	7,25	19,0	7,87	1	–	2	П, СП
Славгород	9	2,02	5,96	16,56	5,07	4	2	3	СП
Славное	1	0,2	4,75	14,0	2,2	1	–	–	П
Слуцк	4	0,68	6,0	17,75	4,02	2	–	2	П
Столбцы	2	3,15	3,4	11,0	5,5	1	–	1	СП, П
Чечерск	2	0,75	8,5	20,0	5,4	–	1	1	П
Шарковщина	1	0,1	4,0	7,0	2,2	1	–	–	Г, СП
Щучин	52	3,69	6,09	12,35	6,91	11	14	27	П, СП

Примечание. *Состав покровных отложений: П – песок, СП – супесь, СГ – суглинок, Г – глина.

Note. *Composition of cover deposits: П – sand, СП – sandy loam, СГ – loam, Г – clay.

дефляции в стране за период с 1961 по 2022 г. составляет 810, из них 238 – низкой интенсивности, 213 – средней и 359 – высокой.

Повторяемость пыльных бурь и поземков во времени характеризуется наибольшим числом случаев в период 1961–1970 гг. Суммарное количество проявлений дефляции по всем метеостан-

циям составило 517 случаев (52 в год). В период с начала 1970-х годов по 2000 г. число зафиксированных пыльных бурь и поземков постепенно уменьшалось: в 1971–1980 гг. – 121 случай (12 проявлений дефляции в год); в 1981–1990 гг. – 65 (7 случаев в год); в 1991–2000 гг. – 17 (2 случая в год). С начала 2000-х годов пыльные бури и поземки наблюдаются практически ежегодно хотя бы на одной метеорологической станции страны, а их суммарное количество варьирует от 1–2 до 10 явлений в год.

Наибольшее число проявлений дефляции в Беларуси отмечается в теплый период года – с марта по октябрь. Общее количество пыльных бурь и поземков, суммированное по всем метеорологическим станциям, на которых они отмечались, возрастает в среднем от 20 до 190 событий в месяц с марта по май. В этот период земная поверхность преимущественно оголена и не закреплена растительным покровом и легко подвергается дефляции. Затем их число постепенно снижается до 20–25 явлений в октябре.

Показатели продолжительности и повторяемости пыльных бурь и поземков слабо коррелируют между собой. Наибольшее число случаев дефляции отмечено на юго-востоке страны. На метеостанциях Гомельской области число случаев дефляции составляет 50–116. Наименьшая повторяемость дефляции характерна для Могилевской области – до 10 случаев.

Станции со значительной продолжительностью пыльных бурь и поземков имеют более широкое распространение по территории страны. На отдельных пунктах наблюдений в Гомельской, Брестской, Гродненской, Минской и Витебской областях максимальная продолжительность явлений варьирует в пределах 9–21 ч. Количество станций с такой высокой продолжительностью составляет 50 % от их общего количества. На остальных станциях максимальная продолжительность проявлений дефляции варьирует от 0,1 до 7 ч.

Результаты расчета интенсивности дефляции с учетом повторяемости пыльных бурь и поземков на каждой метеорологической станции позволили построить схему распространения этого геологического процесса по территории Беларуси, а также выделить на основании анализа геолого-геоморфологических особенностей и условий хозяйственного освоения площади с вероятным проявлением дефляции низкой, средней и высокой интенсивности (рис. 1).

Факторы дефляции. Пространственное распределение повторяемости пыльных бурь и поземков тесно связано с несколькими факторами, в частности, с характером рельефа земной поверхности и составом покровных отложений, особенностями климата и хозяйственной деятельности человека.

Данные рис. 1 показывают, что площади с вероятным проявлением дефляции высокой интенсивности приурочены преимущественно к Полесскому региону. Кроме того, развитие дефляции высокой интенсивности характерно для пониженных форм рельефа в пределах Гродненской, Волковысской и Слонимской возвышенностей и прилегающих к ним равнин и низменностей на западе страны, а также Центральноберезинской и Верхнеберезинской равнин, Минской и Лукомской возвышенностей в центральной части Беларуси. Дефляция средней интенсивности проявляется преимущественно в центральных районах страны, низкой – в границах центрально-белорусских возвышенностей и гряд, северных и восточных районах республики.

Активное проявление дефляционного процесса в Белорусском Полесье объясняется широким развитием заболоченных аллювиальных, озерно-аллювиальных и водно-ледниковых равнин, сложенных преимущественно песками, в значительной степени преобразованных техногенным воздействием. Масштабные мелиоративные работы, проведенные на юге страны в 1960–1980 гг. обусловили формирование обширных осушенных пространств [1] и изменение уровня подземных вод. Интенсивное освоение осушенных земель привело к переосушению верхних горизонтов органогенных отложений и усилению минерализации торфа, что создало благоприятные условия для проявления дефляции (рис. 2). Развитие дефляционного процесса в западной и центральной частях Беларуси, охватывающих большие по площади участки ледникового рельефа припятского (сожского) возраста, объясняется значительной распаханностью территории и наличием осушенных пространств, что способствует снижению устойчивости покровных отложений к разрушительному воздействию ветра.

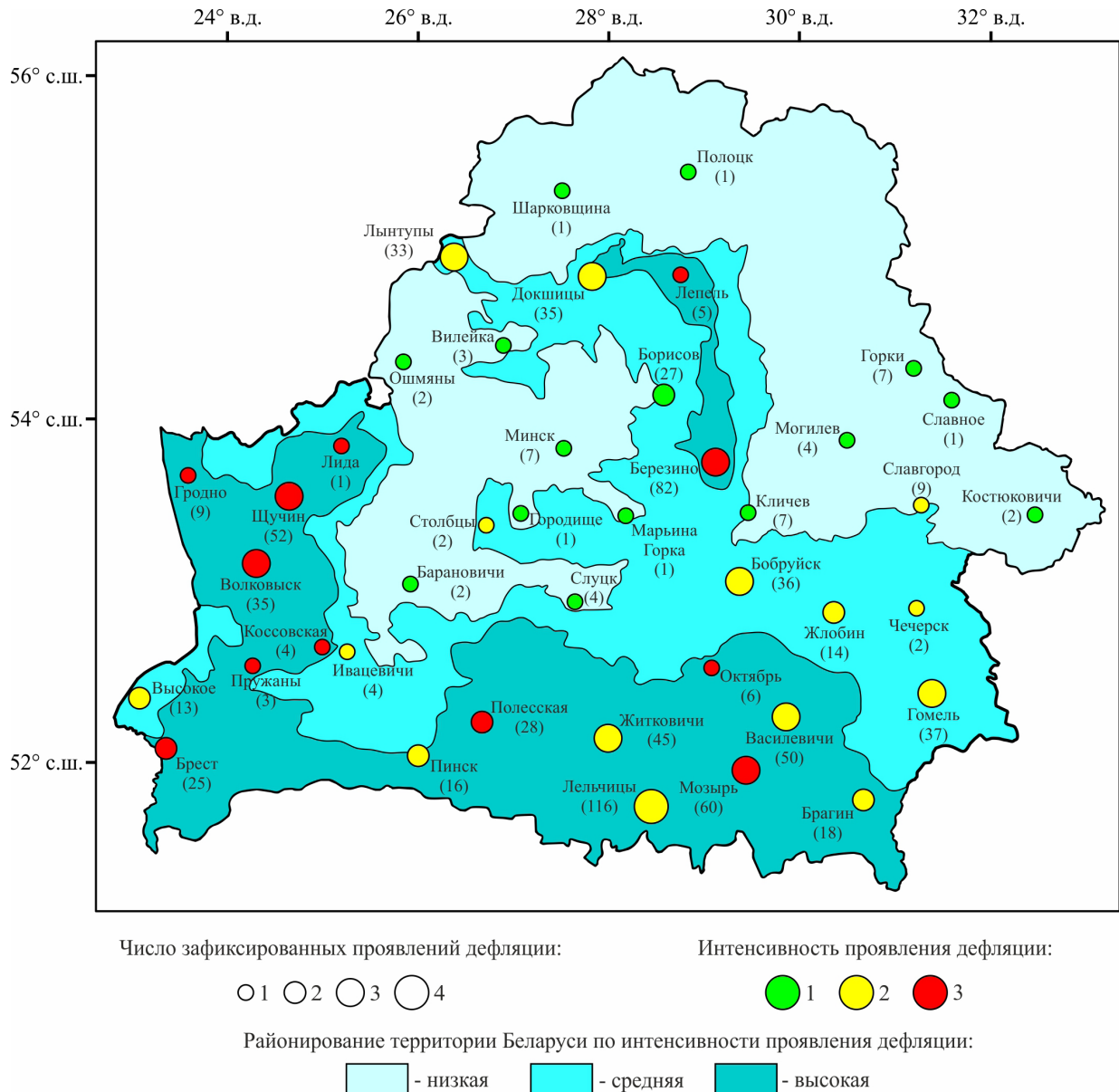


Рис. 1. Схема распространения процесса дефляции на территории Беларуси: число зафиксированных проявлений дефляции: 1 – до 10; 2 – 10–30; 3 – 30–90; интенсивность проявления дефляции: 1 – низкая; 2 – средняя; 3 – высокая

Fig. 1. Scheme of the spread of the deflation process on the territory of Belarus: number of recorded manifestations of deflation: 1 – up to 10; 2 – 10–30; 3 – 30–90; intensity of deflation: 1 – low; 2 – mean; 3 – high

Среди климатических факторов активизации дефляции важнейшими являются режим увлажнения и скорость ветра. В последние годы увеличилась частота и продолжительность засух, особенно в южной части страны [12]. Развитие процесса опустынивания территорий обуславливает увеличение уязвимости покровных отложений к ветровому воздействию. С 1970-х годов на территории страны фиксируется снижение средней и максимальной скорости ветра [13]. Уменьшение скорости составляет 0,04–0,40 м/с за десятилетие или 0,3–2,8 м/с за период 1948–2020 гг.

Ослабление ветрового режима наблюдается на протяжении всех месяцев года [14]. Наиболее интенсивно уменьшение характеристик ветра происходит на севере страны и составляет 0,6–1,2 м/с. Для центрального и южного регионов Беларуси снижение скорости ветра составило 0,6–0,9 м/с. Аналогичные тенденции характерны и для максимальной скорости ветра, снижение которой достигает 2,8–3,3 м/с.



Рис. 2. Развитие процесса дефляции на участке сельскохозяйственных земель в окрестностях г. Буда-Косшелево Гомельской области, апрель 2020 г.

Fig. 2. Development of the deflation process on a plot of agricultural land in the vicinity of Buda-Koshelevo, Gomel region, April 2020

Заклучение. По результатам выполненных исследований были сформулированы следующие выводы.

1. Анализ наиболее полных данных метеорологических наблюдений за пыльными бурями и поземками на территории Беларуси за период 1961–2022 гг. позволил выявить 810 случаев экстремальной дефляции. В зависимости от интенсивности процесса отмечено 238 проявлений дефляции низкой, 213 – средней и 359 – высокой интенсивности. Наибольшее число проявлений дефляции в Беларуси отмечается в теплый период года – с марта по октябрь. Их общее число, суммированное по всем метеорологическим станциям, возрастает в среднем от 20 до 190 событий в месяц с марта по май, с последующим постепенным снижением до 20–25 явлений в октябре.

2. Установлено, что дефляционный процесс имеет выраженную временную динамику в разрезе десятилетий: наибольшее количество его проявлений в стране наблюдалось в период 1961–1970 гг. – 517 случаев, или 52 в год. В последующие годы число пыльных бурь и поземков уменьшилось со 121 случая (12 проявлений в год) в 1971–1980 гг. до 17 (2 случая в год) в 1991–2000 гг., а начиная с 2000 г. дефляция наблюдается практически ежегодно хотя бы на одной метеорологической станции страны с частотой от 1–2 до 10 явлений в год.

Сокращение числа случаев проявлений дефляции на территории страны с 1970-х годов и до настоящего времени объясняется снижением скорости ветра, что свидетельствует о большей значимости таких факторов, как геолого-геоморфологические особенности территории страны, условия хозяйственного освоения земель и современные изменения климата.

3. Выявлена площадная дифференциация развития процесса дефляции на территории Беларуси. В зависимости от особенностей рельефа земной поверхности, строения и состава покровных отложений и характера хозяйственной деятельности человека были выделены таксоны с возможным проявлением дефляции низкой (центральнобелорусские возвышенности и гряды, северные и восточные районы республики), средней (преимущественно центральные районы страны) и высокой (Белорусское Полесье, отдельные районы Гродненской, Волковысской и Слонимской возвышенностей и прилегающих к ним равнин и низменностей) интенсивности.

Список использованных источников

1. Кухарик, Е. А. Современные геологические процессы на территории юго-западной Беларуси / Е. А. Кухарик. – Минск, 2024. – 156 с.
2. Эоловый морфогенез и современный климат Евразии (Ст. 1. Динамика атмосферы, блокирующие и эоловые процессы) / А. Н. Сажин [и др.] // Геоморфология. – 2012. – № 3. – С. 10–20. <https://doi.org/10.15356/0435-4281-2012-3-10-20>

3. Эоловый морфогенез и современный климат Евразии (Ст. 2. Катастрофические эоловые процессы, динамические различия эоловых процессов современной и ледниковой эпох) / А. Н. Сажин [и др.] // Геоморфология. – 2013. – № 2. – С. 3–14. <https://doi.org/10.15356/0435-4281-2013-2-3-14>
4. Романовская, А. Ю. Современные методы мониторинга ветровой эрозии почв / А. Ю. Романовская, И. Ю. Савин // Бюллетень Почвенного института им. В. В. Докучаева. – 2020. – Вып. 104. – С. 110–157. <https://doi.org/10.19047/0136-1694-2020-104-110-157>
5. Indicators and benchmarks for wind erosion monitoring, assessment and management / N. P. Webb [et al.] // Ecological Indicators. – 2020. – Vol. 110. – Art. 105881. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2019.105881>
6. Червань, А. Н. Методические подходы и практическое применение результатов оценки деградации земель/почв Беларуси / А. Н. Червань, Н. Н. Цыбулько, В. М. Яцухно // Изв. РАН. Сер. географ. – 2022. – Т. 86, № 1. – С. 55–68. <https://doi.org/10.31857/S2587556622010058>
7. Черныш, А. Ф. Дефляция почв в Беларуси / А. Ф. Черныш, Ю. А. Чижиков // Природные ресурсы. – 2005. – № 3. – С. 38–50.
8. Черныш, А. Ф. Прогноз интенсивности выдувания почвы на землях Белорусского Полесья / А. Ф. Черныш, Н. А. Лихацевич // Почвоведение и агрохимия. – 2013. – № 1 (50). – С. 80–89.
9. Генетические особенности, типизация и распространение дефляционно-опасных почв на сельскохозяйственных землях Беларуси / Н. Н. Цыбулько [и др.] // Журн. Белорус. гос. ун-та. Экология. – 2023. – № 3. – С. 78–87.
10. Чижиков, Ю. А. Особенности проявления пыльных бурь на территории Беларуси / Ю. А. Чижиков, Г. Г. Камлюк // Литасфера. – 1997. – № 6. – С. 92–100.
11. Геологическая карта четвертичных отложений Белорусской ССР [Карты] / М-во геологии СССР, Управление геологии БССР; гл. ред. Г. И. Горещкий. – 1 : 500 000, 5 км в 1 см. – Минск, 1983. – 4 л.
12. Данилович, И. С. Повторяемость засух на территории Беларуси в связи с атмосферной циркуляцией в Атлантико-Европейском секторе / И. С. Данилович, Ю. А. Гледко, И. В. Тарасевич // Метеорология и гидрология. – 2023. – № 9. – С. 61–71. <https://doi.org/10.52002/0130-2906-2023-9-61-71>
13. Логинов, В. Ф. Изменение климата Беларуси: причины, последствия, возможности регулирования / В. Ф. Логинов, С. А. Лысенко, В. И. Мельник. – Минск, 2020. – 217 с.
14. Данилович, И. С. Трансформация ветрового режима на территории Беларуси в условиях изменяющегося климата / И. С. Данилович, И. В. Костюченко // География. – 2023. – № 2. – С. 8–16.

References

1. Kukharik E. A. *Modern geological processes on the territory of southwestern Belarus*. Minsk, 2024. 156 p. (in Russian).
2. Sazhin A. N., Vasil'ev Yu. I., Chichagov V. P., Larionov G. A. Eolian morphogenesis and recent climate of Eurasia (Paper 1. Atmosphere dynamics, blocking and eolian processes). *Geomorfologiya*, 2012, no. 3, pp. 10–20 (in Russian). <https://doi.org/10.15356/0435-4281-2012-3-10-20>
3. Sazhin A. N., Vasil'ev Yu. I., Chichagov V. P., Larionov G. A. Eolian morphogenesis and recent climate of Eurasia (Paper 2. Disastrous eolian processes, dynamic differences of eolian processes in recent and glacial epochs). *Geomorfologiya*, 2013, no. 2, pp. 3–14 (in Russian). <https://doi.org/10.15356/0435-4281-2013-2-3-14>
4. Romanovskaya A. Yu., Savin I. Yu. Modern techniques for monitoring wind soil erosion. *Byulleten' Pochvennogo instituta imeni V. V. Dokuchaeva = Dokuchaev Soil Bulletin*, 2020, vol. 104, pp. 110–157 (in Russian). <https://doi.org/10.19047/0136-1694-2020-104-110-157>
5. Webb N. P., Kachergis E., Miller S. W., McCord S. E., Bestelmeyer B. T., Brown J. R., Chappell A., Edwards B. L., Herrick J. E., Karl J. W., Leys J. F., Metz L. J., Smarik S., Tatarko J., Van Zee J. W., Zwicke G. Indicators and benchmarks for wind erosion monitoring, assessment and management. *Ecological Indicators*, 2020, vol. 110, art. 105881. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2019.105881>
6. Chervan A. N., Tsybulka M. M., Yatsuhno V. M. Methodological approaches and practical application of the results of land/soil degradation assessment in Belarus. *Izvestiya Rossiiskoi Akademii Nauk. Seriya Geograficheskaya*, 2022, vol. 86, no. 1, pp. 55–68 (in Russian). <https://doi.org/10.31857/S2587556622010058>
7. Chernysh A. F., Chizhikov Y. A. Soil deflation in Belarus. *Prirodnye Resursy = Natural Resources*, 2005, vol. 3, pp. 38–50 (in Russian).
8. Chernysh A. F., Lihatshevich N. A. The forecast of soil blowing intensity soils of Belarusian Polesye. *Pochvovedenie i agrokhimiya = Soil Science and Agrochemistry*, 2013, no. 1 (50), pp. 80–89 (in Russian).
9. Tsybulka M. M., Tsyribka V. B., Alexeichik E. V., Zhukova I. I. Genetic features, typification and deflation risk soils on agricultural lands of Belarus. *Zhurnal Belorusskogo gosudarstvennogo universiteta. Ekologiya = Journal of the Belarusian State University. Ecology*, 2023, no. 3, pp. 78–87 (in Russian).
10. Chizhikov Y. A., Kamlyuk G. G. Peculiarities of the dust storms occurrence in Belarus. *Litasfera = Lithosphere*, 1997, vol. 6, pp. 92–100 (in Russian).
11. Goretiskii G. I., ed. *Geological map of Quaternary deposits of the Belarussian SSR*. Minsk, 1983. 4 p. (in Russian).
12. Danilovich I. S., Gledko Yu. A., Tarasevich I. V. Drought frequency in Belarus in connection with atmospheric circulation in the Euro-Atlantic sector. *Meteorologiya i Gidrologiya*, 2023, vol. 9, pp. 61–71 (in Russian). <https://doi.org/10.52002/0130-2906-2023-9-61-71>

13. Loginov V. F., Lysenko S. A., Melnik, V. I. *Climate change in Belarus: causes, consequences, possibilities of regulation*. Minsk, 2020. 264 p. (in Russian).

14. Danilovich I. S., Kostyuchenko I. V. Transformation of the wind regime across the territory of Belarus caused by climate change. *Geografiya = Geography*, 2023, no. 2, pp. 8–16 (in Russian).

Информация об авторах

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.

Данилович Ирина Сергеевна – канд. геогр. наук, доцент, вед. науч. сотрудник. Институт природопользования НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 10, 220076, Минск, Республика Беларусь). E-mail: irinadanilovich@yandex.ru. ORCID: 0000-0002-6792-7279.

Костюченко Ирина Вадимовна – аспирант. Белорусский государственный университет (пр. Независимости, 4, 220050, Минск, Республика Беларусь). E-mail: dilaila-m@mail.ru.

Information about the authors

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.

Danilovich Irina S. – Ph. D. (Geography), Associate Professor, Leading Researcher. Institute of Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus (10, F. Skoryna Str., 220076, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: irina-danilovich@yandex.ru. ORCID: 0000-0002-6792-7279.

Kostyuchenko Irina V. – Postgraduate Student. Belarusian State University (4, Nezavisimosti Ave., 220050, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dilaila-m@mail.ru.

ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ**TECHNICAL SCIENCE**

УДК 621.9.047.7

<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-4-344-352>

Поступило в редакцию 23.05.2024

Received 23.05.2024

А. Ю. Королёв¹, В. А. Томило², В. С. Нисс²

¹Научно-технологический парк Белорусского национального технического университета «Политехник»,
Минск, Республика Беларусь

²Белорусский национальный технический университет, Минск, Республика Беларусь

**ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СТАДИИ ФОРМИРОВАНИЯ
ПАРОГАЗОВОЙ ОБОЛОЧКИ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКЕ**

(Представлено академиком В. В. Клубовичем)

Аннотация. Представлены результаты исследования энергетических характеристик и теплофизического состояния в стадии формирования парогазовой оболочки в процессе электролитно-плазменной обработки. Стадия формирования парогазовой оболочки характеризуется интенсивным нагревом прианодного слоя, переходом в неразвитое пузырьковое кипение с высокой мощностью тепловыделения, возникновением кризиса кипения и переходом в пленочный режим с низкой мощностью тепловыделения. При этом на аноде протекает традиционный электрохимический процесс, который сопровождается растворением поверхностного слоя. Установлены зависимости, характеризующие влияние параметров электролитно-плазменной обработки на удельную мощность и удельную энергию стадии формирования парогазовой оболочки. Полученные результаты позволяют оптимизировать параметры новых эффективных процессов электролитно-плазменной обработки в управляемых импульсных режимах, при которых в пределах одного импульса миллисекундной длительности реализуется как электрохимическая (формирование парогазовой оболочки), так и электролитно-плазменная стадии.

Ключевые слова: электролитно-плазменная обработка, парогазовая оболочка, плотность тока, удельная мощность, прианодный слой, кипение

Для цитирования. Королёв, А. Ю. Энергетические характеристики стадии формирования парогазовой оболочки при электролитно-плазменной обработке / А. Ю. Королёв, В. А. Томило, В. С. Нисс // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2024. – Т. 68, № 4. – С. 344–352. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-4-344-352>

Aleksandr Yu. Korolyov¹, Vyacheslav A. Tomilo², Vladimir S. Niss²

¹Republican Innovative Unitary Enterprise «Scientific and Technological Park of the Belarusian National Technical University «Polytechnic», Minsk, Republic of Belarus

²Belarusian National Technical University, Minsk, Republic of Belarus

**ENERGY CHARACTERISTICS OF THE VAPOR-GAS SHELL FORMATION STAGE
DURING ELECTROLYTE-PLASMA TREATMENT**

Abstract. The article presents the results on energy characteristics and the thermophysical state in the vapor-gas shell formation stage during electrolyte-plasma treatment. The vapor-gas shell formation stage is characterized by intense heating of the anode layer, a transition to undeveloped bubble boiling with high heat release capacity, boiling crisis emergence, and by a transition to the film mode with low heat release capacity. At the same time, a traditional electrochemical process occurs on the anode, which is accompanied by dissolving the surface layer. Dependences characterizing the influence of electrolyte-plasma treatment parameters on the specific power and specific energy of the vapor-gas shell formation stage are established. The obtained results allow optimizing the parameters of new effective processes of electrolyte-plasma treatment in controlled pulse modes, at which both electrochemical (vapor-gas shell formation) and electrolyte-plasma stages are realized within one pulse of millisecond duration.

Keywords: electrolyte-plasma treatment, vapor-gas shell, current density, specific power, near-anode layer, boiling

For citation. Korolyov A. Yu., Tomilo V. A., Niss V. S. Energy characteristics of the vapor-gas shell formation stage during electrolyte-plasma treatment. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2024, vol. 68, no. 4, pp. 344–352 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2024-68-4-344-352>

Введение. Одним из прогрессивных методов повышения качества поверхности металлических изделий является электролитно-плазменная обработка (ЭПО), которая широко используется для полирования, удаления заусенцев и очистки изделий медицинского назначения, декоративных изделий, деталей машин и приборов, а также с целью повышения физико-механических и химических свойств поверхности [1], подготовки поверхности для нанесения покрытий [2].

Другими направлениями применения технологии ЭПО являются: размерная обработка ответственных длинномерных изделий [3], полирование и очистка внутренних поверхностей длинномерных трубчатых изделий [4], обработка поверхности с целью удаления инородных включений и снижения плотности дислокаций [5].

ЭПО имеет ряд существенных преимуществ перед традиционными методами механического, электрохимического и химического полирования:

возможность получения зеркальной поверхности с высотой микронеровностей вплоть до $Ra = 0,01$ мкм;

высокая экологическая безопасность по сравнению с классическим электрохимическим полированием за счет применения электролитов на основе водных растворов солей общей концентрацией не более 5 %;

возможность обработки деталей и изделий сложной формы;

повышение коррозионной стойкости поверхности [6].

Формирование устойчивой парогазовой оболочки (ПГО) является неотъемлемым условием успешного протекания процесса ЭПО независимо от обрабатываемого материала, режима и применяемого электролита. В зависимости от способа погружения анода в электролит существует две схемы обработки: с плавным погружением анода, находящегося под напряжением, и с подачей напряжения на предварительно погруженный анод. При плавном погружении поляризованного анода ПГО возникает вокруг его узкого участка поверхности, граничащего в данный момент с поверхностью электролита. При подаче напряжения на предварительно погруженный в электролит анод образование ПГО происходит одновременно на всей его поверхности. Однако из-за высокой нагрузки на источник питания на практике применяют, как правило, первую схему.

Возможность формирования ПГО и длительность возникающих при этом фаз определяются параметрами электрохимической системы, такими как размеры анода и катода, состав и свойства электролита, электрические и тепловые условия. Представление о кинетике формирования ПГО и протекающих при этом тепловых и электрических процессах открывает возможности для разработки новых методов обработки поверхности на основе ЭПО, создания моделей процесса, установления оптимальных технологических параметров обработки.

В установившемся режиме ЭПО теплофизическое состояние является аналогом пленочного кипения, при котором существует устойчивая поверхность раздела жидкость–пар [7]. При этом присутствует тепловой поток в электролит, плотность которого достаточна для обеспечения устойчивости этой границы [8]. Энергия проходящего тока выделяется в элементе с максимальным электрическим сопротивлением, т. е. в ПГО [9]. Такое состояние является неразвитым кипением в недогретой до температуры насыщения жидкости.

Для возникновения пленочного кипения в процессе ЭПО необходимо обеспечить выделение энергии в прианодном слое электролита, достаточной для доведения его температуры до температуры кипения и превращения в пар. Поскольку в начальный момент при подаче напряжения поверхность анода имеет прямой контакт с электролитом, то прианодный слой представляет собой теплоотдающую поверхность и является источником джоулева тепла.

За счет высокого напряжения, при котором реализуется процесс ЭПО, в электролитической системе формируется плотность тока, на порядки превышающая плотность тока в установившемся электролитно-плазменном режиме, что приводит к вскипанию прианодного слоя за короткий промежуток времени. Одновременно на аноде протекает традиционный электрохими-

ческий процесс, который сопровождается растворением поверхностного слоя в соответствии с законом Фарадея, согласно которому величина съема металла пропорциональна плотности тока и длительности электролиза.

В условиях ЭПО в стационарном режиме с общей продолжительностью 3–5 мин стадия формирования ПГО не вносит значимого вклада в общий съем металла и энергетические характеристики процесса. Однако при создании новых эффективных процессов на основе управляемых импульсных режимов ЭПО, когда в пределах одного импульса миллисекундной длительности реализуется как электрохимическая (формирование ПГО), так и электролитно-плазменная стадии [10], вклад стадии формирования ПГО становится существенным. Высокая эффективность импульсных режимов ЭПО достигается за счет основного интенсивного съема металла при реализации электрохимической стадии с высоким значением силы тока и оптимизации продолжительности электролитно-плазменной стадии, при которой обеспечивается высокое качество поверхности. С целью оптимизации энергетических затрат и нагрузок на источники питания при реализации таких процессов необходимо иметь представление о значениях мощности и удельной энергии стадии формирования ПГО, а также о характере влияния на них параметров процесса ЭПО.

Материалы и методы исследования. Для экспериментальных исследований влияния параметров ЭПО на величину энергии, выделяемую в стадии формирования ПГО, и на ее длительность, использовался регулируемый от 0 до 300 В источник питания мощностью 12 кВт, позволяющий формировать импульсы тока заданной длительности. Основным элементом схемы источника питания является ключ на транзисторе IGBT типа MIAA-HV12MA-200N с максимальным напряжением исток-сток 1200 В и током стока 200 А. Генератор позволяет формировать импульсы длительностью от 0,05 мс с коэффициентом заполнения 5–95 %.

Анодом являлись отрезки проволоки из коррозионностойкой стали AISI 321 диаметром 2,0 мм. Обработке подвергались только участки образцов длиной 10 мм. Остальная часть образцов защищалась втулкой из фторопласта. Обработка образцов выполнялась в электрохимической ячейке с катодом из коррозионностойкой стали AISI 304. В качестве электролита использовался водный раствор сульфата аммония концентрацией 3, 6 и 9 %, что соответствовало значениям удельной электропроводности при температуре 20 °С – 3,5, 7,0 и 10,5 Ом⁻¹м⁻¹. Удельная электропроводность электролита измерялась кондуктометром HANNA HI8733. Исследования выполняли в электролите при значениях температуры 60, 75 и 90 °С. Образцы обрабатывались при напряжении 130–300 В. Форма импульсов напряжения и тока в стадии формирования ПГО и ее длительность фиксировались с помощью цифрового осциллографа OWON XDS 3102A.

Мощность стадии формирования ПГО определялась методом дискретного интегрирования по результатам анализа осциллограмм тока и напряжения. Активная мощность в цепи несинусоидального периодического тока равна среднему за период значению мгновенной мощности [11]

$$W = \frac{1}{T} \int_0^T U(\tau)I(\tau)d\tau, \quad (1)$$

где T – период следования импульсов.

Применительно к удельной мощности стадии формирования ПГО (1) представим в виде

$$w = \frac{1}{\tau_{\text{ПГО}}} \int_0^{\tau_{\text{ПГО}}} U(\tau)i(\tau)d\tau.$$

Тогда удельную энергию стадии формирования ПГО определим по формуле

$$q_{\text{ПГО}} = w\tau_{\text{ПГО}} = \int_0^{\tau_{\text{ПГО}}} U(\tau)i(\tau)d\tau. \quad (2)$$

Для установления мгновенных значений напряжения $U(\tau)$ и силы тока $I(\tau)$ участок осциллограммы, соответствующий стадии формирования ПГО, разбивался на десять равных по времени интервалов. Средние значения ординат полученных интервалов напряжения и тока определялись как отношение площади, занимаемой каждым интервалом к его длительности, умноженное

на соответствующий масштабный коэффициент. Мгновенные значения мощности определены путем перемножения ординаты интервала напряжения на соответствующую ей ординату интервала тока.

Результаты и их обсуждение. Примеры осциллограмм начала процесса ЭПО, полученные при подаче напряжения на предварительно погруженный в электролит анод, с увеличенным коэффициентом горизонтальной развертки, позволяющим проанализировать тепловые и электрические процессы на участке, соответствующем стадии формирования ПГО, представлены на рис. 1.

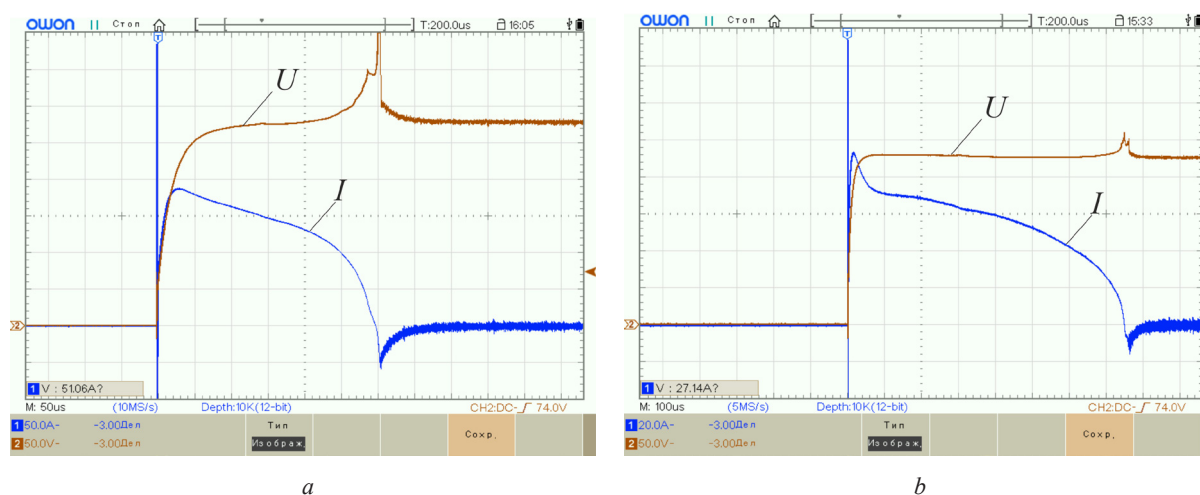


Рис. 1. Начальные участки осциллограмм процесса электролитно-плазменной обработки: напряжение 300 В, температура электролита 90 °С, концентрация 6 % (а); напряжение 240 В, температура электролита 75 °С, концентрация 3 % (b)

Fig. 1. The initial sections of oscillograms of the electrolyte-plasma treatment process: voltage 300 V, electrolyte temperature 90 °C, concentration 6 % (a); voltage 240 V, electrolyte temperature 75 °C, concentration 3 % (b)

Анализ полученных осциллограмм позволяет выделить следующие фазы формирования ПГО (рис. 2).

1. В начальный момент происходит быстрое (за 20–25 мкс) нарастание напряжения до максимального значения. В это время электролит имеет прямой контакт с поверхностью анода, что приводит к пропорциональному росту плотности тока по закону Ома. В этой фазе происходит интенсивный нагрев прианодного слоя электролита до температуры насыщения за счет выделения в нем джоулева тепла.

2. После достижения максимального значения плотность тока начинает плавно снижаться. Это связано с повышением электрического сопротивления из-за перегрева прианодного слоя электролита до температуры, существенно превышающей температуру насыщения, возникновения на поверхности пузырькового кипения с дальнейшим постепенным ростом парогазовых пузырей и увеличением толщины кипящего слоя.

3. Далее в отдельных местах поверхности возникают «сухие» пятна (участки, на которых электролит не имеет прямого контакта с поверхностью), их число и размеры непрерывно растут, что приводит к резкому повышению электрического сопротивления и, соответственно, к снижению плотности тока.

4. Вся поверхность анода покрывается сплошной пленкой пара и газа, оттесняющей электролит от поверхности. Происходит переход от пузырькового к пленочному кипению с формированием ПГО – электролитно-плазменный режим.

Таким образом, теплофизическое состояние в стадии формирования ПГО характеризуется как интенсивный нагрев прианодного слоя с переходом в неразвитое пузырьковое кипение с высокой мощностью тепловыделения, с дальнейшим возникновением кризиса кипения и переходом в пленочный режим с низкой мощностью тепловыделения.

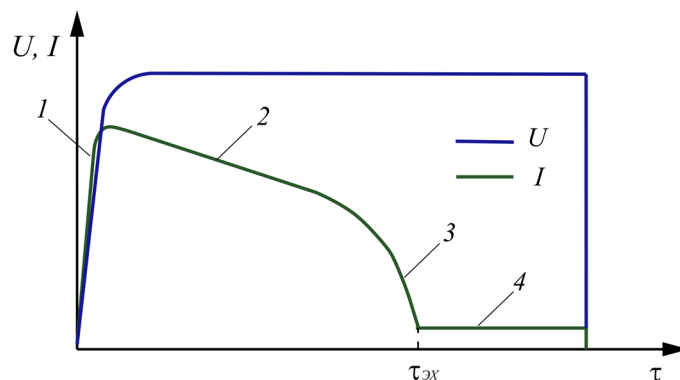


Рис. 2. Фазы в процессе формирования парогазовой оболочки
Fig. 2. Phases in the process of formation of a vapor-gas shell

Характерные графики распределения мгновенной удельной мощности в пределах стадии формирования ПГО при различных параметрах ЭПО представлены на рис. 3. Полученные графики повторяют профили осциллограмм тока (рис. 1, *b*), за исключением более пологого начального участка, на котором рост напряжения сопровождается увеличением плотности тока. Сопоставление таких графиков наглядно демонстрирует характер влияния параметров ЭПО на распределение удельной мощности (плотности тока) в пределах стадии формирования ПГО и ее длительность.

На рис. 3, *a* представлено распределение удельной мощности в пределах стадии формирования ПГО в процессе обработки при напряжении 190 В в электролите с концентрацией 6 % для различных значений его температуры. Изменение температуры электролита не оказывает существенного влияния на максимальное значение удельной мощности в стадии формирования ПГО w_{\max} . Отмечается незначительное увеличение w_{\max} с 24,3 до 28,2 кВт/см² при увеличении температуры электролита с 60 до 90 °С. Длительность стадии формирования ПГО $\tau_{\text{ПГО}}$ имеет обратную зависимость от температуры электролита – с увеличением температуры электролита ее величина уменьшается. Так, при повышении температуры электролита с 60 до 90 °С длительность $\tau_{\text{ПГО}}$ уменьшается с 0,60 до 0,46 мс.

Более значимое влияние на удельную мощность и длительность стадии формирования ПГО оказывают напряжение и концентрация электролита. Характер влияния напряжения на изменение w_{\max} и $\tau_{\text{ПГО}}$ позволяют оценить графики на рис. 3, *b*, построенные при температуре электролита 90 °С с концентрацией 6 %. Повышение напряжения от 130 до 300 В приводит к увеличению максимального значения удельной мощности w_{\max} в пять раз (с 14,1 до 66,3 кВт/см²). Длительность стадии формирования ПГО при этом уменьшается с 0,62 до 0,31 мс. Аналогичный характер имеет график распределения мгновенной удельной мощности для различных значений концентрации электролита (рис. 3, *c*). При обработке в электролите с температурой 90 °С при напряжении 300 В повышение концентрации с 3 до 9 % обеспечивает увеличение w_{\max} с 41,2 до 85,2 кВт/см² и уменьшение $\tau_{\text{ПГО}}$ с 0,45 до 0,17 мс.

Характер установленных зависимостей соответствует традиционным представлениям о влиянии параметров электрохимического процесса на плотность тока и удельную мощность обработки. В электрохимических процессах повышение напряжения, удельной проводимости (или концентрации) и температуры электролита приводят к росту плотности тока. Это подтверждает электрохимическую природу начальной фазы стадии формирования ПГО в процессе ЭПО.

Зависимости удельной энергии стадии формирования ПГО $q_{\text{ПГО}}$ от параметров ЭПО, полученные по результатам расчета по (2), представлены на рис. 4. Удельная энергия $q_{\text{ПГО}}$ имеет прямую зависимость только от величины напряжения. При различных значениях концентрации электролита повышение напряжения от 130 до 300 В приводит к увеличению удельной энергии

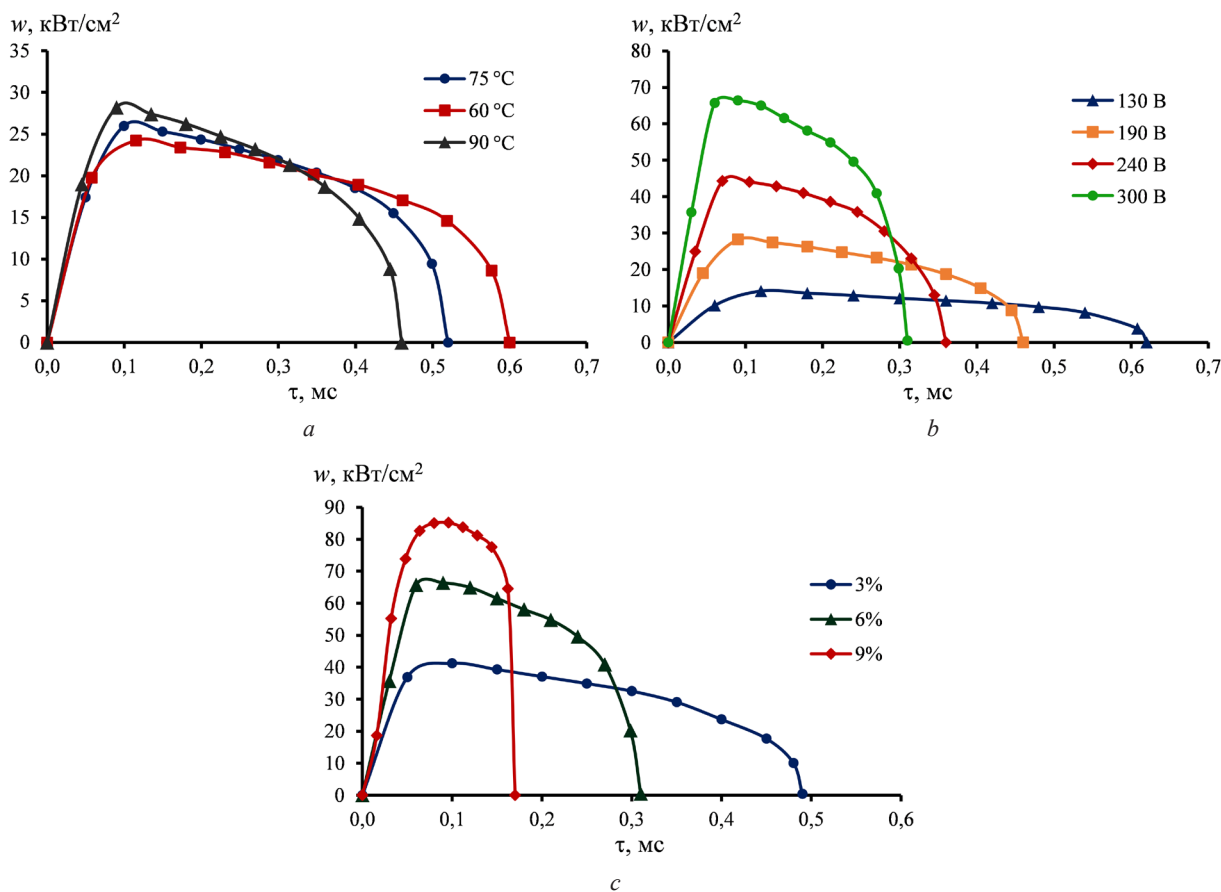


Рис. 3. Влияние параметров электролитно-плазменной обработки на изменение мгновенной удельной мощности в пределах стадии формирования парогазовой оболочки: при различных значениях температуры ($C = 6\%$, $U = 190\text{ В}$) (a); при различных значениях напряжения ($C = 6\%$, $T_{эл} = 90\text{ °C}$) (b); при различных значениях концентрации ($T_{эл} = 90\text{ °C}$, $U = 300\text{ В}$) (c)

Fig. 3. Influence of electrolyte-plasma treatment parameters on the change in instantaneous specific power within the stage of formation of a vapor-gas shell: at different temperature values ($C = 6\%$, $U = 190\text{ V}$) (a); at different voltage values ($C = 6\%$, $T_{el} = 90\text{ °C}$) (b); at different concentration values ($T_{el} = 90\text{ °C}$, $U = 300\text{ V}$) (c)

стадии формирования ПГО с 5,1–7,2 до 15,4–19,8 Дж/см². Повышение концентрации электролита, так же, как и увеличение его температуры способствует снижению удельной энергии $q_{ПГО}$. Однако влияние этих параметров менее значительно по сравнению с влиянием напряжения. Так, повышение концентрации электролита с 3 до 9% обеспечивает снижение $q_{ПГО}$ с 7,2–19,8 до 5,1–15,4 Дж/см², а увеличение температуры электролита с 60 до 90 °C снижает $q_{ПГО}$ с 6,9–12,6 до 14,7–15,5 Дж/см².

Удельная энергия стадии формирования ПГО является важным параметром, который необходимо учитывать при разработке импульсных режимов ЭПО. С одной стороны, для снижения энергетических затрат необходимо стремиться к снижению $q_{ПГО}$. С другой стороны, поскольку в импульсных режимах часть энергии расходуется на электрохимический процесс с большим съемом металла, то для повышения эффективности процесса обработку целесообразно выполнять при высоких значениях $q_{ПГО}$. Таким образом, оптимальные значения удельной энергии необходимо устанавливать к конкретному технологическому процессу в зависимости от преобладания электрохимической или электролитно-плазменной составляющей. Поэтому режимы с высокими значениями удельной энергии $q_{ПГО}$ (с преобладанием электрохимической составляющей) целесообразно использовать в процессах, при которых необходим большой съем металла при малой продолжительности обработки.

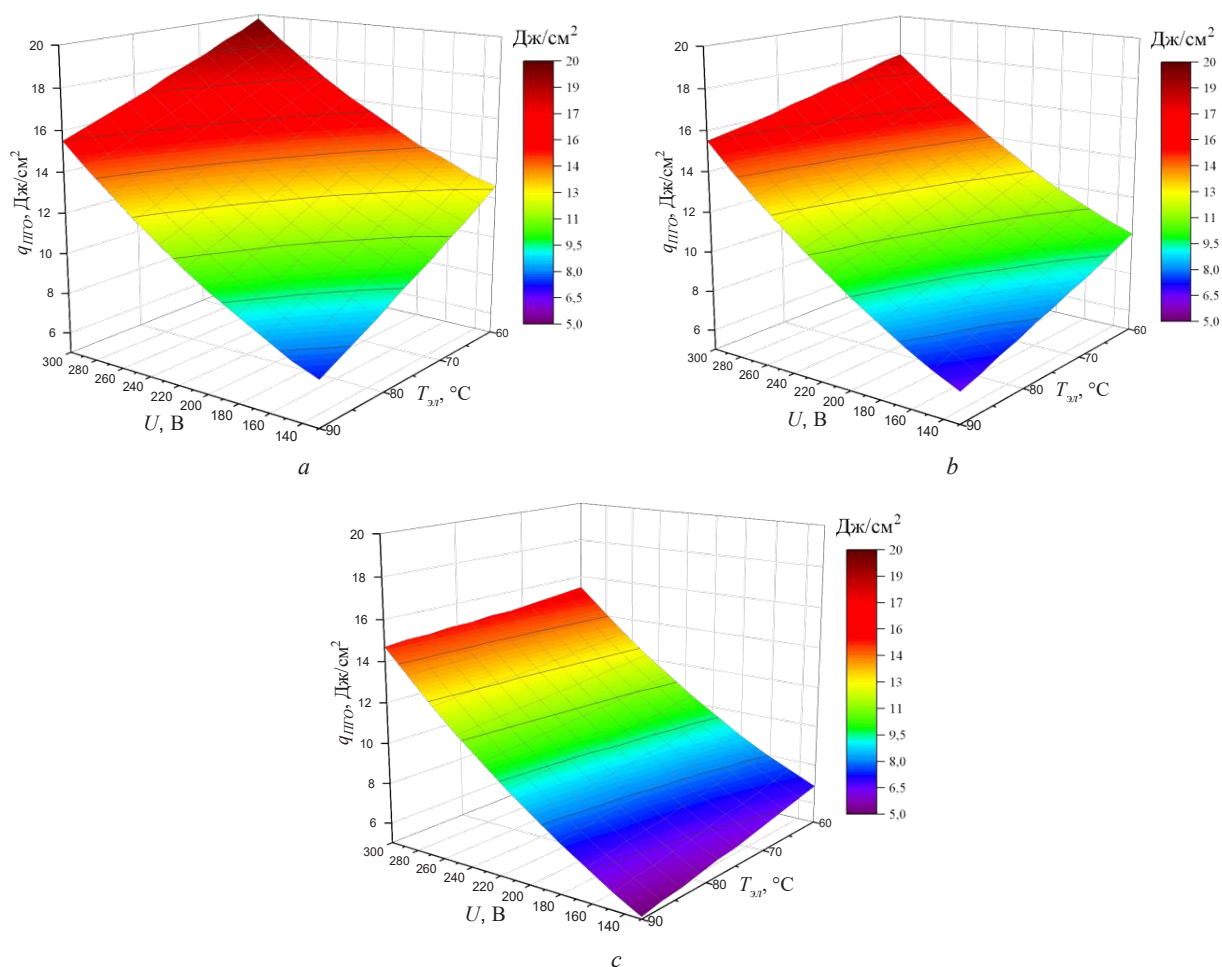


Рис. 4. Влияние параметров электролитно-плазменной обработки на энергию стадии формирования парогазовой оболочки при различных значениях концентрации электролита: 3 % (a); 6 % (b); 9 % (c)

Fig. 4. Influence of electrolyte-plasma treatment parameters on the energy of the stage of formation of a vapor-gas shell at different values of electrolyte concentration: 3 % (a); 6 % (b); 9 % (c)

Заключение. Теплофизическое состояние в стадии формирования парогазовой оболочки в процессе электролитно-плазменной обработки характеризуется как интенсивный нагрев прианодного слоя с переходом в неразвитое пузырьковое кипение с высокой мощностью тепловыделения, с дальнейшим возникновением кризиса кипения и переходом в пленочный режим с низкой мощностью тепловыделения. Стадия формирования парогазовой оболочки в процессе электролитно-плазменной обработки включает следующие фазы: интенсивный рост напряжения и плотности тока до максимальных значений; плавное снижение тока из-за повышения электрического сопротивления вследствие кипения и испарения электролита в прианодном слое; резкое снижение плотности тока из-за перехода в режим пленочного кипения.

Установлены зависимости, характеризующие влияние параметров электролитно-плазменной обработки на удельную мощность и удельную энергию стадии формирования парогазовой оболочки. В исследованных диапазонах параметров процесса электролитно-плазменной обработки наиболее существенное влияние на удельную мощность стадии формирования парогазовой оболочки оказывают напряжение и концентрация электролита. Удельная мощность в пределах стадии формирования парогазовой оболочки может достигать $85,2 \text{ кВт/см}^2$ при длительности $0,17 \text{ мс}$ (температура электролита – $90 \text{ }^\circ\text{C}$, концентрация электролита 9 %, напряжение 300 В). Значение удельной энергии, затрачиваемой на формирование парогазовой оболочки, составляет от $5,1$ до $19,8 \text{ Дж/см}^2$.

Полученные результаты позволяют оптимизировать параметры процессов электролитно-плазменной обработки в управляемых импульсных режимах, при которых в пределах одного импульса миллисекундной длительности реализуется как электрохимическая (формирование ПГО), так и электролитно-плазменная стадии. Режимы с высокими значениями удельной энергии (с преобладанием электрохимической составляющей) целесообразно использовать в процессах, при которых необходим большой съем металла при малой продолжительности обработки.

Список использованных источников

1. Aliakseyeu, Yu. Electrolyte-plasma treatment of metal materials surfaces / Yu. Aliakseyeu, A. Korolyov, A. Bezyazychnaya // CO-MAT-TECH 2006: Proceeding of the Abstracts of 14th International Scientific Conference. – Trnava, 2006. – P. 6.
2. Особенности процессов размерной обработки металлических изделий электролитно-плазменным методом / Ю. Г. Алексеев [и др.] // Литье и металлургия. – 2005. – № 4. – С. 188–195.
3. Комбинированная технология изготовления гибких ультразвуковых концентраторов-инструментов / Ю. Г. Алексеев [и др.]; под общ. ред. акад. НАН Беларуси Б. М. Хрусталёва. – Минск, 2015. – 203 с.
4. Электролитно-плазменная обработка внутренних поверхностей трубчатых изделий / Ю. Г. Алексеев [и др.] // Наука и техника. – 2016. – № 1. – С. 61–68.
5. Влияние электролитно-плазменной обработки на структуру и свойства поверхностного слоя стали 12X18H10T / И. В. Фомихина [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2008. – № 3. – С. 24–29.
6. Семченко, Н. И. Коррозионное поведение аустенитных нержавеющей сталей после электролитно-плазменного полирования / Н. И. Семченко, А. Ю. Королёв // IV Междунар. симпозиум по теорет. и приклад. плазмохимии (13–18 мая 2005 г., Иваново, Россия): сб. тр. – Иваново, 2005. – Т. 2. – С. 406–409.
7. Особенности теплообмена при анодной электролитно-плазменной обработке цилиндрических деталей / И. Г. Дьяков [и др.] // Электронная обработка материалов. – 2014. – Т. 50, № 4. – С. 65–75.
8. Белкин, П. Н. Тепловые потоки при нагреве анода в водных растворах / П. Н. Белкин, А. К. Товарков // Вестн. КГУ им. Н. А. Некрасова. – 2001. – № 3. – С. 8–12.
9. Белкин, П. Н. Анодный нагрев в водных растворах / П. Н. Белкин // Вестн. Костромского гос. пед. ун-та. – 1997. – № 4. – С. 55–58.
10. Электролитно-плазменная обработка в управляемых импульсных режимах / А. Ю. Королёв [и др.] // Наука и техника. – 2021. – Т. 20, № 4. – С. 279–286. <https://doi.org/10.21122/2227-1031-2021-20-4-279-286>
11. Основы теории цепей / Г. В. Зевеке [и др.]. – 5-е изд., перераб. – М., 1989. – 528 с.

References

1. Aliakseyeu Yu., Korolyov A., Bezyazychnaya A. Electrolyte-Plasma Treatment of Metal Materials Surfaces. *CO-MAT-TECH 2006: Proceeding of the Abstracts of 14th International Scientific Conference*. Trnava, 2006, pp. 6.
2. Alekseev Yu. G., Kosobutsky A. A., Korolyov A. Yu., Niss V. S., Kucheryavyi D. V., Povzhik A. A. Features of the processes of dimensional treatment of metal products using the electrolyte-plasma method. *Lit'e i metallurgiya = Foundry Production and Metallurgy*, 2005, no. 4, pp. 188–195 (in Russian).
3. Alekseev Yu. G., Korolev A. Yu., Minchenya V. T., Niss V. S., Parshuto A. E., Khrustalev B. M. *Combined Technology for Manufacturing of Flexible Ultrasonic Concentrators-Instruments*. Minsk, 2015. 203 p. (in Russian).
4. Alekseev Yu. G., Korolyov A. Yu., Niss V. S., Parshuta A. E. Electrolytic-Plasma Treatment of Inner Surface in Tubular Products. *Nauka i Tekhnika = Science & Technique*, 2016, no. 1, pp. 61–68 (in Russian).
5. Fomikhina I. V., Lisovskaya Yu. O., Aliakseyeu Yu. G., Korolyov A. Yu., Niss V. S. Effect of electrolytic-plasma treatment on the structure and properties of the surface layer of authentic stainless steel. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-technichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2008, vol. 3, pp. 24–29 (in Russian).
6. Semchenko N. I., Korolyov A. Yu. Corrosion behavior of austenitic stainless steels after electrolytic plasma polishing. *IV Mezhdunarodnyi simpozium po teoreticheskoi i prikladnoi plazmokhimii (13–18 maya 2005 g., Ivanovo, Rossiya): sbornik trudov [IV International Symposium on Theoretical and Applied Plasma Chemistry (13–18 May 2005, Ivanovo, Russia): collection of papers]*. Ivanovo, 2005, vol. 2, pp. 406–409 (in Russian).
7. D'yakov I. G., Belkin V. S., Shadrin S. Y., Belkin P. N. Peculiarities of heat transfer at anodic plasma electrolytic treatment of cylindrical pieces. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2014, vol. 50, no. 4, pp. 346–355. <https://doi.org/10.3103/s1068375514040061>
8. Belkin P. N., Tovarkov A. K. Heat flows when heating the anode in aqueous solutions. *Vestnik KGU im. N. A. Nekrasova [Bulletin of Kostroma State University N. A. Nekrasova]*, 2001, no. 3, pp. 8–12 (in Russian).
9. Belkin P. N. Anodic heating in aqueous solutions. *Vestnik Kostromskogo gosudarstvennogo pedagogicheskogo universiteta [Bulletin of the Kostroma State Pedagogical University]*, 1997, no. 4, pp. 55–58 (in Russian).
10. Korolyov A. Yu., Aliakseyeu Yu. G., Niss V. S., Parshuto A. E. Electrolyte-Plasma Treatment in Controlled Pulse Modes. *Nauka i Tekhnika = Science & Technique*, 2021, vol. 20, no. 4, pp. 279–286 (in Russian). <https://doi.org/10.21122/2227-1031-2021-20-4-279-286>
11. Zeweke G. V., Ionkin P. A., Netushil A. V., Strakh S. V. *Fundamentals of circuit theory*. Moscow, 1989. 528 p. (in Russian).

Информация об авторах

Королёв Александр Юрьевич – канд. техн. наук, доцент, заведующий сектором. Научно-технологический парк БНТУ «Политехник» (ул. Я. Коласа, 24, 220013, Минск, Республика Беларусь). E-mail: korolyov@park.bntu.by. ORCID: 0000-0002-0841-1272.

Томило Вячеслав Анатольевич – д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой. Белорусский национальный технический университет (пр. Независимости, 65, 220013, Минск, Республика Беларусь). E-mail: stamila@rambler.ru.

Нисс Владимир Семёнович – канд. техн. наук, доцент, заведующий центром. Белорусский национальный технический университет (пр. Независимости, 65, 220013, Минск, Республика Беларусь). E-mail: niss@park.bntu.by.

Information about the authors

Korolyov Aleksandr Yu. – Ph. D. (Engineering), Associate Professor, Head of the Sector. Scientific and Technological Park BNTU «Polytechnic» (24, Ya. Kolas Str., 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: korolyov@park.bntu.by. ORCID: 0000-0002-0841-1272.

Tomilo Vyacheslav A. – D. Sc. (Engineering), Professor, Head of the Department. Belarusian National Technical University (65, Nezavisimosti Ave., 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: stamila@rambler.ru.

Niss Vladimir S. – Ph. D. (Engineering), Associate Professor, Head of the Center. Belarusian National Technical University (65, Nezavisimosti Ave., 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: niss@park.bntu.by.