



ОПОВІДІ
НАЦІОНАЛЬНОЇ
АКАДЕМІЇ НАУК
УКРАЇНИ

1 • 2015

Науково-теоретичний журнал Президії Національної академії наук України

Заснований у 1939 р.

Виходить щомісяця

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ ЖУРНАЛУ

А. Г. НАУМОВЕЦЬ (головний редактор), П. І. Андон, С. А. Андронаті, Л. А. Булавін, А. Ф. Булат, Г. М. Гавричкова (заст. головного редактора), В. М. Геєць (заст. головного редактора з наук. питань), В. В. Гончарук, В. Т. Грінченко, Я. М. Григоренко, Д. М. Гродзинський, В. М. Єремєєв, В. О. Іванов, І. М. Коваленко, С. В. Комісаренко, В. П. Кухар, В. М. Локтєв, О. О. Мойбенко, В. В. Моргун, І. М. Неклюдов, В. Д. Походенко, І. К. Походня, А. М. Самойленко, В. П. Семиноженко, І. В. Сергієнко, В. І. Старостенко, Б. С. Стогній, В. М. Шестопапов, Я. С. Яцків

© Національна академія наук України, 2015

Редактори розділів

Л. М. Литвинова, Л. І. Пузанкова, Т. І. Хоменко

Оформлення художника В. Г. Самсонова

Комп'ютерна верстка В. І. Бойко, Г. В. Попович

Видавничий дім «Академперіодика»

Свідоцтво про внесення до Держреєстру суб'єкта видавничої справи

серії ДК № 544 від 27.07.2001

01004, Київ, вул. Терещенківська, 4

Підписано до друку 12.01.2015. Формат 84×108/16. Ум. друк. арк. 18,90. Обл.-вид. арк. 16.

Тираж 165 прим. Зам. 4117. Ціна 40 грн.

Друкарня Видавничого дому «Академперіодика». 01004, Київ, вул. Терещенківська, 4

Математика

<i>Золотарев В. А.</i> Прямая и обратная задачи для конечномерных возмущений операторов	7
<i>Котова О. В., Тригуб Р. М.</i> Аппроксимативные свойства методов суммирования интегралов Фурье	13
<i>Курдаченко Л. А., Отал Х., Пипка О. О.</i> Про деякі властивості центральних та узагальнено центральних рядів груп	20
<i>Лунев А. А., Олейник Е. В.</i> Об одном классе систем уравнений типа Лакса	25

Інформатика та кібернетика

<i>Сергієнко І. В., Литвин О. М., Литвин О. О., Ткаченко О. В., Грицай О. Л.</i> Інтерлінація функцій трьох змінних на системі неперетинних кривих із збереженням класу диференційовності	31
<i>Шевченко А. И., Миненко А. С.</i> Качественные свойства решений одного класса эволюционных систем	36
<i>Romańczuk-Polubiec U., Ustimenko V. A.</i> On new key exchange multivariate protocols based on pseudorandom walks on incidence structures	41

Механіка

<i>Вовк І. В., Малюга В. С.</i> Контроль излучения звука потоком в нерегулярном канале ...	50
<i>Поляков В. Л.</i> О фильтровании воды с высоким содержанием железа	56

Фізика

<i>Апостолов С. С.</i> Многократное андреевское отражение в двухмерном топологическом изоляторе	65
---	----

Енергетика

<i>Халатов А. А., Северин С. Д., Бродецкий П. И., Майсоценко В. С.</i> Субатмосферный обратный цикл Брайтона с регенерацией выходной теплоты по циклу Майсоценко	72
--	----

Науки про Землю

<i>Даниленко В. А., Даневич Т. Б., Скуратівський С. І.</i> Еволюція хвильових полів у блокових релаксуючих середовищах	80
<i>Ковальчук Л. А.</i> Последовательный статистический анализ экстремальных аномалий температуры воздуха	86
<i>Присяжнюк В. А.</i> <i>Leiostyla</i> Love, 1852 — Mollusca, Pulmonata — новые ископаемые для неогена Сербии и Украины	92
<i>Шаталов Н. Н.</i> Дайки и дайковые пояса как индикаторы глубинной структуры и геодинамики Украинского щита	99

Хімія

<i>Знов'як К. О., Овчинніков В. А., Слива Т. Ю., Мороз О. В., Шлишкіна С. В., Амірханов В. М.</i> Синтез, структурні та спектральні дослідження комплексу неодиму на основі <i>N</i> -[біс(піролідин-1-іл) фосфорил]-2,2,2-трихлороацетаміду	104
--	-----

<i>Лукашевич С. А., Рожнова Р. А., Галатенко Н. А., Козлова Г. А.</i> Епоксиполіуретанові композиційні матеріали, що наповнені полігідроксибутиратом і доксорубіцином для виготовлення кісткових імплантатів	111
<i>Савельєв Ю. В., Марковська Л. А., Ахранович О. Р., Савельєва О. О., Пархоменко Н. Й., Робота Л. П.</i> Біодеградуєчі пінополіуретани на основі природно відновлювальних компонентів	119
<i>Тітов Ю. О., Білявина Н. М., Марків В. Я., Слободяник М. С., Полубінський В. В.</i> Шаруваті перовськіти $\text{Sr}_3\text{LnB}^{\text{III}}\text{TiO}_8$ (B^{III} – Sc, In)	125

Біологія

<i>Білявська Л. О., Козирецька В. Є., Коломієць Ю. В., Бабич О. А., Іутинська Г. О.</i> Фітозахисні та рістрегулювальні властивості метаболітних препаратів на основі ґрунтових стрептоміцетів	131
<i>Берестяна А. М., Гродзинський Д. М.</i> Зміни метилування транскрибованої та сателітної ділянок геному в ході старіння сім'ядольних листків <i>Linum usitatissimum</i> , опроміненого рентгенівською радіацією	138
<i>Вишневський І. М., Дрозд І. П., Липська А. І., Фурса А. Д.</i> Камерні моделі в радіобіології	146

Біохімія

<i>Деревянчук М. В., Грабельных О. И., Литвиновская Р. П., Войников В. К., Савчук А. Л., Хрипач В. А., Кравец В. С.</i> Роль брассиностероидов в адаптации функционирования митохондрий растений <i>in vivo</i> при действии абиотических стрессов .	153
--	-----

Біофізика

<i>Анікеева М. О., Розанова С. Л., Коваленко С. Є., Гордієнко О. І., Гордієнко Є. О.</i> Вплив катіонів Ca^{2+} і Mg^{2+} на поверхневий заряд еритроцитів і лактобактерій <i>Streptococcus thermophilus</i> та їх адгезійну взаємодію	159
--	-----

Екологія

<i>Бондарь Ю. В.</i> Синтез нового адсорбента на основе полиакрилонитрильных волокон с осажденным слоем ферроцианида калия–меди для селективного извлечения цезия из загрязненных вод	166
<i>Гудков Д. И., Протасов А. А., Щербак В. И., Дьяченко Т. Н., Каглян А. Е., Силаева А. А., Пашкова О. В.</i> Современное гидробиологическое и радиозекологическое состояние водоема-охладителя Чернобыльской АЭС	173

Contents

Mathematics

- Zolotarev V. A.* Direct and inverse problems for finite-dimensional perturbations of operators 7
- Kotova O. V., Trigub R. M.* Approximate properties of methods of summability of Fourier integrals 13
- Kurdachenko L. A., Otal J., Pypka A. A.* On some properties of the central and generalized central series of groups 20
- Lunyvov A. A., Oliynyk E. V.* On a class of systems of equations of the Lax type 25

Information Science and Cybernetics

- Sergienko I. V., Lytvyn O. N., Lytvyn O. O., Tkachenko A. V., Gritcai O. L.* Interlineation of the functions of three variables on a system of disjoint lines preserving the differentiability class 31
- Shevchenko A. I., Minenko A. S.* Qualitative properties of solutions of one class of evolutionary systems 36
- Romańczuk-Polubiec U., Ustimenko V. A.* On new key exchange multivariate protocols based on pseudorandom walks on incidence structures 41

Mechanics

- Vovk I. V., Malyuga V. S.* Control over the sound generation by a flow in the irregular channel 50
- Polyakov V. L.* On the deep-bed filtration of water with high iron content 56

Physics

- Apostolov S. S.* Multiple Andreev reflection in a two-dimensional topological insulator 65

Energetics

- Khalatov A. A., Severin S. D., Brodetsky P. I., Maisotsenko V. S.* Brayton's subatmospheric inverse cycle with regeneration of output heat by Maisotsenko's cycle 72

Geosciences

- Danylenko V. A., Danevych T. B., Skurativskiy S. I.* Evolution of wave fields in block relaxing media 80
- Kovalchuk L. A.* Successive statistical analysis of extreme air temperature anomalies 86
- Prysiashniuk V. A.* *Leiostyla* Love, 1852 — Mollusca, Pulmonata — new fossils for the Neogene Sebia and Ukraine 92
- Shatalov N. N.* Dykes and dyke swarms as indicators of the deep structure and the geodynamics of the Ukrainian Shield 99

Chemistry

- Znovjyak K. O., Ovchynnikov V. A., Sliva T. Yu., Moroz O. V., Shishkina S. V., Amirkhanov V. M.* Synthesis and structural and spectral studies of a neodymium complex on the basis of N-[bis(pyrrolidine-1-yl)phosphoryl]-2,2,2-trichloroacetamide 104

<i>Lukashevich S. A., Rozhnova R. A., Galatenko N. A., Kozlova G. A.</i> Epoxy polyurethane composites filled with polyhydroxybutyrate and doxorubicin for the manufacture of bone implants	111
<i>Savelyev Yu. V., Markovskaya L. A., Akhranovich E. R., Savelyeva O. O., Parkhomenko N. I., Robota L. P.</i> Biodegradable polyurethane foams based on naturally renewable components ..	119
<i>Titov Yu. A., Belyavina N. M., Markiv V. Ya., Slobodyanik M. S., Polubinskii V. V.</i> Layered perovskites Sr ₃ LnB ^{III} TiO ₈ (B ^{III} – Sc, In)	125

Biology

<i>Bilavuska L. O., Kozyritska V. E., Kolomiets Yu. V., Babich A. G., Iutyńska G. O.</i> Phytoprotective and growth-regulatory properties of metabolic bioformulations on the base of soil streptomycetes	131
<i>Berestyana A. M., Grodzinsky D. M.</i> Changes in methylation of transcribed and satellite areas of the genome during aging the cotyledon leaves of <i>Linum usitatissimum</i> exposed to X-ray radiation	138
<i>Vyshnevskiy I. M., Drozd I. P., Lypska A. I., Foursat A. D.</i> Chamber models in radiobiology	146

Biochemistry

<i>Derevyanchuk M. V., Grabelnyh O. I., Litvinovskaya R. P., Voinikov V. K., Sauchuk A. L., Khrupach V. A., Kravets V. S.</i> Role of brassinosteroids in the adaptation of plant mitochondria functioning <i>in vivo</i> under abiotic stress conditions	153
---	-----

Biophysics

<i>Anikieieva M. A., Rozanova S. L., Kovalenko S. Ye., Gordiyenko O. I., Gordiyenko Ye. O.</i> Effect of Ca ²⁺ and Mg ²⁺ cations on surface charges of erythrocytes and lactobacilli <i>Streptococcus thermophilus</i> and their adhesive interaction	159
---	-----

Ecology

<i>Bondar Yu. V.</i> Synthesis of a new adsorbent based on polyacrylonitrile fibers coated by potassium–copper ferrocyanide for the selective removal of cesium from contaminated waters	166
<i>Gudkov D. I., Protasov A. A., Scherbak V. I., Dyachenko T. N., Kaglyan A. E., Sylaieva A. A., Pashkova O. V.</i> Current hydrobiological and radioecological state of the Chernobyl NPP cooling pond	173



УДК 517.927

В. А. Золотарев

Прямая и обратная задачи для конечномерных возмущений операторов

(Представлено академиком НАН Украины Е. Я. Хрусловым)

Проведен спектральний аналіз самосопряженого оператора, який являється конечномерним возмущением оператора второй производной на конечном отрезке. Описан спектр этого оператора и решена обратная спектральная задача, позволяющая по $n+1$ спектру восстановить возмущение. Приведена характеристика спектральных данных обратной задачи.

В работе изучаются прямая и обратная задачи для оператора $-d^2/dx^2 + K$, где K — произвольный конечномерный самосопряженный оператор.

1. Характеристическая функция. Пусть L_0 — самосопряженный оператор в $L^2_{(0,l)}$, $0 < l < \infty$,

$$(L_0 y)(x) = -y''(x), \quad (1)$$

где $y(x) \in W^2_2(0, l)$ и $y(0) = y(l) = 0$. Рассмотрим самосопряженный оператор L , являющийся конечномерным возмущением L_0 (1),

$$Ly = L_0 y + \sum_{k=1}^n \alpha_k \langle y, v_k \rangle v_k = -y''(x) + \int_0^l y(t) \sum_{k=1}^n \alpha_k \overline{v_k(t)} v_k(x) dt, \quad (2)$$

область определения которого совпадает с областью определения L_0 (1), где $\alpha_k \in \mathbb{R}$, $\alpha_k \neq 0$, $1 \leq k \leq n$; $\{v_k(x)\}_1^n$ — набор комплекснозначных линейно независимых функций из $L^2_{(0,l)}$; $n \in \mathbb{N}$.

Решение уравнения $Lu = zu$, где $z = \lambda^2$, для которого справедливо краевое условие $u(0, \lambda) = 0$, удовлетворяет интегральному уравнению

$$u(x, \lambda) = a(\lambda) \frac{\sin \lambda x}{\lambda} + \int_0^x \frac{\sin \lambda(x-t)}{\lambda} \int_0^l u(\xi, \lambda) \sum_k \alpha_k \overline{v_k(\xi)} v_k(t) d\xi dt, \quad (3)$$

© В. А. Золотарев, 2015

где $a(\lambda)$ — некоторая функция от λ . Умножив (3) на $\overline{v_k(x)}$ и проинтегрировав от 0 до l , получим систему уравнений

$$b_k(\lambda) - \sum_{s=1}^n \alpha_s b_s(\lambda) \varphi_{s,k}(\lambda) = a(\lambda) \frac{\tilde{v}_k^*(\lambda) - \tilde{v}_k^*(-\lambda)}{2i\lambda}, \quad 1 \leq k \leq n, \quad (4)$$

для функций $a(\lambda)$ и $\{b_k(\lambda)\}_1^n$, где

$$b_k(\lambda) \stackrel{\text{def}}{=} \int_0^l u(x, \lambda) \overline{v_k(x)} dx, \quad 1 \leq k \leq n, \quad (5)$$

а

$$\tilde{v}_k(\lambda) \stackrel{\text{def}}{=} \int_0^l e^{-i\lambda x} v_k(x) dx; \quad \tilde{v}_k^*(\lambda) = \overline{v_k(\bar{\lambda})}, \quad 1 \leq k \leq n. \quad (6)$$

Функции $\varphi_{s,k}(\lambda)$ равны

$$\varphi_{s,k}(\lambda) = \int_0^l v_s(t) \int_0^x \frac{\sin \lambda(x-t)}{\lambda} \overline{v_k(x)} dx dt = \frac{1}{2i\lambda} (\phi_{s,k}^*(\lambda) - \phi_{s,k}^*(-\lambda)), \quad 1 \leq s, k \leq n, \quad (7)$$

где

$$\phi_{s,k}(\lambda) \stackrel{\text{def}}{=} \int_0^l e^{i\lambda t} \overline{v_s(t)} \int_t^l e^{-i\lambda x} v_k(x) dx dt, \quad 1 \leq k, s \leq n. \quad (8)$$

Интегрируя по частям (8), получаем

$$\phi_{s,k}(\lambda) + \phi_{k,s}^*(\lambda) = \tilde{v}_k(\lambda) \tilde{v}_s^*(\lambda), \quad 1 \leq s, k \leq n. \quad (9)$$

Соотношения (4) и краевое условие $u(l, \lambda) = 0$ для $u(x, \lambda)$ (3) дают систему линейных уравнений для $a(\lambda)$ и $\{b_k(\lambda)\}_1^n$:

$$\begin{cases} a(\lambda) \frac{\sin \lambda l}{\lambda} + \sum_k \alpha_k b_k(\lambda) \frac{1}{2i\lambda} \{e^{i\lambda l} \tilde{v}_k(\lambda) - e^{-i\lambda l} \tilde{v}_k(-\lambda)\} = 0; \\ a(\lambda) \frac{1}{2i\lambda} (\tilde{v}_k^*(\lambda) - \tilde{v}_k^*(-\lambda)) + \sum_s \alpha_s b_s(\lambda) \varphi_{s,k}(\lambda) - b_k(\lambda) = 0, \quad 1 \leq k \leq n. \end{cases} \quad (10)$$

Система уравнений (10) имеет нетривиальное решение $(a(\lambda), \{b_k(\lambda)\}_1^n)$ в том и только в том случае, когда ее определитель $\Delta(\lambda)$ равен нулю. Зададим функции

$$\psi_{s,k}(\lambda) = \tilde{v}_s(\lambda) \tilde{v}_k^*(-\lambda) - \phi_{s,k}^*(-\lambda) - \phi_{k,s}(\lambda) - \delta_{s,k} \frac{2i\lambda}{\alpha_k}, \quad 1 \leq s, k \leq n, \quad (11)$$

при этом очевидно, что $\psi_{s,k}^*(\lambda) = \psi_{k,s}(-\lambda)$, $1 \leq s, k \leq n$ ($\delta_{s,k}$ — символ Кронекера).

Лемма 1. При всех $\lambda \in \mathbb{C}$ для функций $\psi_{s,k}(\lambda)$ (11) справедливы равенства

$$\psi_{s,k}(\lambda) + \psi_{s,k}(-\lambda) = -\omega_s(\lambda)\omega_k^*(\lambda), \quad 1 \leq s, k \leq n, \quad (12)$$

где

$$\omega_k(\lambda) = \tilde{v}_k(-\lambda) - \tilde{v}_k(\lambda), \quad 1 \leq k \leq n. \quad (13)$$

После несложных преобразований получим

$$\Delta(\lambda) = \frac{\alpha_1 \cdots \alpha_n}{(2i\lambda)^{n+1}} \{e^{i\lambda l} \det A(\lambda) + (-1)^{n-1} e^{-i\lambda l} \det A(-\lambda)\}, \quad (14)$$

где матрица $A(\lambda)$ имеет вид

$$A(\lambda) \stackrel{\text{def}}{=} \begin{bmatrix} \psi_{1,1}(\lambda) & \cdots & \psi_{1,n}(\lambda) \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ \psi_{n,1}(\lambda) & \cdots & \psi_{n,n}(\lambda) \end{bmatrix}. \quad (15)$$

Теорема 1. Определитель $\Delta(\lambda)$ системы уравнений (10) имеет вид (14), где матрица $A(\lambda)$ выражается через функции $\psi_{s,k}(\lambda)$ (11) формулой (15), при этом

$$\Delta(\lambda) = \Delta(-\lambda), \quad \Delta^*(\lambda) = \Delta(\lambda), \quad \forall \lambda \in \mathbb{C}.$$

Функцию $\Delta(\lambda)$ будем называть характеристической функцией оператора L (2), так как если λ является нулем $\Delta(\lambda)$, то $z = \lambda^2$ есть собственное значение оператора L .

2. Резольвента оператора L . Обозначим через $R_0(z) = (L_0 - zI)^{-1}$ резольвенту оператора L_0 (1) и пусть

$$F(z, f) \stackrel{\text{def}}{=} [F_1(z, f), \dots, F_n(z, f)]; \quad B(z) \stackrel{\text{def}}{=} [B_{s,k}(z)]_1^n; \quad \alpha \stackrel{\text{def}}{=} \text{diag}[\alpha_k], \quad (16)$$

где

$$B_{s,k}(z) = \langle R_0(z)v_s, v_k \rangle; \quad F_k(z, f) = \langle R_0(z)f, v_k \rangle \quad (17)$$

$1 \leq s, k \leq n$. Тогда справедливо следующие утверждение.

Теорема 2. Резольвента $R(z) = (L - zI)^{-1}$ оператора L (2) равна

$$R(z)f = R_0(z)f - F(z, f)(I + \alpha B(z))^{-1} \alpha V^T(z), \quad (18)$$

где $F(z, f)$ и $B(z)$, α имеют вид (16), при этом

$$V(z) \stackrel{\text{def}}{=} [R_0(z)v_1, \dots, R_0(z)v_n], \quad (19)$$

а $R_0(z) = (L_0 - zI)^{-1}$ — резольвента оператора L_0 (1).

Используя известное [1, 2] представление резольвенты $R_0(\lambda^2)$, после несложных преобразований приходим к следующему утверждению.

Теорема 3. Для характеристической функции $\Delta(\lambda)$ справедливо представление

$$\Delta(\lambda) = (-1)^n \frac{\sin \lambda l}{\lambda} \det(I + \alpha B(\lambda^2)), \quad (20)$$

где матрицы α и $B(z)$ имеют вид (16).

Чтобы дать описание спектра оператора L (2), сформулируем общие утверждения без относительной реализации L_0 (1) и L (2).

Определение 1. Самосопряженный оператор A , заданный в гильбертовом пространстве H , будем относить к классу $DS_{m,d}$, где $m \in \mathbb{N}$, а $0 < d < \infty$, если:

1) спектр $\sigma(A) = \{\lambda_k : k \in \mathbb{N}\}$ оператора A состоит из не более чем счетного множества изолированных точек, занумерованных в порядке возрастания. Соответствующие подпространства, отвечающие λ_k , одномерны, за исключением конечного числа λ_k , которым отвечают конечномерные подпространства размерности $n_k \leq m$ ($\forall k \in \mathbb{N}$);

2) справедливо соотношение

$$d = \inf_{k \neq s} |\lambda_k - \lambda_s|.$$

Рассмотрим оператор B :

$$Bh \stackrel{\text{def}}{=} Ah + \alpha \langle h, v \rangle v, \quad \alpha \in \mathbb{R}. \quad (21)$$

Теорема 4. Пусть $A \in DS_{m,d}$, тогда оператор B (21) принадлежит классу DS_{m+1,d_1} , $0 < d_1 \leq d$.

Отсюда вытекает следующее утверждение.

Следствие 1. Оператор L (2) имеет простой дискретный спектр, кроме, быть может, конечного числа точек, которым отвечают конечномерные собственные подпространства размерности не выше $n + 1$.

Зададим функцию

$$d(z) = \det(1 + \alpha B(z)). \quad (22)$$

Учитывая вид $B(z)$ (16), нетрудно установить, что

$$d(z) = 1 + \sum \frac{c_p}{z_p - z}, \quad (23)$$

где z_k — точки спектра L_0 (1), а числа c_p вещественны и сходится ряд

$$\sum_p |c_p| < \infty. \quad (24)$$

Из теоремы 3 следует такое утверждение.

Теорема 5. Характеристическая функция $\Delta(\lambda)$ допускает представление

$$\Delta(\lambda) = (-1)^n \frac{\sin \lambda l}{\lambda} \left(1 + \sum_p \frac{c_p}{z_p - \lambda^2} \right) \quad (25)$$

и является целой функцией экспоненциального типа.

3. Мультипликативное разложение $d(z)$. Зададим операторы L_k ,

$$L_k f \stackrel{\text{def}}{=} L_0 f + \sum_{s=1}^k \alpha_s \langle f, v_s \rangle v_s, \quad 0 \leq k \leq n, \quad (26)$$

где L_0 имеет вид (1).

Теорема 6. Для функции $d(z)$ (22) справедливо мультипликативное разложение

$$d(z) = d_1(z) \cdots d_n(z), \quad (27)$$

где

$$d_k(z) \stackrel{\text{def}}{=} 1 + \alpha_k \langle R_{k-1}(z)v_k, v_k \rangle, \quad 1 \leq k \leq n, \quad (28)$$

при этом $R_k(z) = (L_k - zI)^{-1}$ — резольвента оператора L_k (26).

Из (27) следует, что точки спектра оператора L (2) обладают частичной перемежаемостью $(n-1)$ -го порядка.

Пусть заданы два множества A и B , элементы которых имеют конечную кратность (число повторов). Операцией $+$ -объединение,

$$C = A \uplus B,$$

мы будем называть такое объединение множеств A и B , в котором элементы $a \in A \cap B$ будут повторяться в C суммарное число раз, которое равно сумме кратностей $a \in A$ и $a \in B$.

Пусть даны два множества

$$A = \{a_k \in \mathbb{R} : k \in \mathbb{N}\}, \quad B = \{b_k \in \mathbb{R} : k \in \mathbb{N}\} \quad (29)$$

такие, что каждый элемент $a_k \in A$ ($b_k \in B$) имеет конечную кратность $m_k(a)$ ($m_k(b)$) и $m_k(a) \leq m(A) < \infty$ ($m_k(b) \leq m(B) < \infty$) для всех $k \in \mathbb{N}$. Будем говорить, что множества A и B *частично перемежаются*, если существуют такие разбиения

$$A = A_0 \cup A_1 \quad (A_0 \cap A_1 = \emptyset), \quad B = B_0 \cup B_1 \quad (B_0 \cap B_1 = \emptyset),$$

что подмножества A_1 и B_1 перемежаются, причем $B = A_0 \uplus B_1$ и количество элементов из $A_0 \cap B_1$ не более чем конечно.

Определение 2. Будем говорить, что эти последовательности обладают свойством *частичной перемежаемости n -го порядка*, если существуют такие $n+2$ последовательности $C_p = \{\mu_k(p) \in \mathbb{R} : k \in \mathbb{N}\}$, $0 \leq p \leq n+1$, что:

а) $\mu_k(0) = a_k$, $\forall k \in \mathbb{N}$; $\mu_k(n+1) = b_k$, $\forall k \in \mathbb{N}$, с учетом кратностей;

б) для каждого p , $0 \leq p \leq n$, соседние последовательности C_p и C_{p+1} частично перемежаются.

Теорема 7. Точки спектра $\sigma(L_n) = \{\mu_k(n) : k \in \mathbb{N}\}$ оператора L_n ($= L$ (2)) и точки спектра $\sigma(L_0) = \{z_k : k \in \mathbb{N}\}$ оператора L_0 (1) обладают свойством *частичной перемежаемости $(n-1)$ -го порядка*.

Для каждого p , $0 \leq p \leq n$, точки спектра $\sigma(L_p) = \{\mu_k(p) : k \in \mathbb{N}\}$ оператора L_p (26), которые являются нулями мероморфной функции $d_p(z)$ (28), *частично перемежаются* с точками спектра $\sigma(L_{p+1}) = \{\mu_k(p+1) : k \in \mathbb{N}\}$ оператора L_{p+1} , где $\mu_k(p+1)$ — корни функции $d_{p+1}(z)$.

4. Обратная задача. Из приведенных выше рассмотрений следует справедливость следующего утверждения.

Теорема 8. Пусть известны $n+1$ последовательности: а) спектр $\sigma(L_0) = \{z_k : k \in \mathbb{N}\}$ оператора L_0 ; б) спектры $\sigma(L_k) = \{\mu_p(k) : p \in \mathbb{N}\}$ операторов L_k (26), $1 \leq k \leq n$. Тогда по $\sigma(L_k)$, $0 \leq k \leq n$, однозначно определяются числа $\alpha_k \in \mathbb{R}$, $1 \leq k \leq n$, и квадраты модулей $|v_k^s(s-1)|^2$, $1 \leq s \leq n$ коэффициентов Фурье $\{v_k^s(s-1)\}_1^\infty$, $1 \leq s \leq n$, функций $v_s(x)$, $1 \leq s \leq n$ ($\|v_s(x)\|_{L^2} = 1$, $1 \leq s \leq n$), взятые в базисах собственных функций операторов L_{s-1} , $1 \leq s \leq n$.

1. Левитан Б. М. Обратные задачи Штурма–Лиувилля. – Москва: Наука, 1984. – 240 с.
2. Золотарев В. А. Обратная задача для оператора Штурма–Лиувилля с нелокальным потенциалом // Доп. НАН України. – 2012. – № 8. – С. 7–12.
3. Хейне В., Коэн М., Уэйр Д. Теория псевдопотенциала. – Москва: Мир, 1973. – 557 с.

Фізико-технічний інститут низких температур
ім. Б. І. Веркина НАН України, Харків
Харьковский национальный университет
ім. В. Н. Каразина

Поступило в редакцію 15.07.2014

В. О. Золотарьов

Пряма та обернена задачі для скінченновимірних збурень операторів

Проведено спектральний аналіз самоспряженого оператора, який є скінченновимірним збуренням оператора другої похідної на обмеженому відрізку. Описано спектр цього оператора та розв'язано обернену спектральну задачу, що дає можливість за $n + 1$ спектром відновити збурення. Наведено характеристику спектральних даних оберненої задачі.

V. A. Zolotarev

Direct and inverse problems for finite-dimensional perturbations of operators

Spectral analysis of a self-adjoint operator, which is a finite-dimensional perturbation of the second derivative operator on a finite segment, is realized. The spectrum of this operator is described, and the inverse spectral problem is solved allowing us to find the corresponding perturbation from the $n + 1$ spectrum. Spectral data of the inverse problem are described.

О. В. Котова, Р. М. Тригуб

Аппроксимативные свойства методов суммирования интегралов Фурье

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины В. П. Моторным)

Определены точные порядки приближения индивидуальных функций $\mathbb{R}^d \rightarrow \mathbb{C}$ классическими методами суммирования интегралов Фурье: Гаусса–Вейерштрасса, Бохнера–Рисса и Марцинкевича–Рисса.

2π -периодические функции приближают на периоде $\mathbb{T} = [-\pi, \pi]$ тригонометрическими полиномами, которые являются обычно линейными средними рядов Фурье. В случае непериодических функций на \mathbb{R} С. Н. Бернштейн предложил вместо полиномов использовать целые функции экспоненциального типа не выше σ (Ц. Ф. Э. Т. $\leq \sigma$) при $\sigma \rightarrow \infty$.

Давно известны прямые и обратные теоремы для таких приближений и их применение к теоремам вложения (см. [1] и, особенно, [2]). Периодические функции — это частный случай.

Еще в начале 1960-х гг. Р. М. Тригуб нашел точные порядки приближения индивидуальных функций, а не классов, классическими методами суммирования рядов Фурье [3, 4]. При этом, особенно в случае функций любого числа переменных [5] (см. также [6]), пришлось ввести специальные модули гладкости и К-функционалы. В настоящее время такие результаты называют “strong converse inequality” (см. [7] и приведенный там список литературы).

В настоящей работе некоторые из теорем монографии [6] для периодических функций обобщены на любые функции из L_p , $p \geq 1$, на евклидовом пространстве. Вместо рядов Фурье — интегралы Фурье. Для определения точного порядка приближения имеются два метода (см. [6, с. 362]). Первый из них основан на экстремальных свойствах полиномов (Ц. Ф. Э. Т. $\leq \sigma$), а второй — на принципе сравнения мультипликаторов Фурье [4, 8].

Отметим еще, что иногда даже точные неравенства для класса функций можно получить предельным переходом из периодического случая (см. [6, 5.5.9–5.5.10]).

Преобразование Фурье функции $g \in L_1(\mathbb{R})$ равно для $y \in \mathbb{R}$

$$\widehat{g}(y) = \int_{-\infty}^{\infty} g(x)e^{-ixy} dx.$$

Для мультипликаторов Фурье (см. [9]) важно определить принадлежность функции — множителя пространству

$$A(\mathbb{R}) = \left\{ f: f(x) = \widehat{g}(x), \|f\|_A = \|g\|_1 = \int_{-\infty}^{\infty} |g(x)| dx < \infty \right\}.$$

Свойства этой винеровской банаховой алгебры приведены в [10].

© О. В. Котова, Р. М. Тригуб, 2015

Через $W_{p,\sigma} = W_{p,\sigma}(\mathbb{R})$ ($W_{\infty,\sigma} = B_\sigma$) обозначим множество Ц.Ф.Э.Т. $\leq \sigma$, сужение которых на \mathbb{R} принадлежит $L_p(\mathbb{R})$. По теореме Винера–Пэли преобразование Фурье функций из $W_{2,\sigma}$ равно нулю почти всюду вне $[-\sigma, \sigma]$ на \mathbb{R} (см. [11]).

И наконец,

$$\Delta_h f(x) = f(x) - f(x+h), \quad \dot{\Delta}_h f(x) = f(x+h) - f(x-h),$$

а модуль гладкости в L_p порядка r и шага $h > 0$

$$\omega_r(f, h)_p = \sup_{0 < \delta \leq h} \|\Delta_\delta^r f(\cdot)\|_p.$$

$c(\dots)$ — положительная величина, зависящая только от аргументов, стоящих в скобках.

Теперь сформулируем полученные результаты.

Теорема 1. Пусть G_σ — линейный непрерывный оператор $L_p(\mathbb{R}) \rightarrow W_{p,\sigma}(\mathbb{R})$, $p \geq 1$. Для того чтобы при некотором $r \in \mathbb{N}$ для всех $f \in L_p(\mathbb{R})$ и $\sigma > 0$ было

$$\|f - G_\sigma(f)\|_p \leq c_1(r) \omega_r\left(f; \frac{1}{\sigma}\right)_p,$$

необходимо и достаточно

$$\sup_\sigma \|G_\sigma\|_{L_p \rightarrow L_p} < \infty, \quad \|g - G_\sigma(g)\|_p \leq c_2(r) \frac{1}{\sigma^r} \|g^{(r)}\|_p$$

для любой функции $g \in W_{p,\sigma}(\mathbb{R})$.

Теорема 2. Пусть G_σ — линейный непрерывный оператор $L_p(\mathbb{R}) \rightarrow W_{p,\sigma}(\mathbb{R})$, $p \geq 1$. Для того чтобы при некотором $r \in \mathbb{N}$ для всех $f \in L_p(\mathbb{R})$ и $\sigma > 0$ было

$$\|f - G_\sigma(f)\|_p \geq c_3(r) \omega_r\left(f; \frac{1}{\sigma}\right)_p,$$

необходимо, а если $\sup_\sigma \|G_\sigma\|_{L_p \rightarrow L_p} < \infty$, то и достаточно

$$\|g - G_\sigma(g)\|_p \geq c_4(r) \frac{1}{\sigma^r} \|g^{(r)}\|_p$$

для любой функции $g \in W_{p,\sigma}(\mathbb{R})$.

Пример 1. При $p \in [1, 2]$ положим

$$S_\sigma(f, x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\sigma}^{\sigma} \widehat{f}(y) e^{ixy} dy,$$

а

$$G_\sigma(f) = S_\sigma(f) + \mu \Delta_{\frac{\sigma}{\alpha}}^r S_\sigma(f).$$

Тогда при $\alpha \in (0, \pi)$ и $\mu \neq 0$ для всех $g \in W_{p,\sigma}$ и $\sigma > 0$

$$\|g - G_\sigma(g)\|_p \asymp \frac{1}{\sigma^r} \|g^{(r)}\|_p$$

(двустороннее неравенство с положительными константами, зависящими только от r , α и μ).

При $p \in (1, 2]$, $\alpha \in (0, \pi)$ и $\mu \neq 0$ для всех $f \in L_p(\mathbb{R})$ и $\sigma > 0$

$$\|f - G_\sigma(f)\|_p \asymp \omega_r\left(f; \frac{\alpha}{\sigma}\right)_p,$$

а при $p = 1$ оценка приближения сверху и снизу не имеет место уже при $\mu = 1$ и любом α (см. также [6, 8.5.1]).

Теорема 3. Для того чтобы для данной функции $f \in L_p(\mathbb{R})$ при некотором $r \in \mathbb{N}$ и $\sigma \rightarrow \infty$

$$A_\sigma(f)_p = \inf_{g \in W_{p,\sigma}} \|f - g\|_p \asymp \omega_r\left(f; \frac{1}{\sigma}\right)_p,$$

необходимо и достаточно, чтобы при $h \rightarrow +0$

$$\omega_r(f, h)_p = O(\omega_{r+1}(f, h)_p).$$

Для периодических функций эта теорема доказана, по сути, в [12].

Рассмотрим теперь удобный для применения принципа сравнения линеаризованный модуль гладкости, введенный для периодических функций еще в [4] (см. также [6, с. 362]).

Для $f \in L_p(\mathbb{R})$ и $h > 0$

$$\tilde{\omega}_r(f, h)_p = \left\| \frac{1}{h} \int_0^h \Delta_\delta^r f(\cdot) d\delta \right\|_p$$

(точная верхняя грань по $\delta \in (0, h]$ заменена интегральным средним).

Теорема 4. Для любого $r \in \mathbb{N}$ и $p \geq 1$ существует такое положительное число $c(r)$, что для любой функции $f \in L_p(\mathbb{R})$ и $h \in (0, 1]$

$$c(r)\omega_r(f, h)_p \leq \tilde{\omega}_r(f, h)_p \leq \omega_r(f, h)_p.$$

Переходим к приближению функций $f: \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{C}$ линейными методами суммирования интегралов Фурье.

Когда для любой функции $f \in L_p(\mathbb{R})$, $p \geq 1$, при $\varepsilon \rightarrow +0$

$$\Phi_\varepsilon(f; x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(x + \varepsilon t) \hat{\varphi}(t) dt \rightarrow f(x)?$$

Предполагаем здесь и далее, что $\varphi(0) = 1$, $\varphi \in C \cap L_1(\mathbb{R})$ и $\hat{\varphi} \in L_1(\mathbb{R})$. Тогда $\Phi_\varepsilon \in C_0(\mathbb{R}) \cap L_p(\mathbb{R})$, а если $\text{supp } \varphi \subset [-1, 1]$, то $\Phi_\varepsilon \in W_{p, \frac{1}{\varepsilon}}(\mathbb{R})$.

При $f \in L_1(\mathbb{R})$

$$\Phi_\varepsilon(f; x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(\varepsilon t) \hat{f}(t) e^{ixt} dt.$$

Сравним ашпроксимативные свойства разных методов суммирования.

Теорема 5. Если после устранения особенностей по непрерывности

$$\frac{1-\varphi}{1-\psi} - 1 \in A(\mathbb{R}),$$

то при любом $p \geq 1$ для любой функции $f \in L_p(\mathbb{R})$ при $\varepsilon \in (0, 1]$

$$\|f - \Phi_\varepsilon(f)\|_p \leq \left(1 + \left\| \frac{\psi - \varphi}{1 - \varphi} \right\|_A\right) \|f - \Psi_\varepsilon(f)\|_p.$$

Переходим к определению скорости сходимости через модули гладкости и K -функционалы (иногда специальные).

Теорема 6 (ускорение сходимости). Пусть дополнительно $\text{supp } \varphi \subset [-1, 1]$.

Если для всех $f \in L_p(\mathbb{R})$, $p \geq 1$, $\varepsilon \in (0, 1]$

$$\|f - \Phi_\varepsilon(f)\|_p \leq K_1 \omega_r(f; \varepsilon)_p,$$

то при любом $m \in \mathbb{N}$ для всех $f \in L_p(\mathbb{R})$ и $\varepsilon \in (0, 1]$

$$\|f - \Psi_\varepsilon(f)\|_p \leq K_1^m \omega_{rm}(f; \varepsilon)_p,$$

где $\psi = 1 - (1 - \varphi)^m$.

Пример 2 (стандартный пример для сравнения). Определим φ при четном и нечетном r , соответственно:

$$\varphi(x) = (1 - |x|^r)_+, \quad \varphi(x) = (1 - |x|^{r+1})_+ + i(1 - |x|)_+ |x|^r \text{sign } x.$$

Тогда для любой функции $f \in L_p(\mathbb{R})$ и $\varepsilon \in (0, 1]$

$$\|f - \Phi_\varepsilon(f)\|_p \asymp \omega_r(f; \varepsilon)_p.$$

Определим теперь точный порядок приближения классическими методами суммирования Рисса–Марцинкевича, Гаусса–Вейерштрасса и Бохнера–Рисса.

Но сначала рассмотрим интегральный оператор $L_p \rightarrow W_{p,\sigma}$.

$$B_{r,\varepsilon}(f, x) = \gamma \int_{-\infty}^{\infty} (f(x) - \Delta_{\varepsilon t}^r f(x)) \left(\frac{\sin \frac{t}{r+2}}{t} \right)^{r+2} dt, \quad B_{r,\varepsilon}(1, x) \equiv 1.$$

В [13] введены более общие средние, а общая оценка приближения средними $B_{r,\varepsilon}$ через ω_r доказана в [14] (см. также [1]).

Особенность $B_{r,\varepsilon}$, как оказалось, в том, что $\varphi = \varphi_\varepsilon$ (зависит от ε) и $\varphi_\varepsilon(x) = 1$ не только при $x = 0$. Поэтому в [15] для определения точного порядка приближения введен специальный модуль гладкости, так как ω_r не подходит.

Положим при $t \neq 2m\pi$ ($m \in \mathbb{Z} \setminus \{0\}$)

$$\Delta_{h,t} f(x) = \int_0^1 \left[f(x) - \frac{it}{e^{it} - 1} f(x + hu) \right] du.$$

Теорема 7. Пусть $r \geq 6$, $2 \leq s \leq r - 2$ и $s_1 = 2[(s + 1)/2]$ (целая часть), а $\{x_{k,\varepsilon}\}_{k=1}^q$ — все положительные корни уравнения $\varphi_\varepsilon(x) - 1 = 0$. Тогда существует $\delta(r) > 0$ такое, что при $\varepsilon < \delta(r)$ число q постоянное, $q \leq s_1$ и для всех $f \in L_p(\mathbb{R})$, $p \geq 1$,

$$\|f - B_{r,\varepsilon}(f)\|_p \asymp \|\Delta_{\varepsilon,0}^{s_1} \circ \prod_{k=1}^q \Delta_{\varepsilon,x_{k,\varepsilon}} \circ \Delta_{\varepsilon,-x_{k,\varepsilon}} f(\cdot)\|_p$$

(двустороннее неравенство с положительными константами, не зависящими от f и ε).

При доказательстве теорем 4–7, как и следующих, используются принцип сравнения и некоторые леммы из доказательства аналогичных теорем для периодических функций.

Хорошо известно, что принцип сравнения мультипликаторов применим и в случае функций d переменных ($d \geq 2$).

В пространстве \mathbb{R}^d $x = (x_1, \dots, x_d)$, $(x, y) = \sum_{k=1}^d x_k y_k$, $|x| = \sqrt{(x, x)}$.

Рассмотрим следующие средние двойных интегралов Фурье ($\alpha > 0$):

$$M_{\varepsilon,\alpha}(f) = \Phi_\varepsilon(f), \quad \varphi(x_1, x_2) = (1 - \max\{|x_1|, |x_2|\})_+^\alpha.$$

При $\alpha = 1$ этот метод суммирования двойных рядов Фурье изучал Марцинкевич (это средние арифметические квадратных частных сумм), а точный порядок приближения найден О.И. Кузнецовой (см. [6, 8.5.13]).

Теорема 8. При любом $\alpha > 0$ для любой $f \in L_p(\mathbb{R}^2)$, $p \geq 1$, $\varepsilon \in (0, 1]$

$$\|f - M_{\varepsilon,\alpha}(f)\|_p \asymp \left\| \int_1^\infty \frac{1}{u^2} (\dot{\Delta}_{\varepsilon(e_1^\circ + e_2^\circ)}^2 + \dot{\Delta}_{\varepsilon(e_1^\circ - e_2^\circ)}^2) f(\cdot) du \right\|_p.$$

Здесь $\dot{\Delta}_h f(x) = f(x + h) - f(x - h)$, e_1° и e_2° — орты осей в \mathbb{R}^2 .

Теперь рассмотрим метод типа Гаусса–Вейерштрасса ($d \geq 1$, $\alpha > 0$)

$$G_{\varepsilon,\alpha}(f) = \Phi_\varepsilon(f), \quad \varphi(x) = e^{-|x|^\alpha}.$$

Вопросы сходимости при $\alpha = 1$ и $\alpha = 2$ изучены в [9, гл. I].

Найдем точный порядок приближения.

Теорема 9. При любом $\alpha > 0$ и натуральном $r > (d + \alpha - 1)/2$ для любой функции $f \in L_p(\mathbb{R}^d)$ и $\varepsilon \in (0, 1]$

$$\|f - G_{\varepsilon,\alpha}(f)\|_p \asymp \left\| \int_{|u| \geq 1} \frac{1}{|u|^{r+\alpha}} \dot{\Delta}_{\varepsilon \frac{1}{\alpha} \cdot u}^{2r} f(\cdot) du \right\|_p$$

(двустороннее неравенство с положительными константами, зависящими лишь от α и r).

И наконец, рассмотрим в том же смысле метод Бохнера–Рисса ($r \in \mathbb{N}$, $\delta > (d - 1)/2$, $\varepsilon \in (0, 1]$)

$$R_{\varepsilon,r,\delta}(f) = \Phi_\varepsilon(f), \quad \varphi(x) = (1 - |x|^{2r})_+^\delta.$$

Теорема 10. 1. При $p \in (1, +\infty)$ для любой функции $f \in L_p(\mathbb{R}^d)$ и $\varepsilon \in (0, 1]$

$$\|f - R_{\varepsilon,r,\delta}(f)\|_p \asymp \sup_{|u| \leq 1} \|\dot{\Delta}_{\varepsilon u}^{2r} f(\cdot)\|_p.$$

2. Для любой функции $f \in L_1(\mathbb{R}^d)$ или $C(\mathbb{R}^d)$ (Δ – оператор Лапласа)

$$\|f - R_{\varepsilon,r,\delta}(f)\| \asymp \left\| \int_{|u| \leq 1} \dot{\Delta}_{\varepsilon u}^{2r} f(\cdot) du \right\| \asymp \inf_{g \in C^{2r}} (\|f - g\| + \varepsilon^{2r} \|\Delta^r g\|)$$

(двусторонние неравенства с положительными константами, не зависящими от ε и f).

1. Тиман А. Ф. Теория приближения функций действительного переменного. – Москва: Физматгиз, 1960. – 624 с.
2. Никольский С. М. Приближение функций многих переменных и теоремы вложения. – Москва: Наука, 1977. – 456 с.
3. Тригуб Р. М. Конструктивные характеристики некоторых классов функций // Изв. АН СССР. Сер. мат. – 1965. – **29**, № 3. – С. 615–630.
4. Тригуб Р. М. Линейные методы суммирования и абсолютная сходимость рядов Фурье // Там же. – 1968. – **32**, № 1. – С. 24–49.
5. Тригуб Р. М. Абсолютная сходимость интегралов Фурье, суммируемость рядов Фурье и приближение полиномами функций на торе // Там же. – 1980. – **44**, № 6. – С. 1378–1409.
6. Trigub R. M., Belinsky E. S. Fourier analysis and approximation of functions. – Dordrecht: Kluwer, 2004. – 585 p.
7. Draganov B. R. Exact estimates of the rate of approximation of convolution operators // J. Approxim. Theory. – 2010. – **162**. – P. 952–979.
8. Shapiro H. S. Some Tauberian theorem with applications to approximation theory // Bull. Amer. Math. Soc. – 1968. – **74**, No 3. – P. 500–504.
9. Стейн И., Вейс Г. Введение в гармонический анализ на евклидовых пространствах. – Москва: Мир, 1974. – 332 с.
10. Lifyand E., Samko S., Trigub R. The Wiener algebra of absolutely convergent Fourier integrals: an overview // Analysis and Math. Physics. – 2012. – **2**, No 1. – P. 1–68.
11. Levin B. Ya. Lectures on entire functions // Transl. Math. Monogr. Vol. 150. – Providence, R. I.: Amer. Math. Soc., 1996. – 248 p.
12. Rathore R. K. S. The problem of A. F. Timan on the precise order of decrease of the best approximation // J. Approxim. Theory. – 1994. – **77**. – P. 153–166.
13. Бернштейн С. Н. О свойствах однородных функциональных классов // Докл. АН СССР. – 1947. – **57**, № 2. – С. 111–114.
14. Стечкин С. Б. О порядке наилучших приближений непрерывных функций // Изв. АН СССР. Сер. мат. – 1951. – **15**, № 3. – С. 219–242.
15. Тригуб Р. М. Точный порядок приближения периодических функций полиномами Бернштейна–Стечкина // Матем. сб. – 2013. – **204**, № 12. – С. 127–146.

Донбасская национальная академия
строительства и архитектуры, Макеевка
Донецкий национальный университет
Сумской государственной университет

Поступило в редакцию 16.09.2014

О. В. Котова, Р. М. Тригуб

**Апроксимативні властивості методів підсумовування інтегралів
Фур'є**

Визначено точні порядки наближення індивідуальних функцій $\mathbb{R}^d \rightarrow \mathbb{C}$ класичними методами підсумовування інтегралів Фур'є: Гауса–Вейєрштрасса, Бохнера–Рісса та Марцинкевича–Рісса.

O. V. Kotova, R. M. Trigub

Approximate properties of methods of summability of Fourier integrals

The exact orders of approximation of individual functions $\mathbb{R}^d \rightarrow \mathbb{C}$ by the classical methods of summability of Fourier integrals (Gauss–Weierstrass, Bochner–Riesz, Marcinkiewicz–Riesz) are determined.

Л. А. Курдаченко, Х. Отал, О. О. Пипка

Про деякі властивості центральних та узагальнено центральних рядів груп

(Представлено членом-кореспондентом НАН України В. П. Моторним)

Доведено, що клас локально скінченних груп, які мають скінченну експоненту, є класом Бера. Також знайдено клас груп, для яких фактор-група G/L групи G за її локально нільпотентним резидуалом L буде локально нільпотентною. Отримано нові автоморфні аналоги теореми Шура.

Нехай G — група. Верхнім центральним рядом групи G називається ряд

$$\langle 1 \rangle = \zeta_0(G) \leq \zeta_1(G) \leq \zeta_2(G) \leq \cdots \zeta_\alpha(G) \leq \zeta_{\alpha+1}(G) \leq \cdots \zeta_\gamma(G),$$

де $\zeta_1(G) = \zeta(G)$ — центр групи G , $\zeta_{\alpha+1}(G)/\zeta_\alpha(G) = \zeta(G/\zeta_\alpha(G))$, для кожного порядкового числа α , а якщо λ — граничне порядкове число, то $\zeta_\lambda(G) = \bigcup_{\mu < \lambda} \zeta_\mu(G)$. Останній член ряду

$\zeta_\gamma(G) = \zeta_\infty(G)$ називається *верхнім гіперцентром* групи G .

Нижнім центральним рядом групи G називається ряд

$$G = \gamma_1(G) \geq \gamma_2(G) \geq \cdots \gamma_\alpha(G) \geq \gamma_{\alpha+1}(G) \geq \cdots \gamma_\delta(G),$$

де $\gamma_2(G) = [G, G]$ — комутант групи G , $\gamma_{\alpha+1}(G) = [\gamma_\alpha(G), G]$, для кожного порядкового числа α , а якщо λ — граничне порядкове число, то $\gamma_\lambda(G) = \bigcap_{\mu < \lambda} \gamma_\mu(G)$. Останній член ряду

$\gamma_\delta(G) = \gamma_\infty(G)$ називається *нижнім гіпоцентром* групи G .

Питання про зв'язки між верхнім та нижнім центральними рядами досить непросте. Наприклад, вільна група, що має вільний ранг не менше 2, має нескінченний нижній центральний ряд, останнім членом якого є одинична підгрупа. Але водночас вона має одиничний центр, а тому її верхній центральний ряд складається лише з однієї одиничної підгрупи. З іншого боку, існують групи (наприклад, черніковські p -групи зі скінченим центром), які мають нескінченний верхній центральний ряд, а їх нижній центральний ряд є скінченим. У випадках, коли верхній центральний ряд є скінченим, ситуація більш визначена. Розглянемо це питання більш детально. Нагадаємо про такий відомий факт: якщо для групи G має місце рівність $G = \zeta_k(G)$ для деякого натурального числа k , то $\gamma_{k+1}(G) = \langle 1 \rangle$. Р. Бер у роботі [1] отримав узагальнення цього результату, довівши, що якщо фактор-група $G/\zeta_k(G)$ скінченна, то $\gamma_{k+1}(G)$ також скінченна. З цього результату природно постає таке загальне питання: для яких класів груп \mathfrak{X} з умови $G/\zeta_k(G) \in \mathfrak{X}$ завжди випливає включення $\gamma_{k+1}(G) \in \mathfrak{X}$? Клас груп, який задовольняє цю умову, називається *класом Бера* [2]. Наслідком результату Р. Бера є теорема: якщо центр $\zeta(G)$ групи G має скінченний індекс, то її комутант $[G, G]$ буде скінченим. Цей результат також наведений в статті [1]. Але пізніше Ф. Холл назвав його *теоремою Шура* [3]. Після Ф. Холла ця назва закріпилася за даним результатом. І. Шур дійсно був першим, хто почав вивчати зв'язок між властивостями

фактор-групи $G/\zeta(G)$ та комутанта $[G, G]$ [4]. Але І. Шур мав справу тільки зі скінченними групами. Теорема Шура стала джерелом для багатьох подальших цікавих досліджень зв'язків між властивостями $G/\zeta(G)$ та $[G, G]$. Вона та її численні узагальнення природно приводять до питання: *для яких класів груп \mathfrak{X} умова $G/\zeta(G) \in \mathfrak{X}$ завжди тягне за собою включення $[G, G] \in \mathfrak{X}$?* Клас груп, який задовольняє таку умову, називається *класом Шура* [5]. З теореми Шура випливає, що клас скінченних груп є класом Шура. Зараз знайдено багато інших класів Шура, серед яких клас локально скінченних π -груп (π — довільна множина простих чисел), клас черніковських груп та ін.

Очевидно, що кожен клас Бера є також одночасно і класом Шура. Тому досить природно постає інше питання: *які класи Шура є класами Бера?* Нещодавно А. Манн [6] довів, що клас локально скінченних груп, які мають скінченну експоненту, є класом Шура. Більш того, він довів, що якщо фактор-група $G/\zeta(G)$ має скінченну експоненту e , то існує функція $m(e)$, для якої $\exp([G, G]) \leq m(e)$. Питання про те, чи буде клас таких груп класом Бера, до цього залишалося відкритим. Нижченаведена теорема дає позитивну відповідь на це питання.

Теорема 1. *Нехай G — група. Припустимо, що фактор-група $G/\zeta_k(G)$ є локально скінченною групою, яка має скінченну експоненту e . Тоді $\gamma_{k+1}(G)$ також є локально скінченною і має скінченну експоненту. Більш того, існує функція $\beta_1(e, k)$, для якої виконується нерівність $\exp(\gamma_{k+1}(G)) \leq \beta_1(e, k)$.*

Для груп, які були розглянуті в попередній теоремі, було досліджено також інше питання. Нагадаємо, що *локально нільпотентним резидуалом L* групи G називається перетин всіх нормальних підгруп H , для яких фактор-група G/H локально нільпотентна. У загальному випадку фактор-група G/L вже не обов'язково буде локально нільпотентною. Тому питання про пошук груп, для яких фактор-група G/L буде гарантовано локально нільпотентною, є актуальним. Подана нижче теорема показує нам клас груп, які мають вказану властивість.

Теорема 2. *Нехай G — група. Припустимо, що фактор-група $G/\zeta_k(G)$ є локально скінченною групою, яка має скінченну експоненту e . Тоді локально нільпотентний резидуал L групи G також є локально скінченною групою, яка має скінченну експоненту, а фактор-група G/L локально нільпотентна. Більш того, існує функція $\beta_2(e)$, для якої виконується нерівність $\exp(L) \leq \beta_2(e)$.*

Слід відзначити, що експонента локально нільпотентного резидуалу залежить лише від експоненти фактор-групи $G/\zeta_k(G)$ і не залежить від k .

Існують різноманітні підходи щодо узагальнень та аналогів теореми Шура. І серед них виник підхід, який пов'язаний з узагальненнями центра, верхніх та нижніх центральних рядів. Природні їх узагальнення пов'язані з групами автоморфізмів. Нехай G — група. Припустимо, що A — довільна підгрупа групи автоморфізмів $\text{Aut}(G)$. Покладемо

$$C_G(A) = \{g \in G \mid \alpha(g) = g, \forall \alpha \in A\},$$

$$[G, A] = \langle g^{-1}\alpha(g) \mid g \in G, \alpha \in A \rangle.$$

Підгрупу $C_G(A)$ будемо називати *A-центром* групи G , а $[G, A]$ — *A-комутаторною підгрупою* групи G . Відзначимо, що якщо $A = \text{Aut}(G)$, то $C_G(A)$ називається *абсолютним центром* групи G , а $[G, A]$ — *автокомутаторною підгрупою* групи G .

П. Хегарті довів [7], що якщо фактор-група $G/C_G(\text{Aut}(G))$ скінченна, то взаємний комутант $[G, \text{Aut}(G)]$ також скінченний. Проте скінченність фактор-групи $G/C_G(\text{Aut}(G))$ є досить сильною умовою. Зокрема, звідси випливає, що група автоморфізмів $\text{Aut}(G)$ є скінчен-

ною. Нескінченні групи зі скінченною групою автоморфізмів вивчалися багатьма дослідниками протягом довгого періоду часу. В роботі [8] було розглянуто більш загальну ситуацію: $\text{Inn}(G) \leq A$, $A/\text{Inn}(G)$ — скінченна група. Для цього випадку були отримані автоморфні аналоги теорем Шура, Бера та Холла.

Слід зауважити, що для довільної групи автоморфізмів аналог теореми Шура може і не виконуватись. Нижченаведений приклад ілюструє це. Нехай p — просте число і нехай $G = \langle a \rangle \times K$, де $|a| = p$, $K = \text{Dr}_{n \in \mathbb{N}} \langle b_n \rangle$ — нескінченна елементарна абелева p -підгрупа. Тоді група G має автоморфізм α_j , який діє таким чином: $\alpha_j(a) = ab_j$, $\alpha_j(x) = x$, для всіх $x \in K$. Неважко перевірити, що кожен автоморфізм α_j має порядок p , а підгрупа A групи автоморфізмів $\text{Aut}(G)$, яка породжена $\{\alpha_j, j \in \mathbb{N}\}$, є елементарною абелевою p -групою. Крім того, $C_G(A) = K = [G, A]$, а тому фактор-група $G/C_G(A)$ скінченна, але підгрупа $[G, A]$ нескінченна.

Таким чином, цілком природним є питання: *для яких груп автоморфізмів автоморфний аналог теореми Шура має місце?* У попередньому прикладі група автоморфізмів A є нескінченною елементарною абелевою групою. А тому вона має нескінченний спеціальний ранг. У зв'язку з цим природно розглянути випадок, коли група автоморфізмів A має скінченний спеціальний ранг.

Нагадаємо, що група G має *скінченний спеціальний ранг* $r(G) = r$, якщо кожна скінченно породжена підгрупа групи G може бути породжена r елементами і r — найменше натуральне число з такою властивістю.

Поняття спеціального рангу та сам термін був введений А. І. Мальцевим [9].

Нижчеподаний результат є одним з автоморфних аналогів теореми Шура.

Теорема 3. *Нехай G — група і нехай A — підгрупа групи автоморфізмів $\text{Aut}(G)$. Більш того, нехай $\text{Inn}(G) \leq A$ та $|G/C_G(A)| = t$. Якщо $A/\text{Inn}(G)$ має скінченний спеціальний ранг r , то підгрупа $[G, A]$ скінченна. Більш того, існує функція $\beta_3(t, r)$, для якої $|[G, A]| \leq \beta_3(t, r)$.*

Якщо $\text{Inn}(G) \leq A$, то $C_G(A) \leq \zeta(G)$, звідки отримуємо, що група $\text{Inn}(G) \cong G/\zeta(G)$ скінченна. Таким чином, зі скінченності спеціального рангу фактор-групи $A/\text{Inn}(G)$ впливає скінченність спеціального рангу підгрупи A .

Твердження теореми 3 можна сформулювати в більш загальній формі.

Нехай p — просте число. Будемо говорити, що група G має *скінченний секційний p -ранг* $r_p(G) = r$, якщо кожна елементарна абелева p -секція групи G скінченна і має порядок не більше ніж p^r , а також існує елементарна абелева p -секція A/B групи G , для якої $|A/B| = p^r$.

Відзначимо, що якщо група G має скінченний спеціальний ранг r , то G має скінченний секційний p -ранг для всіх простих чисел p . Обернене твердження в загальному випадку не має місця.

Теорема 4. *Нехай G — група і нехай A — підгрупа групи автоморфізмів $\text{Aut}(G)$. Більш того, нехай $\text{Inn}(G) \leq A$ та $|G/C_G(A)| = t$. Якщо для кожного $p \in \Pi(G/C_G(A))$ фактор-група $A/\text{Inn}(G)$ має скінченний секційний p -ранг, то підгрупа $[G, A]$ скінченна. Більш того, $|[G, A]| \leq \beta_3(t, r)$, де $r = \max\{r_p(A) | p \in \Pi(G/C_G(A))\}$.*

Я. Д. Половицький у роботі [10] отримав таке узагальнення теореми Шура: *якщо центральна фактор-група $G/\zeta(G)$ групи G черніковська, то комутант групи G також є черніковською групою.* Нагадаємо, що група G називається *черніковською*, якщо вона містить нормальну абелеву підгрупу $\text{Div}(G) = Q_1 \times \dots \times Q_m$ (Q_j — квазіциклічні підгрупи), для якої фактор-група $G/\text{Div}(G)$ скінченна. Підгрупа $\text{Div}(G)$ називається *подільною частиною*

групи G . Число m , яке є інваріантом групи G , називається *мінімаксним рангом* групи G , і позначається $\text{mm}(G)$. Іншою характеристикою черніковської групи G є множина $\Pi(\text{Div}(G))$. Ми будемо використовувати для цієї множини спеціальний символ $\text{Sp}(G)$. Іншим числовим інваріантом черніковської групи G є порядок $o(G) = |G/\text{Div}(G)|$.

Автоморфним аналогом теореми Половицького є така теорема.

Теорема 5. *Нехай G – група і нехай A – підгрупа групи автоморфізмів $\text{Aut}(G)$, $H = G/C_G(A)$. Припустимо, що виконуються такі умови:*

- (i) $\text{Inn}(G) \leq A$;
- (ii) H – черніковська група;
- (iii) якщо H не є подільною, то ранг $r_q(A)$ скінченний для кожного простого дільника числа $o(H)$;

(iv) якщо H подільна, то існує просте число q , для якого ранг $r_q(A)$ скінченний.

Тоді підгрупа $[G, A]$ черніковська. Більш того, $\text{Sp}([G, A]) \subseteq \text{Sp}(H)$, $\text{mm}([G, A]) \leq \beta_4(\text{mm}(H), r, p)$, $o([G, A]) \leq \beta_5(o(H), r)$, для деяких функцій β_4 та β_5 , де p – найбільше просте число з множини $\text{Sp}(H)$, $r = \max\{r_p(A) \mid p \text{ – дільник } o(H)\}$ або $r = r_q(A)$, кожного разу, коли H подільна.

1. Baer R. Endlichkeitskriterien für Kommutatorgruppen // Math. Ann. – 1952. – **124**. – P. 161–177.
2. Kurdachenko L. A., Otal J., Pyrkva A. A. Relationships between the factors of the upper and the lower central series of a group // Bull. Malaysian Math. Sci. Soc. – 2015, to appear.
3. Hall P. Nilpotent groups. – London: Queen Mary College, 1969. – 76 p.
4. Schur I. Über die Darstellungen der endlichen Gruppen durch gebrochene lineare substitutionen // J. Reine Angew. Math. – 1904. – **127**. – P. 20–50.
5. Franciosi S., de Giovanni F., Kurdachenko L. A. The Schur property and groups with uniform conjugate classes // J. Algebra. – 1995. – **174**. – P. 823–847.
6. Mann A. The exponents of central factor and commutator groups // J. Group Theory. – 2007. – **10**. – P. 435–436.
7. Hegarty P. The absolute centre of a group // Proc. J. Algebra. – 1994. – **169**. – P. 929–935.
8. Dixon M. R., Kurdachenko L. A., Pyrkva A. A. On some variant of theorems of Schur and Baer // Milan. J. Math. – 2014. – **82**, No. 2. – P. 233–241.
9. Мальцев А. И. О группах конечного ранга // Мат. сб. – 1948. – **22**. – С. 351–352.
10. Половицкий Я. Д. Группы с экстремальными классами сопряженных элементов // Сиб. мат. журн. – 1964. – **5**. – С. 891–895.

Дніпропетровський національний університет
ім. Олеся Гончара

Надійшло до редакції 24.03.2014

Л. А. Курдаченко, Х. Отал, А. А. Пыпка

О некоторых свойствах центральных и обобщенно центральных рядов групп

Доказано, что класс локально конечных групп, которые имеют конечную экспоненту, является классом Бэра. Также найден класс групп, для которых фактор-группа G/L группы G по ее локально нильпотентному резидуалу L будет локально нильпотентной. Получены новые автоморфные аналоги теоремы Шура.

L. A. Kurdachenko, J. Otal, A. A. Pypka

On some properties of the central and generalized central series of groups

We prove that the class of locally finite groups having finite exponent is the Baer class. The class of groups, for which the factor-group G/L of the group G on its locally nilpotent residual L is locally nilpotent, is found. New automorphic analogs of the Schur theorem are obtained.

Об одном классе систем уравнений типа Лакса

(Представлено академиком НАН Украины Е. Я. Хрусловым)

Исследована нелинейная система уравнений типа Лакса, которая лежит в основе построения треугольных моделей для коммутативных систем линейных несамосопряженных ограниченных операторов. Описаны некоторые ее решения при $n = 3, 4$. Приводятся примеры представления общего решения в терминах специальных функций (эллиптически).

В работе изучаются все пары матриц-функций $\{a(x), \gamma(x)\}$ — $n \times n$ решений системы уравнений типа Лакса в случае $n = 4$ вида

$$\begin{cases} [a(x), \gamma(x)] = 0, & x \in [0, l], \\ \gamma'(x) = i[a(x), \sigma_2], & x \in [0, l], \\ \gamma(0) = \gamma^+, \end{cases} \quad (1)$$

где $a(x)$ — спектральная матричная мера, σ_2, γ^+ — самосопряженные $n \times n$ матрицы, и

$$a(x) \geq 0, \quad \text{tr } a(x) \equiv 1, \quad x \in [0, l]. \quad (2)$$

Система (1) возникает в результате продолжения условия сплетаемости [1] для характеристической функции коммутативных систем линейных несамосопряженных операторов вдоль общей цепочки инвариантных подпространств, на котором основано построение треугольных моделей для коммутативных систем операторов.

Описание решений системы (1).**Предложение 1.** Пусть

$$\sigma_2 = \text{diag}(b_1, \dots, b_n), \quad \gamma^+ = \alpha_1 \sigma_2 + \alpha_0 I + iC, \quad (3)$$

где $\alpha_1, \alpha_0 \in \mathbb{R}$, матрица $C = (c_{jk})_{j,k=1}^n = -C^*$ и $c_{jj} = 0$, при $j \in \{1, \dots, n\}$. Пусть далее $\kappa_0, \kappa_1, \kappa_2 \in L^1[0, l]$ — вещественные функции. Тогда пара $\{a(\cdot), \gamma(\cdot)\}$, где $a(x) = \kappa_2(x)\gamma(x)^2 + \kappa_1(x)\gamma(x) + \kappa_0(x)$, $x \in [0, l]$, и $\gamma(\cdot) = (\gamma_{jk}(\cdot))_{j,k=1}^n$, является решением системы (1) тогда и только тогда, когда при $x \in [0, l]$ выполнены равенства

$$\gamma_{jj}(x) = \gamma_{jj}^+, \quad j \in \{1, \dots, n\}, \quad (4)$$

$$\gamma_{jk}(x) = i e^{i(b_j - b_k)(K_1(x) + (\gamma_{jj}^+ + \gamma_{kk}^+)K_2(x))} y_{jk}(x), \quad j \neq k, \quad (5)$$

где

$$K_j(x) := \int_0^x \kappa_j(t) dt, \quad j \in \{1, 2\}, \quad (6)$$

а функции $y_{jk}(\cdot)$, $j \neq k$, удовлетворяют системе

$$\begin{cases} y'_{jk}(x) = (b_k - b_j)\kappa_2(x) \sum_{s=1, s \neq j, k}^n y_{js}(x)y_{sk}(x), & x \in [0, l], \quad j \neq k, \\ y_{kj}(x) = \overline{y_{jk}(x)}, & x \in [0, l], \quad j \neq k, \\ y_{jk}(0) = c_{jk}, & j \neq k. \end{cases} \quad (7)$$

При этом если $c_{jk} \in \mathbb{R}$, $j \neq k$, то любое решение системы (7) является вещественным.

Теорема 1. Пусть $n = 3$, $\sigma_2 = \text{diag}(b_1, b_2, b_3)$, где b_1, b_2, b_3 — различные действительные числа, и $\gamma^+ = (\gamma_{jk}^+)_{j,k=1}^3$, причем

$$\gamma_{jk}^+ = ic_{jk}, \quad c_{jk} \in \mathbb{R}, \quad j \neq k, \quad (8)$$

$$c_{13} > 0, \quad c_{23} > 0, \quad (9)$$

$$(b_2 - b_3)\gamma_{11}^+ + (b_3 - b_1)\gamma_{22}^+ + (b_1 - b_2)\gamma_{33}^+ = 0. \quad (10)$$

Положим

$$\alpha_1 := \frac{b_3 - b_1}{b_1 - b_2}, \quad \alpha_2 := \frac{b_2 - b_3}{b_1 - b_2}, \quad (11)$$

$$\psi_j(y) := \sqrt{c_{j3}^2 + \alpha_j(y^2 - c_{12}^2)}, \quad j \in \{1, 2\}, \quad (12)$$

$$F(y) := \int_{c_{12}}^y \frac{du}{\psi_1(u)\psi_2(u)}. \quad (13)$$

Пусть $(y_0^-, y_0^+) \subset \mathbb{R}$ — наибольший по включению интервал, который содержит число c_{12} и на котором корректно определены функции $\psi_1(\cdot)$, $\psi_2(\cdot)$, $F(\cdot)$, т. е. выполнено неравенство

$$c_{j3}^2 + \alpha_j(y^2 - c_{12}^2) > 0, \quad y_0^- < y < y_0^+, \quad j \in \{1, 2\}. \quad (14)$$

В силу (9) и $\alpha_1 + \alpha_2 = -1$ такой интервал непустой и конечный.

Пусть далее $\kappa_0, \kappa_1, \kappa_2 \in L^1[0, l]$ — вещественные функции и функции $K_1(\cdot)$, $K_2(\cdot)$ определены равенством (6), причем

$$F(y_0^-) < (b_1 - b_2)K_2(x) < F(y_0^+), \quad x \in [0, l]. \quad (15)$$

Тогда пара $\{a(\cdot), \gamma(\cdot)\}$, где $a(x) = \kappa_2(x)\gamma(x)^2 + \kappa_1(x)\gamma(x) + \kappa_0(x)$, $x \in [0, l]$, и $\gamma(\cdot) = (\gamma_{jk}(\cdot))_{j,k=1}^3$, является решением задачи (1) тогда и только тогда, когда при $x \in [0, l]$ выполнены равенства

$$\gamma_{jj}(x) = \gamma_{jj}^+, \quad j \in \{1, 2, 3\}, \quad (16)$$

$$\gamma_{jk}(x) = ie^{i(b_j - b_k)(K_1(x) + (\gamma_{jj}^+ + \gamma_{kk}^+)K_2(x))} y_{jk}(x), \quad j \neq k, \quad (17)$$

где функции $y_{jk}(\cdot)$, $j \neq k$, определены равенствами

$$y_{12}(x) = F^{-1}((b_1 - b_2)K_2(x)), \quad (18)$$

$$y_{j3}(x) = \psi_j(y_{12}(x)), \quad j \in \{1, 2\}, \quad (19)$$

$$y_{kj}(x) = -y_{jk}(x), \quad 1 \leq j < k \leq 3. \quad (20)$$

Здесь $F^{-1}(\cdot)$ — функция, обратная к функции $F(\cdot)$ (если $F(y_0^\pm) = \pm\infty$, то $F^{-1}(\pm\infty) := y_0^\pm$).

Следствие 1. Пусть в условиях теоремы 1 $c_{12} = 0$ и $b_1 < b_3 < b_2$. Тогда для функций $y_{12}(\cdot)$, $y_{13}(\cdot)$, $y_{23}(\cdot)$ справедливы следующие формулы:

$$y_{12}(x) = c_{13} \sqrt{\frac{b_2 - b_1}{b_3 - b_1}} \operatorname{sn}(z(x); k), \quad (21)$$

$$y_{13}(x) = c_{13} \operatorname{cn}(z(x); k), \quad (22)$$

$$y_{23}(x) = c_{23} \operatorname{dn}(z(x); k), \quad (23)$$

где

$$z(x) = c_{23} \sqrt{(b_2 - b_1)(b_3 - b_1)} K_2(x), \quad k = \frac{c_{13}}{c_{23}} \sqrt{\frac{b_2 - b_3}{b_3 - b_1}}, \quad (24)$$

$$K_2(x) = \int_0^x \kappa_2(t) dt, \quad a(\cdot) = \kappa_2(\cdot) \gamma(\cdot)^2 + \kappa_1(x) \gamma(\cdot) + \kappa_0(\cdot). \quad (25)$$

Пример 1. Пусть

$$\gamma^+ = \begin{pmatrix} 0 & 0 & i \\ 0 & 0 & i \\ -i & -i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & 1/b \end{pmatrix}, \quad b > 1. \quad (26)$$

Тогда пара $\{a(x), \gamma(x)\}$, где $a(x) = \gamma(x)^2$, является решением системы (1) тогда и только тогда, когда

$$\gamma(x) = \begin{pmatrix} 0 & ib \operatorname{sn} x & i \operatorname{cn} x \\ -ib \operatorname{sn} x & 0 & i \operatorname{dn} x \\ -i \operatorname{cn} x & -i \operatorname{dn} x & 0 \end{pmatrix}, \quad (27)$$

где $\operatorname{sn} x = \operatorname{sn}(x; k)$, $\operatorname{cn} x = \operatorname{cn}(x; k)$, $\operatorname{dn} x = \operatorname{dn}(x; k)$ и $k = \sqrt{b^2 - 1}$.

Теорема 2. Пусть $n = 4$,

$$b_4 < b_1 < b_2 < b_3, \quad b_1 + b_2 = b_3 + b_4, \quad (28)$$

$$\alpha_3 := \frac{b_3 - b_2}{b_3 - b_1}, \quad \alpha_4 := \frac{b_4 - b_2}{b_4 - b_1}. \quad (29)$$

Пусть далее

$$c_{jk} \in \mathbb{R}, \quad c_{jk} = -c_{kj}, \quad j, k \in \{1, 2, 3, 4\}, \quad (30)$$

$$c_{1k} > 0, \quad k \in \{2, 3, 4\}, \quad (31)$$

$$c_{23} = \sqrt{\alpha_3} c_{13}, \quad c_{24} = -\sqrt{\alpha_4} c_{14}, \quad c_{34} = 0. \quad (32)$$

Далее, положим

$$\beta_3 := \frac{b_2 - b_1}{b_3 - b_1}, \quad \beta_4 := \frac{b_2 - b_1}{b_4 - b_1}, \quad (33)$$

$$\alpha := \frac{c_{14}}{c_{13}}, \quad \beta := \beta_3 + \beta_4 \alpha^2, \quad (34)$$

$$F(y) := \int_{c_{13}}^y \frac{du}{u \sqrt{c_{12}^2 + \beta(u^2 - c_{13}^2)}}, \quad (35)$$

$$\rho := \sqrt{(b_3 - b_1)(b_3 - b_2)}, \quad (36)$$

$$v(x) := F^{-1}(\rho K_2(x)), \quad (37)$$

где $F^{-1}(\cdot)$ — функция, обратная к функции $F(\cdot)$. Пусть $(y_0^-, y_0^+) \subset \overline{\mathbb{R}}$ — наибольший по включению интервал, который содержит число c_{13} , и выполнено неравенство

$$c_{12}^2 + \beta(y^2 - c_{13}^2) > 0, \quad y_0^- < y < y_0^+. \quad (38)$$

Пусть далее $\kappa_0, \kappa_1 \kappa_2 \in L^1[0, l]$ — вещественные функции и функции $K_1(x), K_2(x)$ определены равенствами $K_j(x) := \int_0^x \kappa_j(t) dt$, $j = 1, 2$, и

$$F(y_0^-) < \rho K_2(x) < F(y_0^+), \quad x \in [0, l]. \quad (39)$$

Тогда пара $\{a(\cdot), \gamma(\cdot)\}$, где $a(x) = \kappa_2(x)\gamma(x)^2 + \kappa_1(x)\gamma(x) + \kappa_0(x)$, $x \in [0, l]$, является решением системы (1) тогда и только тогда, когда при $x \in [0, l]$ выполнены равенства

$$\gamma_{jj}(x) = \gamma_{jj}^+, \quad j \in \{1, \dots, n\}, \quad (40)$$

$$\gamma_{jk}(x) = i e^{i(b_j - b_k)(K_1(x) + (\gamma_{jj}^+ + \gamma_{kk}^+)K_2(x))} y_{jk}(x), \quad j \neq k, \quad (41)$$

где функции y_{jk} , $j \neq k$ имеют вид

$$y_{12}(x) = \sqrt{c_{12}^2 + \beta(v^2(x) - c_{13}^2)}, \quad (42)$$

$$y_{13}(x) = v(x), \quad (43)$$

$$y_{14}(x) = \alpha v(x), \quad (44)$$

$$y_{23}(x) = \sqrt{\alpha_3} v(x), \quad (45)$$

$$y_{24}(x) = -\sqrt{\alpha_4} \alpha v(x), \quad (46)$$

$$y_{34}(x) = 0, \quad (47)$$

$$y_{kj}(x) = y_{jk}(x), \quad 1 \leq j < k \leq 4. \quad (48)$$

Следствие 2. В условиях теоремы (3) положим $c_{12} = 0$, что определяет вид матрицы C в (3) таким образом:

$$iC = \begin{pmatrix} 0 & 0 & c_{13} & c_{14} \\ 0 & 0 & c_{23} & c_{24} \\ \overline{c_{13}} & \overline{c_{23}} & 0 & 0 \\ \overline{c_{14}} & \overline{c_{24}} & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Тогда для функций $y_{12}(\cdot)$, $y_{13}(\cdot)$ справедливы представления

$$y_{12}(x) = c_{13}\sqrt{\beta}\tan(z(x)), \quad \beta > 0; \quad (49)$$

$$y_{13}(x) = \frac{c_{13}}{\cos(z(x))}, \quad \beta > 0; \quad (50)$$

или

$$y_{12}(x) = c_{13}\sqrt{\beta}, \quad \beta < 0; \quad (51)$$

$$y_{13}(x) = 0; \quad (52)$$

или

$$y_{12}(x) = c_{13}\sqrt{\beta}\operatorname{th}(z(x)), \quad \beta < 0; \quad (53)$$

$$y_{13}(x) = \frac{c_{13}}{\operatorname{ch}(z(x))}, \quad \beta < 0; \quad (54)$$

где

$$z(x) = c_{13}\rho\sqrt{\beta}K_2(x). \quad (55)$$

Пример 2. Пусть

$$\gamma^+ = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 2i & i \\ 0 & 0 & \sqrt{2}i & -\sqrt{2}i \\ -2i & -\sqrt{2}i & 0 & 0 \\ -i & \sqrt{2}i & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2b & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -b \end{pmatrix}, \quad b > 0. \quad (56)$$

Тогда пара $\{a(x), \gamma(x)\}$, где $a(x) = \gamma^2(x)$ является решением системы (1) тогда и только тогда, когда

$$\gamma(x) = \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{2}\operatorname{tg}(2bx) & \frac{2}{\cos(2bx)} & \frac{1}{\cos(2bx)} \\ -\sqrt{2}\operatorname{tg}(2bx) & 0 & \frac{\sqrt{2}}{\cos(2bx)} & -\frac{\sqrt{2}}{\cos(2bx)} \\ -\frac{2}{\cos(2bx)} & -\frac{\sqrt{2}}{\cos(2bx)} & 0 & 0 \\ -\frac{1}{\cos(2bx)} & \frac{\sqrt{2}}{\cos(2bx)} & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (57)$$

1. Золотарев В. А. Аналитические методы спектральных представлений несамосопряженных и неунитарных операторов. – Харьков: Изд-во ХНУ им. В. Н. Каразина, 2003. – 342 с.
2. Золотарев В. А. Спектральный анализ несамосопряженных коммутативных систем операторов и нелинейные дифференциальные уравнения // Теория функций, функцион. анализ и их приложения. Респ. сб. – 1983. – Вып. 40. – Р. 68–71.
3. Золотарев В. А. Временные конусы и функциональная модель на римановой поверхности // Мат. сб. – 1990. – **181**, № 7. – С. 965–994.
4. Лившиц М. С., Янцевич А. А. Теория операторных узлов в гильбертовых пространствах. – Харьков: Изд-во Харьк. ун-та, 1971. – 160 с.

5. Лунев А. А., Олейник Е. В. Об одном классе систем уравнений типа Лакса // Укр. мат. вісн. – 2013. – 10, № 4. – С. 507–531.

*Институт прикладной математики
и механики НАН Украины, Донецк
Харьковский национальный университет
им. В. Н. Каразина*

Поступило в редакцию 15.07.2014

А. А. Луньов, О. В. Олійник

Про один клас систем рівнянь типу Лакса

Досліджено нелінійну систему рівнянь типу Лакса, яка знаходиться в основі побудови трикутних моделей для комутативних систем лінійних несамоспряжених обмежених операторів. Описано деякі її розв'язки при $n = 3, 4$. Наведено приклади подання загального розв'язку в термінах спеціальних функцій (еліптичних).

A. A. Lunyov, E. V. Oliynyk

On a class of systems of equations of the Lax type

The non-linear system of equations of the Lax type is investigated. It is a basis of the triangular models for commutative systems of linear non-self-adjoint operators. In some cases, the complete description of solutions of this system is found.



УДК 519.6

Академік НАН України І. В. Сергієнко, О. М. Литвин, О. О. Литвин,
О. В. Ткаченко, О. Л. Грицай

Інтерлінація функцій трьох змінних на системі неперетинних кривих із збереженням класу диференційовності

Пропонується метод побудови операторів інтерлінації ермітового типу функцій трьох змінних за допомогою їх слідів та слідів їх похідних на вказаних лініях у циліндричній системі координат. Метод дозволяє відновлювати ці функції у точках між заданою системою замкнутих неперетинних кривих у циліндричній системі координат, зберігаючи автоматично клас диференційовності, якому належить наближена функція.

В задачах конструювання поверхонь або в задачах відновлення просторового розподілу деяких характеристик тіла з потрібними властивостями виникають ситуації, коли інформація про поверхню або про досліджувану характеристику задається точками на системі просторових неперетинних або перетинних ліній і при цьому математична модель поверхні $r = f(\varphi, z)$, $0 \leq \varphi \leq 2\pi$, $a \leq z \leq b$ або функція $u = f(r, \varphi, z)$, $0 \leq r \leq R$, $0 \leq \varphi \leq 2\pi$, $a \leq z \leq b$, що описує вказану характеристику в циліндричній системі координат, повинна задовольняти деяку множину вимог. Серед цих вимог відмітимо:

- належність функцій, що беруть участь в описі поверхні до потрібного класу диференційовності у всій області задання змінних або у деяких її підобластях;
- належність деяких (або всіх) заданих точок конструйованій поверхні;
- належність частин деяких відомих ліній конструйованій поверхні;
- функція $r = f(\varphi, z)$, $0 \leq \varphi \leq 2\pi$, $a \leq z \leq b$ повинна мати задані значення проєкцій криволінійних інтегралів 1-го роду вздовж заданої системи ліній;
- належність деяких відомих поверхонь конструйованій поверхні;
- збереження ізогеометричних властивостей конструйованою поверхнею, зокрема, збереження опуклості, вгнутості в деяких підобластях області задання параметрів, збереження поведінки градієнта в деяких підобластях області задання параметрів тощо.

Відзначимо, що одночасне задоволення всіх вимог є дуже складною задачею, яка на даний час не розв'язана повністю. Тому актуальною є тема даної роботи, присвяченої побудові

© І. В. Сергієнко, О. М. Литвин, О. О. Литвин, О. В. Ткаченко, О. Л. Грицай, 2015

функцій $u(x, y, z)$ із заданими слідами на довільній системі замкнутих неперетинних кривих у циліндричній системі координат та побудові з їх допомогою математичних моделей поверхонь, заданих дискретними наборами точок на вказаних кривих.

Постановка задачі. Вважаємо відомими: систему кривих, заданих параметрично,

$$\Gamma_k: \{(x, y, z): x = r_k(\varphi) \cos \varphi, y = r_k(\varphi) \sin \varphi, z = z_k(\varphi), 0 \leq \varphi \leq 2\pi\}, \quad k = \overline{1, M},$$

$$z_1(\varphi) < z_2(\varphi) < \dots < z_M(\varphi), \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi$$

та систему слідів функції $f(r, \varphi, z) = u(r \cos \varphi, r \sin \varphi, z)$ і її частинних похідних

$$D^s f|_{\Gamma_k} = \frac{\partial^{|s|} f(r, \varphi, z)}{\partial r^{s_1} \partial z^{s_2}} \Big|_{\substack{r=r_k(\varphi), \\ z=z_k(\varphi)}} = f_{k,s}(\varphi), \quad s = (s_1, s_2), \quad |s| = s_1 + s_2; \quad |s| = \overline{0, N},$$

де $u(x, y, z) \in C^\nu(\mathbb{R}^3)$, $\nu \geq N$, — деяка ν разів неперервно диференційовна функція, взагалі кажучи, невідома. Необхідно побудувати за допомогою цієї інформації оператор інтерлінації $E_{MN}f(r, \varphi, z)$, що зберігає клас диференційовності, якому належить наближувана функція $f(r, \varphi, z)$ і дозволить обчислювати наближено $f(r, \varphi, z)$ у довільній точці (r, φ, z) між вказаними лініями.

Аналіз літературних джерел. Задача інтерлінації функцій двох і більше змінних виникає при необхідності відновлювати ці функції у точках між заданою системою ліній за допомогою їх слідів та слідів їх нормальних похідних (або інших операторів) на вказаних лініях. Вона є невід'ємною частиною формулювання крайових задач для плоских областей складної форми, границя яких складається з об'єднання кількох відомих ліній і є невід'ємною частиною побудови координатних функцій у варіаційних та проєкційних методах розв'язання крайових задач для областей складної форми. Оператори інтерлінації функцій, які є природними узагальненнями операторів інтерполяції, досліджувалися в роботах [1–5], звідки випливає, що сформульована задача розв'язана для випадку системи неперетинних кривих і перетинних прямих у декартовій системі координат та на системі замкнутих ліній в циліндричній системі координат, що лежать на горизонтальних площинах $z = z_k$, $k = \overline{1, M}$. Побудова операторів $E_{MN}f(r, \varphi, z)$ інтерлінації функцій $f(r, \varphi, z)$ на довільній системі замкнутих неперетинних кривих у циліндричній системі координат досліджується в даній роботі вперше і використовує методи, розвинуті в [6, 7].

Основні твердження роботи. Вважаємо, що функція (взагалі кажучи, невідома) $f(r, \varphi, z) \in C^\nu(D)$, $D \subset \mathbb{R}^3$, задається на системі неперетинних замкнутих кривих $\Gamma_k = \{(r, \varphi, z): r = r_k(\varphi) \in C^N[0, 2\pi], z = z_k(\varphi) \in C^N[0, 2\pi]\}$, $k = \overline{1, M}$, своїми слідами та слідами своїх похідних $f_{k,s}(\varphi)$, $k = \overline{1, M}$; $s = (s_1, s_2)$, $|s| = s_1 + s_2$; $|s| = \overline{0, N}$.

Введемо позначення: $g_k(r, \varphi, z, \beta_1, \beta_2) = \varphi + \beta_1(r - r_k(\varphi)) + \beta_2(z - z_k(\varphi))$. Врахуємо, що $g_k(r_k(\varphi), \varphi, z_k(\varphi), \beta_1, \beta_2) = \varphi$; $g_k(r_l(\varphi), \varphi, z_l(\varphi), \beta_1, \beta_2) = \varphi + \beta_1(r_l(\varphi) - r_k(\varphi)) + \beta_2(z_l(\varphi) - z_k(\varphi))$.

Введемо до розгляду систему функцій $h_{k,s}(r, \varphi, z)$, $G_{s_1}(\beta_1)$, $K_{s_2}(\beta_2)$, $k = \overline{1, M}$; $s_1, s_2 = \overline{0, N}$ з властивостями

$$\frac{\partial^{p+q}}{\partial r^p \partial z^q} h_{k,s}(r, \varphi, z) \Big|_{\Gamma_l} = \delta_{k,l} \delta_{p, N-s_1} \delta_{q, N-s_2}; \quad k, l = \overline{1, M}; \quad p + q, s_1 + s_2 = \overline{0, N}, \quad (1)$$

$$\begin{aligned}
\int_0^{2\pi} G_{s_1}(\beta_1)\beta_1^{m_1}d\beta_1 &= \delta_{0,m_1}; & s_1, m_1 &= \overline{0, N}; \\
\int_0^1 K_{s_2}(\beta_2)\beta_2^{m_2}d\beta_2 &= \delta_{0,m_2}; & s_2, m_2 &= \overline{0, N}.
\end{aligned} \tag{2}$$

Пропонується такий вигляд шуканого оператора інтерлінації:

$$\begin{aligned}
E_{M,N}f(r, \varphi, z) &= \sum_{k=1}^M h_{k,0,0}(r, \varphi, z) \int_0^{2\pi} G_0(\beta_1) \int_0^1 K_0(\beta_2) f_{k,0,0}(g_k(r, \varphi, z, \beta_1, \beta_2)) d\beta_1 d\beta_2 + \\
&+ \sum_{k=1}^M \sum_{|s|=1}^N h_{k,s}(r, \varphi, z) \int_0^{2\pi} G_{s_1}(\beta_1) \int_0^1 K_{s_2}(\beta_2) \times \\
&\times \int_0^{g_k(r, \varphi, z, \beta_1, \beta_2)} f_{k,s}(u) \frac{(g_k(r, \varphi, z, \beta_1, \beta_2) - u)^{|s|-1}}{(|s|-1)!} du d\beta_1 d\beta_2.
\end{aligned}$$

Теорема 1. Якщо $f_{k,s}(\varphi) \in C^{\nu-|s|}[0, 2\pi]$, $|s| = s_1 + s_2 = \overline{0, N}$, $N \leq \nu$, то $\forall \beta_1 \in [0, 2\pi]$, $\beta_2 \in [0, 1]$,

$$\begin{aligned}
U_{k,0,0}(r, \varphi, z, \beta_1, \beta_2) &= f_{k,0,0}(g_k(r, \varphi, z, \beta_1, \beta_2)) \in C^\nu(D), \quad D = \mathbb{R}_+ \times [0, 2\pi] \times \mathbb{R}; \quad \mathbb{R}_+ = [0, \infty), \\
U_{k,s}(r, \varphi, z) &= \int_0^{g_k(r, \varphi, z, \beta_1, \beta_2)} f_{k,s}(u) \frac{(g_k(r, \varphi, z, \beta_1, \beta_2) - u)^{|s|-1}}{(|s|-1)!} du \in C^\nu(D).
\end{aligned}$$

Теорема 2. Якщо виконуються співвідношення (1), (2), то функції

$$\begin{aligned}
V_{k,0,0}(r, \varphi, z) &= \int_0^{2\pi} G_0(\beta_1) \int_0^1 K_0(\beta_2) f_{k,0,0}(g_k(r, \varphi, z, \beta_1, \beta_2)) d\beta_1 d\beta_2 \in C^\nu(D), \\
V_{k,s}(r, \varphi, z) &= \int_0^{2\pi} G_{s_1}(\beta_1) \int_0^1 K_{s_2}(\beta_2) \int_0^{g_k(r, \varphi, z, \beta_1, \beta_2)} f_{k,s}(u) \frac{(g_k(r, \varphi, z, \beta_1, \beta_2) - u)^{|s|-1}}{(|s|-1)!} du d\beta_1 d\beta_2
\end{aligned}$$

мають властивості

$$\left. \frac{\partial^{p+q}}{\partial r^p \partial z^q} V_{k,0,0}(r, \varphi, z) \right|_{\Gamma_k} = \begin{cases} f_{k,0,0}(\varphi), & p=0, \quad q=0, \\ 0, & 1 \leq p+q \leq N, \end{cases} \tag{3}$$

$$\frac{\partial^{p+q}}{\partial r^p \partial z^q} V_{k,s}(r, \varphi, z) \Big|_{\Gamma_k} = \begin{cases} 0, & 0 \leq p \leq s_1 - 1; & 0 \leq q \leq s_2 - 1, \\ f_{k,s}(\varphi), & p = s_1, & q = s_2, \\ \int_0^{2\pi} G_{s_1}(\beta_1) \int_0^1 K_{s_2}(\beta_2) \frac{\partial^{p-s_1+q-s_2}}{\partial r^{p-s_1} \partial z^{q-s_2}} f_{k,s}(g_k(r, \varphi, z, \beta_1, \beta_2)) d\beta_1 d\beta_2 \Big|_{\Gamma_k} = 0, \\ s_1 < p \leq N, & s_2 < q \leq N; & p + q, & s_1 + s_2 \leq N. \end{cases} \quad (4)$$

Теорема 3. Якщо виконуються умови (1), (2), то оператор $E_{M,N}f(r, \varphi, z)$ задовольняє умови

$$\frac{\partial^{p+q}}{\partial r^p \partial z^q} E_{M,N}f(r, \varphi, z) \Big|_{\Gamma_l} = f_{l,p,q}(\varphi), \quad l = \overline{1, M}, \quad p + q = \overline{0, N}; \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi. \quad (5)$$

Теорема 4. Функції $h_{k,s}(r, \varphi, z)$ можна подати у вигляді

$$h_{k,s}(r, \varphi, z) = s_{N,k,s_1}(r, \varphi) s_{N,k,s_2}(z, \varphi),$$

де $s_{N,k,s_1}(r, \varphi) \in C^\nu[\mathbb{R}_+ \times [0, 2\pi]]$, $s_{N,k,s_2}(z, \varphi) \in C^\nu[\mathbb{R}_+ \times [0, 2\pi]]$ – базисні сплайни степеня $N + 1$ з властивостями

$$\begin{aligned} \frac{\partial^p s_{N,k,s_1}}{\partial r^p}(r_l, \varphi) &= \delta_{k,l} \delta_{p,s_1}; & k, l &= \overline{0, M}; & p, s_1 &= \overline{0, N}; \\ \frac{\partial^q s_{N,k,s_2}}{\partial z^q}(z_l, \varphi) &= \delta_{k,l} \delta_{q,s_2}; & k, l &= \overline{0, M}; & q, s_2 &= \overline{0, N}. \end{aligned}$$

Таким чином, у роботі запропоновано формули для операторів інтерлінації функцій трьох змінних у циліндричній системі координат $Or\varphi z$, заданих своїми слідами і слідами своїх похідних за змінними r і z на системі неперетинних ліній в параметричній формі.

Відмітимо основні властивості запропонованого в даній роботі методу:

1) оператор $E_{M,N}f(r, \varphi, z)$ має властивості $E_{M,N}f(r, \varphi, z) \in C^\nu(D)$ та (5), навіть якщо $f_{k,s}(\varphi) \in C^{\nu-|s|}[0, 2\pi]$, $|s| = \overline{0, N}$, $N \leq \nu$ і $f_{k,s}(\varphi)$ не належать класу $C^\nu[0, 2\pi]$;

2) метод дозволяє використовувати замість слідів $f_{k,s}(\varphi) \in C^{\nu-|s|}[0, 2\pi]$, $|s| = \overline{0, N}$, $N \leq \nu$ їх наближення інтерполяційними сплайнами, побудовані на основі використання дискретних наборів значень $f_{k,s}(\varphi_j)$, $k = \overline{1, M}$, $|s| = \overline{0, N}$, $N \leq \nu$; $j = \overline{1, N}$; зауважимо, що метод можна узагальнити на випадок, коли замість слідів використовуються також апроксимаційні сплайни.

Тому в подальшому автори планують присвятити окрему публікацію щодо побудови операторів інтерполяції функцій трьох змінних, основаних на операторах інтерлінації $E_{M,N}f(r, \varphi, z)$, приділяючи особливу увагу випадку, коли лінії інтерлінації задаються дискретними наборами точок, а не формулами. Така постановка задачі виникає, зокрема, в машинобудуванні при конструюванні поверхонь пера лопатки компресорів авіадвигунів.

1. Сергієнко І. В., Задірака В. К., Литвин О. М. Елементи загальної теорії оптимальних алгоритмів і суміжні питання. – Київ: Наук. думка, 2012. – 404 с.
2. Литвин О. М. Інтерполяція функцій та їх нормальних похідних на гладких лініях в \mathbb{R}^n // Доп. АН УРСР. Сер. А. – 1984. – № 7. – С. 15–19.

3. Литвин О. М. Точний розв'язок задачі Коші для рівняння $\prod_{i=0}^n \left(\frac{\partial}{\partial t} - a_i^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) u(x, t) = g(x, t)$ // Там само. – 1991. – № 3. – С. 12–17.
4. Литвин О. М. Побудова функцій n змінних із заданими нормальними похідними на \mathbb{R}^m ($1 \leq m \leq n-1$) із збереженням класу $C^r(\mathbb{R}^n)$ // Там само. – 1987. – № 5. – С. 13–17.
5. Литвин О. М. Інтерлінація функцій та деякі її застосування. – Харків: Основа, 2002. – 544 с.
6. Литвин О. М., Литвин О. О., Ткаченко О. В., Грицай О. Л. Відновлення функцій двох змінних із збереженням класу $C^r(\mathbb{R}^2)$ за допомогою їх слідів та слідів їх похідних до фіксованого порядку на заданій лінії // Доп. НАН України. – 2014. – № 2. – С. 45–50.
7. Сергієнко І. В., Литвин О. М., Литвин О. О., Ткаченко О. В., Грицай О. Л. Ермітова інтерлінація функцій двох змінних на заданій системі неперетинних ліній із збереженням класу $C^r(\mathbb{R}^2)$ // Там само. – 2014. – № 4. – С. 35–39.

Інститут кібернетики ім. В. М. Глушкова
НАН України, Київ
Українська інженерно-педагогічна академія, Харків
ДП “Івченко-Прогрес”, Запоріжжя

Надійшло до редакції 25.12.2014

Академик НАН України **І. В. Сергієнко, О. Н. Литвин, О. О. Литвин,
А. В. Ткаченко, О. Л. Грицай**

Інтерлінація функцій трьох змінних на системі непересекаючихся кривих з збереженням класу дифференціруемости

Предлагается метод построения операторов интерликации эрмитового типа функций трех переменных с помощью их следов и следов их производных на заданных линиях. Метод позволяет восстанавливать эти функции в точках между заданной системой замкнутых непересекающихся кривых в цилиндрической системе координат, сохраняя автоматически класс дифференцируемости, которому принадлежит приближаемая функция.

Academician of the NAS of Ukraine **I. V. Sergienko, O. N. Lytvyn, O. O. Lytvyn,
A. V. Tkachenko, O. L. Gritcai**

Interlineation of the functions of the three variables on a system of disjoint lines preserving the differentiability class

A method of construction of Hermitian-type operators of interlineation of the functions of three variables with help of traces and traces of derivatives on the given lines is proposed. The method can recover these functions at points between the given system of closed disjoint lines in a cylindrical coordinate system, automatically preserving the differentiability class of an approximated function.

Качественные свойства решений одного класса эволюционных систем

Исследуются нелинейные нестационарные системы, которые используются в качестве приближения к известной модели Бина теории сверхпроводимости II в трехмерном случае. Также рассматривается аналогичная система, но с конвекцией, которая играет роль демпфирования. С этими системами тесно связана система уравнений пористой среды. Изучены свойства финитности носителя решения задачи Коши для нелинейных нестационарных систем в пространстве.

1. В данной работе изучается задача Коши для следующей вырождающейся квазилинейной системы уравнений относительно неизвестной вектор-функции $H(x, t) = (H_1(x, t), H_2(x, t), H_3(x, t))$:

$$H_t + \nabla \times [|\nabla \times H|^{p-2} \nabla \times H] = F(x, t), \quad (x, t) \in Q, \quad (1)$$

$$\nabla \cdot H = 0, \quad (x, t) \in Q, \quad (2)$$

$$H(x, 0) = H_0(x), \quad x \in \mathbb{R}^3. \quad (3)$$

Здесь $Q = \mathbb{R}^3 \times (0, \infty)$, $p > 2$ — заданная постоянная; $F(x, t)$ и $H_0(x)$ — заданные вектор-функции. Для вектор-функции $A(x)$ символ $\nabla \times A$ означает $\text{rot } A$, т. е. векторное произведение векторов $\nabla = (\partial/\partial x_1, \partial/\partial x_2, \partial/\partial x_3)$ и $A(x)$, символ $\nabla \cdot A$ — скалярное произведение векторов ∇ и $A(x)$, т. е. $\nabla \cdot A = \text{div } A$, $|A|$ — длину вектора A .

Система уравнений (1)–(3) обычно используется как модель С. П. Бина для сверхпроводимости типа II [1, 2]. Отметим, что по самой постановке указанная модель подразумевает решение с компактным носителем. Поэтому, естественно, возникает вопрос об установлении компактности носителя решения задачи (1)–(3) при финитных функциях $H_0(x)$ и $F(x, t)$.

В настоящее время такая финитность была установлена в работе [1] при существенном ограничении, состоящем в предположении двумерности задачи (1)–(3). А именно, в предположении, что неизвестное поле H в задаче (1)–(3) является плоским и зависит только от двух переменных x_1 и x_2 , т. е. $H = (H_1(x_1, x_2, t), H_2(x_1, x_2, t), 0)$.

Слабым решением задачи (1)–(3) будем называть вектор-функцию $\vec{H}(x, t) \in L_2(0, T; W_p^1(\mathbb{R}^3)) \forall T > 0$ такую, что $\nabla \cdot H(x, t) = 0$ почти всюду в Q , и выполняется интегральное тождество

$$\int_0^T \int_{\mathbb{R}^3} [\vec{H} \vec{\Phi}_t + |\nabla \times \vec{H}|^{p-2} (\nabla \times \vec{H})(\nabla \times \vec{\Phi})] dx dt = \int_{\mathbb{R}^3} \vec{H}_0(x) \vec{\Phi}(x, 0) dx \quad (4)$$

для всякой финитной по переменной x вектор-функции $\vec{\Phi}(x, t) \in W_2^1(0, T; W_p^1(\mathbb{R}^3))$ такой, что $\nabla \cdot \vec{\Phi}(x, t) = 0$ почти всюду и $\vec{\Phi}(x, T) \equiv 0$ в \mathbb{R}^3 . Известно, что существует единственная

функция из $L_2(0, T; W_p^1(\mathbb{R}^3))$, являющаяся решением задачи (1)–(3) в смысле (4), и такая, что носитель функции $\vec{H}(\cdot, t)$ имеет свойство

$$\text{supp}(\vec{H}(\cdot, t)) \subset \{x \in \mathbb{R}^3; |x| < \max\{4f(t), C(\vec{H}_0, \vec{F})t^{2/k}\}\},$$

где $k = 3(p - 2) + 2p$; $f(t)$ — точный размер носителей функций \vec{H} и \vec{F} [3].

2. В скалярном случае система (1) является прототипом уравнения

$$U_t = \text{div}(|\nabla U|^{p-2}\nabla U). \quad (5)$$

Уравнение (5) относится к классу вырождающихся параболических уравнений и достаточно хорошо изучено в [3–5]. В частности, если $p > 2$, то $U(x, t)$ обладает свойствами конечной скорости распространения возмущений, т. е., если в какой-то момент времени t_0 решение $U(x, t_0)$ равно нулю в шаре радиусом R_0 , то $U(x, t) = 0$ для почти всех $x \in B_{R_0+Ct^\beta}$, где $\beta = 1/N(p - 2) + p$ — показатель Баренблатта, а $B_r(x_0)$ — шар в \mathbb{R}^n радиусом $r > 0$ с центром в точке x_0 .

Впервые свойство финитности носителя, или, иначе, свойство конечной скорости распространения возмущений, было обнаружено в работе [6], где найдены автомодельные решения для вырождающихся параболических уравнений. Для уравнения (5) соответствующее решение имеет вид

$$E(x, t) = t^{-n/\beta} \left[C - \frac{p-2}{p} \beta^{-1/(p-1)} \left(\frac{|x|}{t^{1/\beta}} \right)^{p/(p-1)} \right]^{(p-1)/(p-2)}, \quad (6)$$

а для уравнения пористой среды —

$$U_t = \Delta U^m, \quad (7)$$

$$E(x, t) = t^{-n/\beta} \left[C - \frac{m-1}{2} \beta^{-1} \left(\frac{|x|}{t^{1/\beta}} \right)^2 \right]^{1/(m-1)}, \quad (8)$$

где $\beta = n(m - 1) + 2$; C — постоянная.

Из формул (6) и (8) видно, что носители этих решений содержатся в шарах радиусов $R_1 = C_1 t^{1/(n(p-2)+p)}$ и $R_2 = C_2 t^{1/(n(m-1)+2)}$ соответственно.

3. Рассмотрим задачу Коши для вырожденной квазилинейной системы уравнений типа модели Бина с конвекцией

$$\vec{H}_t + \nabla \times [|\nabla \times \vec{H}|^{p-2} \nabla \times \vec{H}] + \frac{2ax}{1 + |x|^2} \times [|\nabla \times \vec{H}|^{p-2} \nabla \times \vec{H}] = 0, \quad (9)$$

$$(x, t) \in Q_T = \mathbb{R}^3 \times (0, T), \quad a > 0, \quad T > 0, \quad p > 2,$$

$$\nabla \cdot \vec{H} = 0, \quad (x, t) \in Q_T, \quad (10)$$

$$\vec{H}(x, 0) = \vec{H}_0(x), \quad x \in \mathbb{R}^3, \quad (11)$$

а также задачу Коши для вырожденного параболического уравнения

$$U_t = \text{div}(|\nabla U|^{p-2}\nabla U) + p\nabla\Theta \cdot \nabla U|U|^{p-2}, \quad (12)$$

$$\begin{aligned} (x, t) \in Q_T = \mathbb{R}^n \times (0, T), \quad n \geq 1, \quad p > 2, \\ \Theta(x) = |x|^\gamma, \quad \gamma > 1, \quad U(x, 0) = U_0(x), \quad x \in \mathbb{R}^n. \end{aligned} \quad (13)$$

Уравнение (12) есть нестационарное уравнение с p -лапласианом и конвективным членом. Обозначим через $\vec{H}_0(x)$ измеримую финитную вектор-функцию, которая удовлетворяет условиям

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \vec{H}_0 = 0, \quad (1 + |x|^2)^a |\nabla \times H_0(x)| \in L_p(\mathbb{R}^3), \\ |\nabla \times [(1 + |x|^2)^a |\nabla \times \vec{H}_0|^{p-2} \nabla \vec{H}_0]| \in L_2(\mathbb{R}^3). \end{aligned}$$

Затем обозначим через $W_{p,a}^1(\mathbb{R}^3)$ взвешенное пространство Соболева с конечной нормой

$$\|f\|_{W_{p,a}^1(\mathbb{R}^3)} = \left(\int_{\mathbb{R}^3} (1 + |x|^2)^a (|f|^p + |\nabla f|^p) dx \right)^{1/p}.$$

Вектор-функция $\vec{H}(x, t)$ называется слабым решением задачи (9)–(11), если $\vec{H}(x, t) \in L_2(0, T; W_{p,a}^1(\mathbb{R}^3))$, $\nabla T > 0$, $\nabla \cdot \vec{H}(x, t) = 0$ почти всегда на Q_T , и выполняется интегральное тождество

$$\begin{aligned} \int_0^T \int_{\mathbb{R}^3} [-(1 + |x|^2)^a \vec{H} \vec{\Phi}_t + (1 + |x|^2)^a |\nabla \times \vec{H}|^{p-2} (\nabla \times \vec{H}) (\nabla \times \vec{\Phi})] dx dt = \\ = \int_{\mathbb{R}^3} (1 + |x|^2)^a \vec{H}_0(x) \vec{\Phi}(x, 0) dx \end{aligned}$$

для всякой финитной по переменной x вектор-функции $\vec{\Phi}(x, t) \in W_2^1(0, T; W_{p,a}^1(\mathbb{R}^3))$ такой, что $\nabla \vec{\Phi}(x, t) = 0$ почти всюду и $\vec{\Phi}(x, t) = 0$ в \mathbb{R}^3 . Кроме того, слабым решением задачи (12), (13) называется функция $U(x) \in L_2(0, T, W_{pW(x)}^1(\mathbb{R}^n)) \forall T > 0$ такая, что удовлетворяет интегральному тождеству

$$\int_0^T \int_{\mathbb{R}^n} [-W(x)U\varphi_t + W(x)|\nabla U|^{p-2} \nabla U \nabla \varphi] dx dt = \int_{\mathbb{R}^n} W(x, U_0(x, \varphi(x, 0))) dx,$$

для всякой финитной по переменной x функции $\varphi(x, t) \in W_2^1(0, T; W_p^1(\mathbb{R}^n))$, $\varphi(x, T) = 0$ в \mathbb{R}^n .

Для задач (9)–(11) и (12), (13) справедливы соответственно следующие размеры носителя [7]:

$$\begin{aligned} \text{supp}(\vec{H}(x, t)) \subset B_{\bar{R}(t)} = \{x \in \mathbb{R}^3 : |x| < \bar{R}(t)\}, \\ \text{supp}(u(x, t)) \subset B_{\overline{\bar{R}}(t)} = \{x \in \mathbb{R}^n : |x| < \overline{\bar{R}}(t)\}, \end{aligned}$$

где

$$\overline{\bar{R}}(t) = [\ln t]^{1/\gamma}, \quad \text{a} \quad \bar{R}(t) = 4R_0 + C \left[\int_{\mathbb{R}^3} (1 + |x|^2)^a |\nabla \times \vec{H}_0|^p dx \right]^{(p-2)/k} t^{2/k},$$

$$k = (3 + 2a)(p - 2) + 2p, \quad \text{supp} \vec{H} \in B_{R_0} = \{|x| < R_0\}.$$

4. Пусть G — заданная область в евклидовом пространстве \mathbb{R}^n , Γ — ее граница, и пусть $D_T = G \times (0, T)$, $S = \Gamma \times [0, T]$, где $0 \leq t \leq T$ — заданный отрезок времени. Пусть далее Z — равномерно-эллиптический оператор

$$Zu = \sum_{i,j=1}^n \frac{\partial}{\partial x_i} \left(k_{i,j} \frac{\partial u}{\partial x_j} \right) - qu, \quad \beta_1 \lambda^2 \leq \sum_{i,j=1}^n k_{i,j} \lambda_i \lambda_j \leq \beta_2 \lambda^2$$

$\forall \lambda \in E^n$ всюду в D_T (β_1 и β_2 — фиксированные числа), заданный на элементах U из банахова пространства $V(D_T)$ с нормой

$$\|f\|_{V(D_T)} = \sup_{0 \leq t \leq T} \|f(x, t)\|_{L^2(G)} + \|f_x\|_{L^2(D_T)}.$$

Относительно коэффициентов $k_{i,j}(x, t)$, $i, j = 1, 2, \dots, n$, $q(x, t)$, предположим, что они являются элементами пространства $L^\infty(D_T)$, причем $q(x, t) \geq \beta_1$ всюду в D_T .

Введем множество $U = \{p: p \in L^2(S), -1 \leq p(x, t) \leq 1, \forall (x, t) \in S\}$, элементы которого будем называть управлениями.

Рассмотрим систему, состояние которой описывается функцией $u(x, t) \in V(D_T)$, являющейся решением следующей краевой задачи:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = Zu + f \quad \text{в } D_T, \quad u(x, 0) = F(x) \quad \text{в } G, \quad \frac{\partial u}{\partial n_Z} + h(u - p) = 0 \quad \text{на } S. \quad (14)$$

Здесь функции $f(x, t)$ и $F(x)$ соответственно элементы пространств $V(D_T)$ и $L^2(G)$, а функцию h будем считать постоянной (хотя это условие необязательно). Решением задачи (14) назовем функцию $u(x, t) \in V(D_T)$, удовлетворяющую тождеству

$$\begin{aligned} \int_{D_T} u \Psi_t dx dt + \int_{D_T} \sum_{i,j=1}^n k_{i,j} u_{x,j} \Psi_{x_i} dx dt + \int_{D_T} qu \Psi dx dt = \\ = \int_{D_T} f \Psi dx dt + \int_S h(u - p) \Psi dS + \int_G F(x) \Psi(0, x) dx \quad \forall \Psi(x, t) \in W_2^1(D_T). \end{aligned} \quad (15)$$

Решение последней задачи (15) существует и единственно и считается эквивалентным решению задачи (14) [8].

Пусть $u_1 = R(x)$ — заданный элемент пространства $L^2(G)$. Предположим, что система управляема относительно u_1 , т. е. существует такое управление $\tilde{p} \in U$, что

$$u(x, t_1, \tilde{p}) = R(x) \quad (16)$$

для некоторого $t_1 \in [0, T]$, где $u(x, t_1, \tilde{p})$ — решение задачи (14). Справедливы следующие утверждения [8].

Теорема 1. Пусть выполнены условия (14)–(16), тогда существует оптимальное в смысле быстрогодействия управление $p = p^*(S) \in U$.

Теорема 2. Пусть система (14) управляема и пусть

$$U = \{p: p \in L^2(\Gamma); p(t, +\varphi) = p(t, -\varphi), p \in C^2[0, 2\pi]: |p| \leq 1 \forall (t, \varphi) \in \Gamma\}.$$

Тогда существует оптимальное управление $p(t, \varphi)$ и оно имеет вид

$$p(t, \phi) = \frac{1}{2} \operatorname{sign} \left[\sum_{\eta=1}^n \exp \left(\frac{k}{c\rho} \lambda_{0\rho}^2 t \right) l_{\eta} \right] + \frac{3}{\pi^2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m^2} \operatorname{sign} \left[\sum_{\eta=1}^n \exp \left(\frac{k}{c\rho} \lambda_{m\eta}^2 t \right) l_{\eta} \right] \cos m\phi,$$

где l_{η} — некоторые постоянные [8].

1. Yin H. M. On a p -Laplacian type of evolution system and applications the Bean model in type-II superconductivity theory // Quarterly of Appl. Math. – 2001. – **59**, No 1. – P. 47–66.
2. Yin H. M., Li B. Q., Zou J. A degenerate evolution system modeling Bean's critical-state type-II superconductivity // Discrete and Continuous Dynamical Systems. – 2002. – **8**, No 3. – P. 781–794.
3. Калашиников А. С. Некоторые вопросы качественной теории нелинейных вырождающихся параболических уравнений второго порядка // Усп. мат. наук. – 1987. – **42**, № 2. – С. 135–176.
4. Di Benedetto E. Degenerate parabolic equations. – Berlin: Springer, 1993. – 393 p.
5. Antontsev S. N., Dias J. I., Shmarev S. I. Energy methods for the free boundary problems // Applications to nonlinear PDEs and fluid mechanics. – Boston: Birkhäuser, 2002. – 333 p.
6. Баренблатт Г. И. О некоторых неустановившихся движениях жидкости и газа в пористой среде // Прикл. матем. мех. – 1952. – **16**, № 1. – С. 67–78.
7. Дегтярев С. П., Саникидзе Т. А., Тедеев А. Ф. О компактности носителя решения одной эволюционной системы, возникающей из модели Бина в теории сверхпроводимости // Доп. НАН України. – 2007. – № 3. – С. 7–13.
8. Миненко А. С. О построении оптимального управления в смысле быстродействия в одной параболической системе // Материалы научного семинара по теории оптимальных процессов. Научный совет по кибернетике АН УССР. – Киев: Ин-т кибернетики АН УССР, 1973. – Вып. 1. – С. 3–14.

Донецкий национальный технический университет

Поступило в редакцию 26.06.2014

Член-корреспондент НАН України **А. І. Шевченко, О. С. Міненко**

Якісні властивості розв'язків одного класу еволюційних систем

Досліджується нелінійні нестационарні системи, що використовуються як наближення до відомої моделі Бина теорії надпровідності II у просторовому випадку. Також розглядається аналогічна система, але з конвекцією, що відіграє роль демпфування. З цими системами тісно пов'язана система рівнянь пористого середовища. Встановлено властивість фінітності носія розв'язку задачі Коші для нелінійних нестационарних систем у тривимірному випадку.

Corresponding Member of the NAS of Ukraine **A. I. Shevchenko, A. S. Minenko**

Qualitative properties of solutions of one class of evolutionary systems

The nonlinear nonstationary systems used as approximations to the well-known Bean model in the theory of type-II superconductivity in the 3D case are studied. An analogous system with convection term playing the role of damping is considered as well. These systems are closely related to the system of equations for a porous medium. The finiteness of the carrier of a solution of the Cauchy problem for nonlinear nonstationary systems in the 3D case is established.

U. Romańczuk-Polubiec, V. A. Ustimenko

On new key exchange multivariate protocols based on pseudorandom walks on incidence structures

(Presented by Correspondent Member of the NAS of Ukraine O. M. Trofimchuk)

A new key exchange protocol formulated in terms of multivariate cryptography and based on the elaboration of a common walk in the linguistic graph by correspondents is proposed. This algorithm is described in details in the case of a known family of graphs of large girth given by nonlinear equations over a finite field.

Linguistic graphs and their properties. The missing definitions of graph-theoretical concepts, which appear in this paper can be found in [1]. A *tactical configuration* introduced by E. H. Moore [2] is a rank two incidence structure I consisting of v_p points from the set P and v_l lines from the set L , where each point is incident to s lines, and each line is incident to r points. We denote the incidence graph of the incidence structure I by $\Gamma = \Gamma(P, L, I)$ and call Γ a *tc-graphs*, though we shall identify I with the simple graph Γ of this incidence relation, if no confusion can arise. We define the *biregular and bipartite graphs* as tc-graphs with bidegrees r, s . Clearly, the graph Γ has *order* $v = v_l + v_p$ (number of vertices) and *size* $e = rv_l = sv_p$ (number of edges). We also mean, as usual, that the *girth* $g(\Gamma)$ of the graph Γ is the length of the minimal cycle in the graph, and the *diameter* of the graph is the maximal distance between two vertices u and v in the graph, denoted by $\text{diam}(\Gamma)$. The pair $\{x, y\}$, $x \in P$, $y \in L$ such that xIy is called a *flag* of the incidence structure I .

Let \mathbb{K} be a finite commutative ring. We refer to an incidence structure I with a point set $P_r = K^{\mathbb{N}}$ and a line set $L_s = K^{\mathbb{N}}$ as *infinite linguistic tc-graphs* $\text{L}\Gamma(r, s, \mathbb{K})$, if the point $(x) = (x_1, x_2, \dots, x_r, x_{r+1}, x_{r+2}, \dots) \in P_r$ is incident to the line $[y] = [y_1, y_2, \dots, y_s, y_{s+1}, y_{s+2}, \dots] \in L_s$ if and only if the following relations hold:

$$\begin{aligned} \xi_1 x_{r+1} + \zeta_1 y_{s+1} &= f_1(x_1, x_2, \dots, x_r, y_1, y_2, \dots, y_s) \\ \xi_2 x_{r+2} + \zeta_2 y_{s+2} &= f_2(x_1, x_2, \dots, x_r, x_{r+1}, y_1, y_2, \dots, y_s, y_{s+1}) \\ &\dots \\ \xi_i x_{r+i} + \zeta_i y_{s+i} &= f_i(x_1, x_2, \dots, x_{r+i-1}, y_1, y_2, \dots, y_{s+i-1}) \\ &\dots \end{aligned}$$

Here, ξ_j and ζ_j , $j = 1, 2, \dots$ are nonzero divisors, and f_j , $j = 1, 2, \dots$ are multivariate polynomials with coefficients from K . Brackets and parentheses allow us to distinguish points from lines (see [3, 4]).

For each positive integer $m \geq 2$, we obtain an incidence structure I_m with a point set $P_{r,m} = K^{r+m}$ and a line set $L_{s,m} = K^{s+m}$ as follows: $P_{r,m}$ and $L_{s,m}$ are obtained from P_r and L_s , respectively, by simply projecting each vector into its $r+m$ and $s+m$ initial coordinates with respect to the above order, respectively. The incidence I_m is then defined by imposing

the first m incidence equations and ignoring all others. The incidence graph corresponding to the structure I_m is denoted by $\text{L}\Gamma(r, s, m, \mathbb{K})$, and we call it the *linguistic incidence structure* or *linguistic graph*. Of course, $\text{L}\Gamma(r, s, m, \mathbb{K})$ is a $(|\mathbb{K}|^r, |\mathbb{K}|^s)$ -biregular bipartite graph of order $2|\mathbb{K}|^{r+s+m}$.

For each positive integer $m \geq n \geq 1$, we consider the *standard graph homomorphism* ϕ_n^m of $\text{L}\Gamma(r, s, m, \mathbb{K})$ onto $\text{L}\Gamma(r, s, n, \mathbb{K})$ defined as a simple projection of each vector from $P_{r,m}$ and $L_{s,m}$ onto its $r+n$ and $s+n$ initial coordinates with respect to the above-mentioned order, respectively. Let $v \in \text{L}\Gamma(r, s, m, \mathbb{K})$ and $v' \in \text{L}\Gamma(r, s, n, \mathbb{K})$ be the vertices of the same type point or line. We refer the vertex v as a *lift* of v' , when $v' = \phi_n^m(v)$.

Recall that, for simple graphs Γ_1 and Γ_2 , a *graph homomorphism* ϕ of Γ_1 to Γ_2 is a mapping between these two graphs that respect their structure. More specifically, ϕ maps the adjacent vertices of Γ_1 to the adjacent vertices of Γ_2 .

Proposition 1. *Let $m \geq n \geq 1$. The map ϕ_n^m is a $|\mathbb{K}|^{m-n}$ -to-1 surjective graph homomorphism from a graph $\text{L}\Gamma(r, s, m, \mathbb{K})$ to a graph $\text{L}\Gamma(r, s, n, \mathbb{K})$.*

From the fact that ϕ_n^m is a graph homomorphism, one can deduce that, for a fixed ring \mathbb{K} , the diameter and the girth of $\text{L}\Gamma(r, s, n, \mathbb{K})$ are nondecreasing functions of n .

Proposition 2. *Let $m > n \geq 1$, and let \mathbb{K} be any commutative ring. Then $\text{diam}(\text{L}\Gamma(r, s, m, \mathbb{K})) \geq \text{diam}(\text{L}\Gamma(r, s, n, \mathbb{K}))$, and $\text{girth}(\text{L}\Gamma(r, s, m, \mathbb{K})) \geq \text{girth}(\text{L}\Gamma(r, s, n, \mathbb{K}))$.*

Let $M = \{m_1, m_2, \dots, m_d\}$ be a subset of $\{1, 2, \dots, m\}$ (set of indices for the equations), $d \leq m$ with the standard order. Assume that the equations indexed by elements from M of the kind

$$\begin{aligned} \xi_{m_1}x_{m_1} + \zeta_{m_1}y_{m_1} &= f_{m_1}(x_1, x_2, \dots, x_r, y_1, y_2, \dots, y_s) \\ \xi_{m_2}x_{m_2} + \zeta_{m_2}y_{m_2} &= f_{m_2}(x_1, x_2, \dots, x_r, x_{m_1}y_1, y_2, \dots, y_s, y_{m_1}) \\ &\dots \\ \xi_{m_d}x_{m_d} + \zeta_{m_d}y_{m_d} &= f_{m_d}(x_1, \dots, x_r, x_{m_1}, \dots, x_{m_{d-1}}, y_1, \dots, y_s, y_{m_1}, \dots, y_{m_{d-1}}) \end{aligned}$$

define another linguistic incidence structure I_M . Then the natural projections

$$\begin{aligned} \phi_M^m: (x) &\rightarrow (x_1, x_2, \dots, x_r, x_{m_1}, x_{m_2}, \dots, x_{m_d}), \\ \phi_M^m: [y] &\rightarrow [y_1, y_2, \dots, y_s, y_{m_1}, y_{m_2}, \dots, y_{m_d}] \end{aligned}$$

of free modules define the natural homomorphism $\phi = \phi_M^m$ of the incidence structure I_m onto I_M . We refer to $\rho = \text{ph}i_{\mathcal{O}}^m$ as a coloring homomorphism of $\text{L}\Gamma(r, s, n, \mathbb{K})$ onto the complete bipartite graph $K_{a,b}$, $a = |\mathbb{K}^r|$, $b = |\mathbb{K}^s|$. For each line $[l]$ and colour $t = [t_1, t_2, \dots, t_r]$, there is a unique neighbor $(x) \in P$ of the line with the given color $\rho(x) = t$. Similarly, (p) and color $d = [d_1, d_2, \dots, d_s]$, there is a unique neighbor $[y] \in L$ of the point with the color $\rho([y]) = d$. We will use the same symbol ρ for the coloring of the linguistic graph I_M .

It is clear that, for $\phi = \phi_M^m$, the relations $\rho(x) = \rho(\phi(x))$ and $\rho(y) = \rho(\phi(y))$ hold. This means that ϕ_M^m is a color-preserving homomorphism of the incidence structure (bipartite graph) onto another one. We refer to ϕ_M^m as a *symplectic homomorphism* and graph $\text{L}\Gamma(r, s, M, \mathbb{K}) = \phi_M^m(\text{L}\Gamma(r, s, m, \mathbb{K}))$ as a *symplectic quotient of the linguistic incidence structure I_m* . In the case of linguistic graphs defined by the infinite number of equations, we may consider the cases of symplectic quotients defined by the infinite subset M .

Proposition 3. *Let $m \geq d \geq 1$, and let $M = \{m_1, m_2, \dots, m_d\}$ be a subset of $\{1, 2, \dots, m\}$. The map ϕ_M^m is a $|\mathbb{K}|^{m-d}$ -to-1 surjective graph homomorphism from a graph $\text{L}\Gamma(r, s, m, \mathbb{K})$ to a graph $\text{L}\Gamma(r, s, M, \mathbb{K})$.*

The color $\rho(x) = \rho((x))$ ($\rho(y) = \rho([y])$) of the point (x) (line $[y]$) is defined as the projection of an element (x) ($[y]$) from a free module on its initial r (relatively s) coordinates. We note that there exists the unique neighbor of a chosen color in a linguistic incidence structure (finite or infinite) for each vertex of the incidence graph. We can generalize this fact as follows:

Proposition 4. *Let v be a vertex in $L\Gamma(r, s, m, \mathbb{K})$, let u be a vertex in $L\Gamma(r, s, n, \mathbb{K})$ ($L\Gamma(r, s, M, \mathbb{K})$), and let $\{\phi_n^m(v), u'\}$ be a flag of the incidence structure I_n (I_M , respectively). Then there exists the unique vertex $u \in L\Gamma(r, s, m, \mathbb{K})$ such that $\phi_n^m(u) = u'$ and $\{u, v\}$ is a flag of the incidence structure I_m .*

For a subgraph H of $L\Gamma(r, s, m, \mathbb{K})$, we define $\phi_n^m(H)$ and $\phi_M^m(H)$ to be subgraphs of $L\Gamma(r, s, n, \mathbb{K})$ and $L\Gamma(r, s, M, \mathbb{K})$, respectively. The following proposition allows us to extend the notation of the *graph lift to a tree*.

Proposition 5. *Let T' be a tree in $L\Gamma(r, s, n, \mathbb{K})$ ($L\Gamma(r, s, M, \mathbb{K})$), and let v' be the a fixed vertex in T' . Then, for each lift v of v' from $L\Gamma(r, s, m, \mathbb{K})$, there exists the unique tree T in $L\Gamma(r, s, m, \mathbb{K})$ such that the vertex $v \in T$ and $\phi_n^m(T) = T'$ ($\phi_M^m(T) = T'$, respectively). Moreover, the $|\mathbb{K}|^{m-n}$ ($|\mathbb{K}|^{m-d}$) trees in $L\Gamma(r, s, m, \mathbb{K})$, which are preimages of T' , are pairwise disjoint vertices.*

We note that the set of lifts of T' does not depend on the chosen vertex $v \in T'$, so the above proposition could be stated as "Each tree in $L\Gamma(r, s, n, \mathbb{K})$ and $L\Gamma(r, s, M, \mathbb{K})$ lifts to $|\mathbb{K}|^{m-n}$ and $|\mathbb{K}|^{m-d}$ trees in $L\Gamma(r, s, m, \mathbb{K})$ and $L\Gamma(r, s, M, \mathbb{K})$, respectively, which are pairwise disjoint vertices". Note also that, in particular, it is true for *paths lift to paths* for these graphs.

Proposition 6. *Let C be a component of $L\Gamma(r, s, m, \mathbb{K})$, $m \geq n \geq 1$, and let $L\Gamma(r, s, M, \mathbb{K})$ be a symplectic quotient. Then $\phi_n^m(C)$ and $\phi_M^m(C)$ are components of $L\Gamma(r, s, m, \mathbb{K})$ and $L\Gamma(r, s, M, \mathbb{K})$, respectively.*

We introduce adjacency relation ${}^{\mathcal{F}}I_m$ on the set of flags $\mathcal{F}(V_m)$ of the incidence structure I_m with a vertex set $V_m = P_{r,m} \cup L_{s,m}$ over a commutative ring K as a *flag relation* (or *flag linguistic graph*): the intersection of two distinct flags is a nonempty set (singleton). All vertices forming two flags $F_1 = \{(x_1), [y_1]\}$ and $F_2 = \{(x_2), [y_2]\}$ could be located at the same connected component of I_m , or all of them are from distinct connected components of I_m . Assume that the system of equations $G_1(x) = g_1, G_2(x) = g_2, \dots, G_t(x) = g_t$, where $g_i \in K$ are some constants, defines the *connectivity invariants* specified for points $(x) \in P$ in the linguistic incidence structure I . For elements $(x_1), (x_2) \in P$ from the same connectivity component in the graph I_m , the following relations hold: $G_i(x_1) = G_i(x_2)$, $i = 1, 2, \dots, t$. The existence of i such that $G_i(x_1) \neq G_i(x_2)$ implies that (x_1) and (x_2) are points from different connected components of the graph I_m .

As a consequence of Proposition 1, ϕ_n^m induce a map on flags of the incidence structure I_m , $\tilde{\phi}_n^m: {}^{\mathcal{F}}I_m \rightarrow {}^{\mathcal{F}}I_n$ defined by $\tilde{\phi}_n^m: \{u, v\} \mapsto \{\phi_n^m(u), \phi_n^m(v)\}$. Similarity, as a consequence of Proposition 3, ϕ_M^m induce a map on flags of the incidence structure I_m , $\tilde{\phi}_M^m: {}^{\mathcal{F}}I_m \rightarrow {}^{\mathcal{F}}I_M$ defined by $\tilde{\phi}_M^m: \{u, v\} \mapsto \{\phi_M^m(u), \phi_M^m(v)\}$. It is clear that an edge of $L\Gamma(r, s, m, \mathbb{K})$ corresponds to some flag in ${}^{\mathcal{F}}I_m$. So, we have the following proposition that can be stated as *edges lift to edges*.

Proposition 7. *The maps $\tilde{\phi}_n^m$ and $\tilde{\phi}_M^m$ are $|\mathbb{K}|^{m-n}$ -to-1 and $|\mathbb{K}|^{m-d}$ -to-1 surjections, respectively. Moreover, q^{m-n} and q^{m-d} of $L\Gamma(r, s, m, \mathbb{K})$, which are preimages of a fixed edge of $L\Gamma(r, s, n, \mathbb{K})$ and $L\Gamma(r, s, M, \mathbb{K})$, are pairwise disjoint vertices, respectively.*

Family of linguistic graphs $D(k, K)$ We consider the family of graphs $D(k, K)$, where $k > 2$ is a positive integer, and K is a commutative ring. Such graphs have been considered in [5] in the case $K = \mathbb{F}_q$ (see [6] for the description of connected components). Let P_D and L_D be two copies of Cartesian power $K^{\mathbb{N}}$, where K is the commutative ring, and \mathbb{N} is the set of positive integers. Elements of P_D will be called *points*, and those of L_D *lines*.

To distinguish points from lines, we use parentheses and brackets. If $x \in K^{\mathbb{N}}$, then $(x) \in P_D$ and $[x] \in L_D$. It will be also advantageous to adopt the notation for the coordinates of points and lines introduced in [13] in the case of a general commutative ring K :

$$(p) = (p_{0,1}, p_{1,1}, p_{1,2}, p_{2,1}, p_{2,2}, p'_{2,2}, p_{2,3}, \dots, p_{i,i}, p'_{i,i}, p_{i,i+1}, p_{i+1,i}, \dots),$$

$$[l] = [l_{1,0}, l_{1,1}, l_{1,2}, l_{2,1}, l_{2,2}, l'_{2,2}, l_{2,3}, \dots, l_{i,i}, l'_{i,i}, l_{i,i+1}, l_{i+1,i}, \dots].$$

The elements of P and L can be thought as infinite ordered tuples of elements from K such that only a finite number of components is different from zero.

We now define a linguistic incidence structure (P_D, L_D, I_D) defined by an infinite system of equations as follows. We say that the point (p) is incident with the line $[l]$, and we write $(p)I[l]$, if the following relations between their coordinates hold:

$$l_{i,i} - p_{i,i} = l_{1,0}p_{i-1,i},$$

$$l'_{i,i} - p'_{i,i} = l_{i,i-1}p_{0,1},$$

$$l_{i,i+1} - p_{i,i+1} = l_{i,i}p_{0,1},$$

$$l_{i+1,i} - p_{i+1,i} = l_{1,0}p'_{i,i}$$

(these four relations are defined for $i \geq 1$, $p'_{1,1} = p_{1,1}$, $l'_{1,1} = l_{1,1}$). The incidence structure (P_D, L_D, I_D) is denoted by $D(K)$. Now, we will say about the *incidence graph* of (P_D, L_D, I_D) , which has the vertex set $P_D \cup L_D$ and the edge set consisting of all pairs $\{(p), [l]\}$, for which $(p)I[l]$.

For each positive integer $k \geq 2$, we obtain a quotient $(P_{D,k}, L_{D,k}, I_{D,k})$ as follows. First, $P_{D,k}$ and $L_{D,k}$ are obtained from P_D and L_D , respectively, by simply projecting each vector into its k initial coordinates. The incidence $I_{D,k}$ is then defined by imposing $k - 1$ first incidence relations and ignoring all others. The incidence graph corresponding to the structure $(P_{D,k}, L_{D,k}, I_{D,k})$ is denoted by $D(k, K)$.

To facilitate the notation in the future results on “*connectivity invariants*”, it will be convenient for us to define $p_{-1,0} = l_{0,-1} = p_{1,0} = l_{0,1} = 0$, $p_{0,0} = l_{0,0} = -1$, $p'_{0,0} = l'_{0,0} = -1$, $p'_{1,1} = p_{1,1}$, $l'_{1,1} = l_{1,1}$) and to assume that our equations are defined for $i \geq 0$. Note that, for $i = 0$, four above-written conditions are satisfied by every point and line. Moreover, for $i = 1$, the first two equations coincide and give $l_{1,1} - p_{1,1} = l_{1,0}p_{0,1}$.

Let $k \geq 6$, $t = \lfloor (k+2)/4 \rfloor$, and let $u = (u_\alpha, u_{11}, \dots, u_{tt}, u'_{tt}, u_{t,t+1}, u_{t+1,t}, \dots)$ be a vertex of $D(k, K)$ ($\alpha \in \{(1,0), (0,1)\}$, it does not matter whether u is a point or line). For every r , $2 \leq r \leq t$, let

$$G_r(u) = a_r(u) = \sum_{i=0,r} (u_{ii}u'_{r-i,r-i} - u_{i,i+1}u_{r-i,r-i-1}),$$

and $a(u) = (a_2, a_3, \dots, a_t)$. Similarly, we assume that $a(u) = (a_2, a_3, \dots, a_t, \dots)$ for the vertex u of the infinite graph $D(K)$.

Proposition 8. *Let u and v be vertices from the same component of $D(k, K)$. Then $a(u) = a(v)$. Moreover, for any $t - 1$ field elements $x_i \in F_q$, $2 \leq t \leq \lfloor (k+2)/4 \rfloor$, there exists a vertex v of $D(k, K)$, for which $a(v) = (x_2, \dots, x_t) = (x)$.*

We refer to the first coordinate $x_{1,0} = \rho(x)$ of a point x and the first coordinate $y_{1,0} = \rho(y)$ of a line y as the color of the vertex (point or line). The following property holds for the graph: there exists the unique neighbor $N_t(v)$ of a given vertex v of a given color $t \in K$.

A flag of the incidence system $D(n, K)$ (or $D(K)$) is an unordered pair $\{(x), [y]\}$ such that $(x)I[y]$. Obviously, the totality of flags $FD(n, K)$ ($FD(K)$) of the bipartite flag $D(n, K)$ ($D(K)$), respectively) is isomorphic to the variety K^{n+1} . So, the flag $\{(x), [y]\}$ is defined by the tuple $(x_{10}, x_{11}, \dots, y_{01})$. Note that $N_{y_1}(\{x\}) = [y]$.

We consider an operator $N_{P,\alpha}(\{(x), [y]\})$, $\alpha \in K$ mapping a flag $\{(x), [y]\}$ of the incidence structure $D(n, K)$ (or $D(K)$) into its image $\{(x'), [y]\}$, where $(x') = N_{\rho(y)+\alpha}([y])$. Similarly, an operator $N_{L,\alpha}(\{(x), [y]\})$ maps $\{(x), [y]\}$ into $\{(x), N_{\rho(x)+\alpha}(x)\}$.

Let $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_k$ and $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_k$ be chosen to be the random sequences of elements from the commutative ring K . The composition $E = N_{P,\alpha_1}N_{L,\beta_1}N_{P,\alpha_2}N_{L,\beta_2} \dots N_{P,\alpha_k}N_{L,\beta_k}$ transforms flag $\{(x), [y]\}$ into a new flag $\{(x'), [y']\}$. The process of computation of $E(\{(x), [y]\}) = \{(x'), [y']\}$ corresponds to a random walk in the expander graph $D(n, K)$ with the original vertex (x) and the final point (x') .

Symbolic keys and pseudorandom walks on flag space. Let $V_{s,r,m} = P_{s,m} \cup L_{r,m}$, $I_m = I_m(K)$, $m = 2, 3, \dots$ be a family of linguistic incidence structures with the point set $P_{s,m} = K^{s+m}$ and the line set $L_{s,m} = K^{r+m}$, where the parameters s and r are constants, and K is a fixed commutative ring. The sets of colors for points and lines are K^s and K^r , respectively. We assume that the subset $M = \{i_1, i_2, \dots, i_d\}$, $d = d(m) \leq m$ defines the symplectic quotient I_M for each linguistic structure $I_m = I_m(K)$. Let G_1, G_2, \dots, G_t be the connectivity invariants of the incidence structures I_m .

Let ${}^{\mathcal{F}}I_m$ be the flag relation, and let $\mathcal{F}(V_{s,r,m}) = \mathcal{F}(V_m(K))$ be a variety of flags for the incidence structure I_m . The information on the flag $\{(x), [y]\}$ can be given by the pair $(x) \in K^{s+m}$, $\rho(y) \in K^r$ or, alternatively, by the pair $[y] \in K^{r+m}$ and $\rho(x) \in K^s$. So, $\mathcal{F}(V_{s,r,m})$ is isomorphic to K^{m+r+s} .

Let $N_{P,a}$, $a \in K^s$ be the operator of change of the point of a flag $F = \{(x), [y]\}$ defined by the rule $N_{P,a}(\{(x), [y]\}) = \{(x'), [y]\}$, where $(x')I_m[y]$ and $\rho(x') = a$. Similarly, let $N_{L,a}$, $a \in K^s$ be the operator of change of the line of a flag $F = \{(x), [y]\}$ specified by the rule $N_{L,b}(\{(x), [y]\}) = \{(x), [y']\}$, where $[y']I_m(x)$ and $\rho(y') = b$. It is clear that the application of a composition of $N_{P,a_1}, N_{L,b_1}, N_{P,a_2}, N_{L,b_2}, \dots, N_{P,a_k}, N_{L,b_k}$ to the flag F corresponds to a walk in our linguistic graph with the starting point (p) or a walk in the graph ${}^{\mathcal{F}}I_m$ with the starting vertex $\{(x), [y]\}$.

Let $F = \{(x), [y]\}$ be a general flag of our linguistic structure I_m , i. e., $(x) = (x_1, x_2, \dots, x_r, x_{r+1}, x_{r+2}, \dots, x_{r+m})$, $[y] = [y_1, y_2, \dots, y_s, y_{s+1}, y_{s+2}, \dots, y_{s+m}]$ are incident. We assume that $x_1, x_2, \dots, x_r, y_1, y_2, \dots, y_s, x_{s+1}, x_{s+2}, \dots, x_{s+m}$ are the list of independent variables, which give us the entire information on a flag F of the incidence structure I_m . We assume that the connectivity invariants G_1, G_2, \dots, G_t are written in terms of the coordinates of the point (x) . We refer to a tuple $\text{Tr}(F) = \langle x_1, x_2, \dots, x_r, y_1, y_2, \dots, y_s, G_1(x), G_2(x), \dots, G_t(x) \rangle$ as the trace of a flag $F = \{(x), [y]\}$, i. e., $\text{Tr}(F) = \langle \rho(x), \rho(y), G_1(x), G_2(x), \dots, G_t(x) \rangle$.

We introduce a parameter n by the equality $n = (r + s + t)$. Let $D_1, D_2, \dots, D_h, D_{h+1}$ and E_1, E_2, \dots, E_h be two lists of elements, where $D_i, E_j \in K[z_1, z_2, \dots, z_n]$, $i = 1, 2, \dots, h + 1$, $j = 1, 2, \dots, h$. We refer to concatenation of both lists (writing the second list after the first one) as a symbolic key.

We take the flag $F = \{(x), [y]\}$ specified by parameters of the kind $x_1, x_2, \dots, x_r, y_1, y_2, \dots, y_s, x_{r+1}, \dots, x_{r+m}$ with trace $\text{Tr}(F) = \langle x_1, x_2, \dots, x_r, y_1, y_2, \dots, y_s, G_1(x), G_2(x), \dots, G_t(x) \rangle$. We concatenate all these tuples with preservation of the order and form a string of parameters $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n$ from Q . After that, we compute specializations of the coordinates $d_i = D_i(\text{Tr}(F))$,

where $i = 1, 2, \dots, h, h+1$ and $e_j = E_j(\text{Tr}(F))$, where $j = 1, 2, \dots, h$ of our symbolic key. For the chosen ring K , this allows us to treat coordinates of the string $d_1, d_2, \dots, d_h, d_{h+1}$ as elements of K^r and coordinates of e_1, e_2, \dots, e_h as a string from K^s . The string $(d_1, d_2, \dots, d_h, d_{h+1}, e_1, e_2, \dots, e_h)$ is our *numerical key*.

Finally, we compute the decomposition N of operators $N_{P,d_1}, F_{L,e_1}, N_{P,d_2}, N_{L,e_2}, \dots, N_{P,d_h}, N_{L,e_h}, N_{P,d_{h+1}}$. The application of N to the flag F corresponds to a walk in the graph ${}^{\mathcal{F}}I_m$ with the starting point F and the final point $N(F)$.

Note that the colors of the point and the line forming $\check{F} = N(F) = \{(\check{x}), [\check{y}]\}$ are $d_{h+1} \in K^s$ and $e_h \in K^r$, respectively. Under certain conditions, we may restore the trace of a flag F from the given F' . We have $G_i(x) = G_i(\check{x})$, because both flags are from the same connected component. Additionally,

$$\begin{aligned} (\check{x}_1, \check{x}_2, \dots, \check{x}_r) &= D_{h+1}(x_1, \dots, x_r, y_1, \dots, y_s, G_1(\check{x}), \dots, G_t(\check{x})), \\ (\check{y}_1, \check{y}_2, \dots, \check{y}_r) &= E_h(x_1, \dots, x_s, y_1, \dots, y_s, G_1(\check{x}), \dots, G_t(\check{x})). \end{aligned} \quad (1)$$

We may choose functions D_{h+1} and E_h such that the above-written system of equations has the unique solution independently of the values of $G_i(x')$, $i = 1, 2, \dots, t$. Obviously, the first choice is a system of equations linear in the variables $x_1, x_2, \dots, x_r, y_1, y_2, \dots, y_s$. Then we can reconstruct our walk in the reverse order corresponding to the composition of $N_{P,e_{h-1}}, N_{L,d_{h-1}}, N_{P,e_{h-2}}, \dots, N_{L,e_1}, N_{P,d_1}$.

Multivariate transformations based on symbolic keys. The above-mentioned map defined by a symbolic key has multivariate nature. The plainspace is the totality of tuples $(x_1, x_2, \dots, x_s, y_1, y_2, \dots, y_r, x_{s+r+1}, x_{s+r+2}, \dots, x_{s+r+m})$. For each function $D_i(z_1, z_2, \dots, z_{s+r+t})$, we consider a specialization of the variables $z_1 = x_1, z_2 = x_2, \dots, z_s = x_s, z_{s+1} = y_1, z_{s+2} = y_2, \dots, z_{s+r} = y_r, z_{s+r+1} = G_1(x), z_{s+r+2} = G_2(x), \dots, z_{s+r+t} = G_t(x)$. In such a way, we construct the function D'_i depending on the general tuple $(x_1, \dots, x_s, y_1, \dots, y_r, x_{r+1}, \dots, x_{r+m})$ of the plainspace. Similarly, we apply the same specialization to each E_i and get the transformation E'_i . The transformations N_{P,D'_i} and N_{L,E'_j} are multivariate bijections on K^{r+s+m} . The formal composition of $N_{P,D'_1}, N_{L,E'_1}, N_{P,D'_2}, N_{L,E'_2}, \dots, N_{P,D'_h}, N_{L,E'_h}$, and $N_{P,D'_{h+1}}$ is a symbolic presentation of the map N .

Algorithm 1. The algorithm of generation of an irreversible multivariate transformation with the side door to the secret numeric key.

1. Choose the most preferable singular linear transformation $T_1: W \rightarrow W$ such that $T_1|_{W_1}$ is invertible and $T_1|_{W_2}$ is not invertible, where $W_1 = K^{r+d}$ and $W_2 = K^{m-d}$.

2. Take the tuple $z = (z_1, z_2, \dots, z_k) \in W$ and compute $w = T_1(z)$.

3. Choose the flag symplectic quotient ${}^{\mathcal{F}}I_M$ of a flag linguistic graph ${}^{\mathcal{F}}I_m$ corresponding to $M = \{m_1, m_2, \dots, m_d\}$ with natural order of elements and the incidence structure I_M with a point set $P_{r,M} = K^{\mathbb{N}}$ and a line set $L_{s,M} = K^{\mathbb{N}}$, where a point (x) and a line $[y]$ are of the kinds $(x) = (x_1, x_2, \dots, x_r, x_{m_1}, x_{m_2}, \dots, m_d)$ and $[y] = [y_1, y_2, \dots, y_s, y_{m_1}, y_{m_2}, \dots, m_d]$, respectively.

4. Treat the tuple $w \in W$ as a flag F_1 in the linguistic graph ${}^{\mathcal{F}}I_m$ of the kind

$$F_1 = (x_1, \dots, x_s, y_1, \dots, y_r, x_{r+1}, x_{r+2}, \dots, x_{m_1}, x_{m_1+1}, \dots, x_{m_2}, \dots, x_{m_d}, x_{r+m}).$$

5. Generate the symbolic key corresponding to the symbolic way in the flag linguistic graph ${}^{\mathcal{F}}I_m^\pi$, i. e., a list of polynomial functions $D_i(v_1, v_2, \dots, v_{r+s+t})$, $i = 1, 2, \dots, h+1$, $E_j(v_1, v_2, \dots, v_{r+s+t})$, $j = 1, 2, \dots, h$, and compute its specializations $D'_i(F_2)$ $i = 1, 2, \dots, h+1$, $E'_j(F_2)$ $j = 1, 2, \dots, h$ corresponding to the substitution $v_i = x_i$, $i = 1, 2, \dots, r$, $v_{r+j} = y_j$, $j = 1, 2, \dots, s$, $v_{r+s+e} = G_e(F_2)$, $e = 1, 2, \dots, t$.

6. Determine the multivariate transformation N corresponding to the chosen symbolic key, i. e.,

$$N = N_{P,D'_1} N_{L,E'_1} \cdots N_{P,D'_h} N_{L,E_h} N_{P,D'_{h+1}}.$$

7. Compute the flag $F_2 = N(F_1)$ of the graph ${}^{\mathcal{F}}I_m^\pi$ and treat it as a tuple $u \in W$.

8. Choose an invertible affine transformation $T_2: W \rightarrow W$ and compute $c = T_2(u)$.

9. Using the symbolic computation, determine a multivariate transformation $H: W \rightarrow W$ as a composition of T_1 , N , and T_2 . It is clear that the transformation $H: W \rightarrow W$ is polynomial over K of the kind

$$z_1 \rightarrow h_1(z_1, z_2, \dots, z_k),$$

$$z_2 \rightarrow h_2(z_1, z_2, \dots, z_k),$$

...

$$z_k \rightarrow h_k(z_1, z_2, \dots, z_k),$$

where

$$h_i \in K[z_1, z_2, \dots, z_k].$$

The general algorithms of the key exchange multivariate protocol based on pseudorandom walks on incidence structures. Key exchange algorithms are used to exchange cryptographic keys between two communicating users (in our case, Alice and Bob). The most popular key exchange protocol was proposed in [7]. A key exchange algorithm enables the communicating users, who do not know each other, to share a secret key over an unsecured communication channel. This secret numerical key can then be used to encrypt any subsequent communication between the two users, by using the encryption and decryption maps defined via a path in the graph. In this new algorithm, the secret key is a pseudorandom walk determined by a list of pseudorandom elements from the commutative ring.

Algorithm 2. The proposed key exchange between two users consists of the following steps:

I. Alice and Bob will determine together

I.1. The free module $W = K^k$ over a commutative ring K , where $k = r + s + m$.

I.2. A linguistic graph $\text{L}\Gamma(r, s, m, \mathbb{K})$ corresponding to the incidence structure I_m .

I.3. The length of a pseudorandom path in the graph I_m of the kind $2h + 1$.

II. Alice should do the following steps:

II.1. Generate a multivariate transformation $H: W \rightarrow W$ using Algorithm

II.2. Use the symbolic computation and determine a deformed symbolic key $\tilde{D}_i, \tilde{E}_j \in K[z_1, z_2, \dots, z_n]^l, i = 1, 2, \dots, h + 1, j = 1, 2, \dots, h$ as a composition of the selected transformation T_1 with the chosen symbolic key $\tilde{D}_i, i = 1, 2, \dots, h + 1, \tilde{E}_j, j = 1, 2, \dots, h$ used in Algorithm 1.

II.3. Send the determined transformation H and the deformed symbolic key $\tilde{D}_i, i = 1, 2, \dots, h + 1, \tilde{E}_j, j = 1, 2, \dots, h$ to Bob.

III. Next, Bob should do the following steps:

III.1. Choose a random tuple $v = (v_1, v_2, \dots, v_k)$, where $v_i \in K, i = 1, 2, \dots, k$, compute $w = H(v)$ and send w to Alice.

III.2. Determine the secret numerical key $d_1, d_2, \dots, d_{h+1}, e_1, e_2, \dots, e_h$ in the standard way, by using the deformed symbolic key, i. e., $d_1 = \tilde{D}_1(v), \dots, d_{h+1} = \tilde{D}_{h+1}, e_1 = \tilde{E}_1(v), \dots, y_r = v_r, e_h = \tilde{E}_h(v)$.

IV. Finally, in order to restore the elements of the secret numerical key $d_1, d_2, \dots, d_{h+1}, e_1, e_2, \dots, e_h$ from the element $w \in W$, Alice should do the following steps:

IV.1. Use the invertible affine transformation T_2 to compute $T_2^{-1}(w) = v'$ and write it as a flag $F_2 = \{\tilde{x}, \tilde{y}\}$ from the graph ${}^{\mathcal{F}}I_m^\pi$.

IV.2. Compute $G_1(\tilde{x}), G_2(\tilde{x}), \dots, G_t(\tilde{x})$ determined by equations (1) for the elements $x_1, x_2, \dots, x_r, y_1, y_2, \dots, y_s$ forming a flag $F_1 = \{x, y\}$.

IV.3. Use the symbolic key and these calculations to determine a secret numerical key as a list of pseudorandom elements $d_1, d_2, \dots, d_h, d_{h+1}, e_1, e_2, \dots, e_h$ from K .

Conclusion. We can use our algorithm in the case of linguistic structures $D(m, K)$. The previous section gives the full description of data, which we need for the implementation of our key exchange protocol. The graphs $D(m, K)$ have been used for the construction of a stream cipher (see [9, 10, 11] and references therein). In this case, both algorithms (symmetric one and key exchange protocol) can be used together. It is known that the graphs $D(m, K)$ are good expanders (see [12, 13]). This means that the behavior of pseudorandom walks generated for their use in these algorithms is similar to the behavior of random walks on random graphs (see [8, 14, 15]).

1. *Biggs N. L.* Algebraic graph theory. – Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1993. – 324 p.
2. *Moore E. H.* Tactical memoranda // Amer. J. Math. – 1886. – **18**. – P. 264–303.
3. *Ustimenko V.* Maximality of affine groups and hidden graph cryptosystems // J. Alg. Discr. Math. – 2005. – No 1. – P. 133–150.
4. *Ustimenko V.* On walks of variable length in Schubert incidence systems and multivariate flow systems // Dop. NAN Ukrainy. – 2014. – No 3. – P. 55–150.
5. *Lazebnik F., Ustimenko V. A., Woldar A. J.* A new series of dense graphs of high girth // Bull. Amer. Math. Soc. (New Series). – 1995. – **32**, No 1. – P. 73–79.
6. *Lazebnik F., Ustimenko V. A., Woldar A. J.* A characterization of the components of the graphs $D(k, q)$ // Discr. Math. – 1996. – **157**. – P. 271–283.
7. *Diffie M., Hellman M. E.* New directions in cryptography // IEEE Trans. Inform. Theory. – 1976. – **IT** – **22**. – P. 644–654.
8. *Hoory S., Linial N., Wigderson A.* Expander graphs and their applications // Bull. Amer. Math. Soc. (New Series). – 2006. – **43**, No 4. – P. 439–561.
9. *Ustimenko V.* Coordinatisation of trees and their quotients // Voronj's Impact on Modern Science. – Kiev: Institute of Mathematics, 1998. – Vol. 2. – P. 125–152.
10. *Ustimenko V.* CRYPT1: Graphs as tools for symmetric encryption // Lecture Notes in Computer Science, Proceedings of AAECC-14 Symposium on Applied Algebra, Algebraic Algorithms and Error Correction Codes. – Berlin: Springer, 2001. – P. 278–286.
11. *Kotorowicz J., Ustimenko V.* On the implementation of cryptoalgorithms based on algebraic graphs over some commutative rings // Condens. Matt. Phys. – 2008. – **11**, No 2. – P. 347–360.
12. *Ustimenko V.* Graphs with special arcs and cryptography // Acta Appl. Math. – 2002. – **74**. – P. 117–153.
13. *Ustimenko V.* On a group theoretical constructions of expanding graphs // J. Alg. Discr. Math. – 2003. – No 3. – P. 102–109.
14. *Lovász L.* Random walks on graphs: A survey // Bolyai Soc. Math. Studies. – 1993. – **2**. – P. 1–46.
15. *Romańczuk U., Ustimenko V.* On extremal graph theory. Explicit algebraic constructions of extremal graphs and corresponding Turing encryption machines // Artificial Intelligence, Evolutionary Computing and Metaheuristics. – Berlin: Springer, 2013. – P. 257–285.

*Institute of Telecommunications and Global
Information Space of the NAS of Ukraine, Kiev
Maria Curie-Skłodowska University, Lublin, Poland*

Received 16.07.2014

У. Романчик-Полубець, В. О. Устименко

Про нові протоколи обміну ключами, що базуються на псевдовипадкових блуканнях в структурі інциденції

Запропоновано нові протоколи обміну ключами, що формулюються в термінах алгебраїчної криптографії від багатьох змінних та базуються на створенні кореспондентами спільного блукання в лінгвістичному графі. Алгоритм детально описано у випадку відомої родини графів великого обгорту, що задається нелінійними рівняннями над скінченним полем.

У. Романчик-Полубець, В. А. Устименко

О новых протоколах обмена ключами, основанных на псевдослучайных блужданиях в инцидентностной структуре

Предложены новые протоколы обмена ключами, сформулированные в терминах алгебраической криптографии от многих переменных и основанные на создании корреспондентами общего блуждания в лингвистическом графе. Алгоритм детально описан в случае известной семьи графов большого захвата, заданной нелинейными уравнениями над конечным полем.



УДК 534.2

И. В. Вовк, В. С. Малюга

Контроль излучения звука потоком в нерегулярном канале

(Представлено академиком НАН Украины В. Т. Гринченко)

Рассматриваются методы управления потоком в нерегулярном канале с двумя сужениями, а также методы управления эффективностью излучения звуковой энергии таким потоком. Показано, что изменение геометрии области между сужениями и расположения отверстий сужений может привести к качественному изменению картины течения и, как следствие, к увеличению или уменьшению на порядок излучаемой потоком звуковой энергии.

Принято считать, что нерегулярными каналами являются каналы, которые имеют геометрические или физические локальные особенности. Например, излом, резкие расширения или сужения, разветвления, изменения физических свойств стенок и т. д. Нас будут интересовать нерегулярные каналы, у которых имеются два резких сужения, отстоящих друг от друга на расстоянии, сравнимом с шириной канала. Хорошо известно, что при движении по такому каналу потока жидкости или газа в результате взаимодействия потока с этими сужениями могут возникать значительные звуковые колебания [1–4]. Необходимо сказать, что каналы подобного рода представляют интерес как для физики, так и для техники.

Исторически сложилось так, что вначале каналы с двумя сужениями нашли применение в кустарных устройствах, с помощью которых охотники, создавая характерный свист, приманивали птиц (такое устройство называется манок или пйщик [4]). А позже — при создании различных сигнальных свистков и мощных гудков в железнодорожном и морском транспорте. Очевидно, что при создании таких свистков и гудков необходимо добиваться максимальной эффективности преобразования энергии потока в звуковую энергию.

Другой, сравнительно новой областью техники, в которой нашли применение каналы с двумя сужениями, являются твердотопливные ракетные двигатели [5–7]. Именно в области между сужениями происходит горение топлива, а роль сужений выполняют подвижные заслонки, которые изменяют сечение сужений и тем самым регулируют величину тяги ракетного двигателя. Однако при этом поток горячих газов может возбудить мощные звуковые колебания и, соответственно, вибрации заслонок, что в свою очередь может привести

© И. В. Вовк, В. С. Малюга, 2015

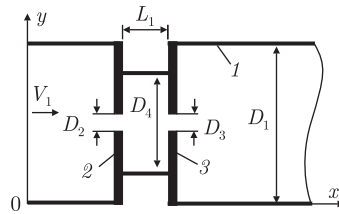


Рис. 1. Нерегулярный канал с двумя сужениями: 1 — стенки канала; 2 — первое (по потоку) сужение; 3 — второе сужение

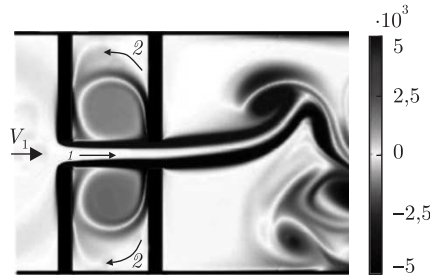


Рис. 2. Поле завихренности течения при докритических числах Рейнольдса

к нарушению штатных режимов подачи топлива и величины тяги и даже к разрушению заслонок. Совершенно очевидно, что при создании таких ракетных двигателей необходимо добиваться минимальной эффективности преобразования энергии потока в звуковую энергию или по возможности вообще недопущения возбуждения звуковых колебаний.

Цель настоящей работы — показать, как с помощью рационального выбора геометрических параметров области между сужениями можно управлять потоком и, соответственно, уровнем излучаемой им звуковой энергии. Эта проблема будет решаться на основе численного решения уравнения Навье–Стокса для потока в канале с двумя сужениями и последующего анализа полученных количественных данных.

Теория. Рассмотрим нерегулярный плоский канал с двумя сужениями, отстоящими друг от друга на расстоянии, сравнимом с шириной канала (рис. 1). Будем полагать, что поток, движущийся со скоростью V_1 , набегаёт на сужения со стороны отрицательных значений оси Ox . В работах [8, 9] весьма подробно описан метод оценки гидродинамических и звуковых характеристик потока в подобных каналах. Поэтому на нем мы останавливаться не будем, а лишь укажем, что задача решается в два этапа: на первом этапе численным методом конечных объемов решается нестационарная система уравнений Навье–Стокса, а на втором этапе на основе вычисленных гидродинамических характеристик оценивается генерируемое потоком звуковое поле. При этом существенно используются следующие гипотезы: мощность звука, порождаемая потоком, мала по сравнению с мощностью набегающего на сужения потока и порожденный звук не влияет на характер самого потока.

Анализ численных результатов. В работах [4, 8, 9] показано, что, начиная с некоторых критических значений чисел Рейнольдса, в области между сужениями возникают гидродинамические автоколебания. Для того чтобы понять физические причины их появления, рассмотрим типичное поле завихренности, возникающее в канале с двумя одинаковыми сужениями при движении потока с докритическими значениями чисел Рейнольдса (рис. 2). Как видно, первое сужение формирует струю 1, на поверхностях которой обра-

зуются два (верхний и нижний) ламинарных пограничных слоя. По мере движения струи в области между сужениями она естественно расширяется и расширяются пограничные слои. Это приводит к тому, что при входе струи во второе сужение она расщепляется. Одна (центральная) часть проходит в отверстие второго сужения, а вторая часть (обозначена стрелкой 2) движется вдоль стенок второго сужения канала и стенок первого сужения в обратном направлении и, в конечном итоге, достигает начала (корня) струи.

Таким образом, мы имеем гидродинамическую систему с четко выраженной обратной связью и возникновение автоколебаний естественно будет существенно зависеть от мощности обратного потока 2 и его фазовых характеристик. Здесь необходимо сразу отметить, что в отличие от электронных приборов (например, генераторов сигналов) с каналами обратных связей, где имеется возможность сравнительно точно подобрать уровень и фазу сигнала обратной связи для обеспечения устойчивых автоколебаний, в рассматриваемой гидродинамической системе осуществить это весьма непросто. И связано это с тем, что в нашем случае поток 2 распределен в пространстве, и в каждой точке этого пространства он характеризуется своим значением скорости, давления и завихренности. Поэтому к корню струи поток 2 доставляет смесь частиц среды, имеющих разные гидродинамические характеристики, и ответить заранее на вопрос — возникнут автоколебания или нет и какова будет их мощность, весьма сложно. Тем не менее естественно предположить, что изменяя геометрические характеристики области между сужениями и самих сужений, можно эффективно влиять на поток обратной связи и тем самым влиять на энергетику автоколебаний и генерируемый ими уровень звуковых колебаний. Покажем эту возможность на конкретных примерах.

На рис. 3, а приведено поле завихренности при $Re = 4000$ (число Рейнольдса вычислялось по длине L_1). При выбранных геометрических параметрах энергии в потоке обратной связи 2 достаточно, чтобы в области между сужениями влиять на корень струи, в результате чего в сдвиговых слоях образуется характерная последовательность вихрей. При этом ряды вихрей в верхнем и нижнем сдвиговых слоях располагаются относительно друг друга в шахматном порядке. Набегая на второе сужение, эти вихри вызывают антисимметричные практически гармоничные колебания вертикального профиля скорости во втором сужении, в результате чего возбуждаются звуковые волны. Поскольку колебания профиля скорости антисимметричны, звуковой источник в сужении имеет дипольный характер. И хотя дипольные источники не являются эффективными источниками звука, тем не менее, учитывая большую мощность потока газов в камерах сгорания твердотопливных двигателей ракет, преобразование даже небольшой доли энергии этого потока в звуковую энергию может вызвать в камерах сгорания звуковые колебания, достаточные для разрушения заслонок, регулирующих тягу двигателей, о чем неоднократно указывалось в [5–7].

В работе [10] установлено, что увеличение отношения L_1/D_1 приводит к разрушению упорядоченной вихревой структуры в области между сужениями и, соответственно, к резкому снижению излучаемой звуковой энергии. Действительно, при сравнении рис. 3, а и рис. 3, б становится очевидным, что уже при $L_1/D_1 = 0,45$ (при остальных равных параметрах) потоки обратной связи в верхней и нижней половинах области между сужениями становятся совершенно разными и не стремящимися к корню струи, вследствие чего упорядоченная вихревая структура в сдвиговых слоях практически полностью разрушается. Дополнительные расчеты показывают, что в этом случае колебания вертикальных профилей скорости во втором сужении становятся беспорядочными и звуковая энергия снижается почти на порядок.

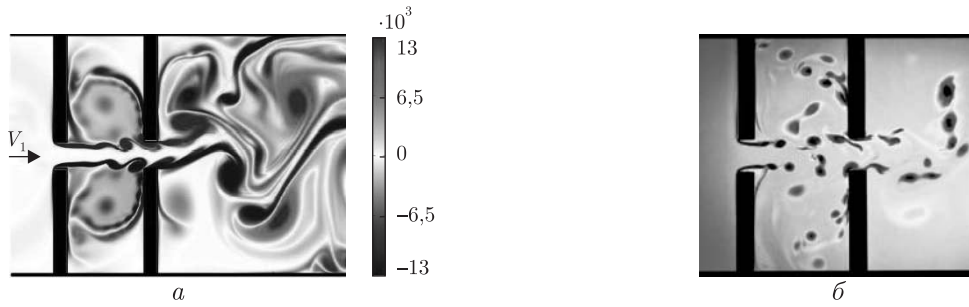


Рис. 3. Поле завихренности течения: *a* — при $Re = 4000$, $L_1/D_1 = 0,32$, $D_4/D_1 = 1$, $D_1/D_2 = 9$, $D_2 = D_3$; *б* — при $L_1/D_1 = 0,45$



Рис. 4. Поле завихренности течения: *a* — при $a/D_1 = 0,25$; *б* — $D_4/D_1 = 0,33$ (остальные параметры такие же, как на рис. 3, *a*)

Можно указать еще два способа, позволяющие существенно ослабить обратную связь, что приведет к резкому снижению энергии звукообразования. Первый способ очевиден и заключается в расширении второго сужения, т. е. к увеличению отношения D_3/D_2 . Уже при $D_3/D_2 \geq 1,3$ струя практически не будет расщепляться на втором сужении и будет полностью проскакивать через сужение, не образуя поток обратной связи.

Второй способ предполагает смещение сужений относительно оси рассматриваемого канала. В этом случае геометрия верхней и нижней областей, где существуют потоки обратной связи, будут разными, а значит, время их прихода к корню струи будет не коррелировано, следовательно, будут отсутствовать условия для возбуждения автоколебаний. В качестве примера на рис. 4, *a* представлено поле завихренности при смещении первого сужения вверх, а второго сужения — вниз относительно оси симметрии канала. Здесь хорошо видно, что в сдвиговых слоях струи упорядоченных вихревых структур не наблюдается и они имеют хаотичный характер. Поэтому и звуковые эффекты будут незначительны.

До сих пор мы обсуждали вопрос снижения уровня излучения звука в рассматриваемом канале. Теперь рассмотрим возможности его увеличения. Выполненный выше анализ позволяет предположить, что для повышения эффективности преобразования энергии потока в звуковую энергию необходимо обеспечить достаточно сильный и устойчивый поток обратной связи. Одним из очевидных путей является уменьшение объема области между сужениями, например, за счет уменьшения размера D_4 . В качестве иллюстрации такой возможности на рис. 4, *б* приведено поле завихренности при $D_4/D_1 = 0,33$. Здесь хорошо видно, что в сдвиговых слоях струи образуются симметричные пары вихрей и поэтому вертикальные профили скорости во втором сужении также будут симметричными относительно оси симметрии рассматриваемого канала. А это в свою очередь обеспечивает условия

появления во втором сужении звукового источника монополюсного типа. Дополнительные расчеты показали, что при такой геометрии канала уровень излучаемого звука увеличился более чем на порядок по сравнению с каналом, изображенным на рис. 3, а.

Таким образом, в работе рассмотрены методы управления потоком и излучаемой им звуковой энергией в нерегулярном канале, содержащем два сужения. Показано, что одним из эффективных методов является рациональный выбор геометрии области между сужениями и расположением отверстий сужений. В частности, установлено, что для снижения излучаемой потоком звуковой энергии необходимо увеличивать объем области между сужениями и сдвигать отверстия сужений относительно оси симметрии канала. И, наоборот, для увеличения излучаемой потоком звуковой энергии необходимо уменьшать объем области между сужениями.

Проведенный качественный анализ дает важную информацию для организации вычислительных процедур, обеспечивающих получение количественных оценок характеристик звукового поля.

1. *Anderson A. B.* Structure and velocity of the periodic vortex-ring flow pattern of a Primary Pfeifenton (Pipe ton) jet // *J. Acoust. Soc. Amer.* – 1955. – **27**, No 6. – P. 1048–1053.
2. *Rockwell R., Schachenmann A.* Self-generation of organized waves in an impinging turbulent jet at low Mach number // *J. Fluid Mech.* – 1982. – **117**. – P. 425–441.
3. *Hourigan K., Welsh M. C., Tompson M. C., Stokes A. N.* Aerodynamic sources of acoustic resonance in a duct with baffles // *J. Fluids Struct.* – 1990. – **4**. – P. 345–370.
4. *Вовк И. В., Гринченко В. Т.* Звук, рожденный потоком. – Киев: Наук. думка, 2010. – 221 с.
5. *Brown R. S., Dunlap R., Young S. W., Waugh R. C.* Vortex shedding as a source of acoustic energy in segmented solid rockets // *J. Spacecraft Rockets.* – 1981. – **18**, No 4. – P. 312–319.
6. *Carmicino C.* Acoustic, vortex shedding and low-frequency dynamics interaction in an unstable hybrid rocket // *J. Propulsion Power.* – 2009. – **25**, No 6. – P. 1322–1335.
7. *Boyer G., Casalis G., Estivaleres J.-L.* Stability analysis and numerical simulation of simplified solid rocket motors // *Phys. Fluids.* – 2013. – **25**, No 6. – 084109.
8. *Вовк И. В., Гринченко В. Т., Малюга В. С.* Особенности движения среды в каналах со стенозами // *Прикл. гідромех.* – 2009. – **11**, № 4. – С. 17–30.
9. *Вовк И. В., Малюга В. С.* Звуковое поле, генерируемое потоком в канале со стенозами // *Там само.* – 2012. – **14**, № 1. – С. 23–48.
10. *Басовский В. Г., Вовк И. В., Вовк О. И.* О возможности генерирования тональных звуковых колебаний потоком воздуха в бронхах со стенозом // *Акустич. вісник.* – 2003. – **6**, № 1. – С. 3–21.

Институт гидромеханики НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 26.09.2014

І. В. Вовк, В. С. Малюга

Контроль випромінювання звуку потоком у нерегулярному каналі

Розглянуто методи керування потоком у нерегулярному каналі з двома звуженнями, а також методи керування ефективністю випромінювання звукової енергії таким потоком. Показано, що змінювання геометрії області між звуженнями і розташування отворів може спричинити якісні зміни картини течії, а отже привести до збільшення або зменшення на порядок звукової енергії, що випромінюється потоком.

I. V. Vovk, V. S. Malyuga

Control over the sound generation by a flow in the irregular channel

This article addresses the methods of flow control in an irregular duct with two contractions and the methods of efficiency control of the sound radiation by a flow. It is shown that the variation of the domain between the contractions, as well as the variation of the hole positions, may cause some qualitative changes in the flow character. In this case, the acoustic energy radiated by the flow may be changed by an order in magnitude.

О фильтровании воды с высоким содержанием железа

(Представлено академиком НАН Украины В. Т. Гринченко)

Получено приближенное решение математической задачи физико-химического обезжелезивания воды, изначально содержащей преимущественно окисленное железо, на фильтрах с зернистой загрузкой, которое оказывается точным в отсутствие ионного железа. Зависимости, предназначенные для расчетов концентраций и потерь напора, проиллюстрированы рядом примеров с типичными исходными данными. Также они служат для обоснования технологических, конструктивных параметров и, прежде всего, длительности фильтроцикла на основании двух критериев.

Подземные воды в Украине нередко содержат излишне много железа в различных формах, что представляет серьезную опасность для здоровья людей. Поскольку во многих районах страны такие воды служат основным источником питьевого водоснабжения, то актуальным в настоящее время является вопрос их обезжелезивания. Одним из эффективных методов снижения концентрации железа в воде до нормативного значения признано фильтрование, которое реализуется на напорных и безнапорных фильтрах с пористой загрузкой. Динамика растворенного и дисперсного железа в естественных пористых средах и связанное с ней явление химического коагулянта стали предметом углубленных экспериментальных и теоретических исследований, например, в работах [1–5].

Вместе с тем большое внимание в последнее время уделялось и всестороннему изучению закономерностей поведения железа в водоочистных фильтрах с зернистой загрузкой [6–10]. И в первую очередь следует отметить монографию [1], в которой обстоятельно изложены как теоретические основы переноса и трансформации ионного и окисленного железа, так и данные обстоятельных экспериментальных исследований, а также представлены рекомендации по практическому использованию полученных приближенных решений и эмпирической информации. Следует, однако, заметить, что указанные решения непригодны для инженерных расчетов, если в исходной воде преобладает гидроксид железа. Подобное возможно при ее предварительной аэрации, продолжительном контакте с воздушной средой. Ниже получено эффективное решение базовой математической модели, которое следует применять именно при высоком содержании $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в необработанной воде. В предельном же случае, когда ионы Fe^{2+} изначально отсутствуют, оно оказывается точным. Итак, основополагающая модель состоит из двух связанных блоков — осветлительного и фильтрационного. Первый включает следующие систему уравнений [1]:

$$n_e \frac{\partial C_i}{\partial t} + V \frac{\partial C_i}{\partial z} = -K_a C_i - K_s C_i, \quad (1)$$

$$\frac{\partial S_i}{\partial t} = K_a C_i - K_d S_i, \quad (2)$$

$$V \frac{\partial C_h}{\partial z} + \frac{\partial S_h}{\partial t} = K_s C_i, \quad (3)$$

$$\frac{\partial S_h}{\partial t} = \alpha_0(S_m - S_h)C_h - \beta S_h + K_d S_i \quad (4)$$

и оператор граничных и начальных условий

$$z = 0, \quad C_i = C_{i0}; \quad C_h = C_{h0}; \quad (5)$$

$$t = 0, \quad S_i = S_i^0; \quad S_h = S_h^0. \quad (6)$$

Здесь C_i, C_h — массовые концентрации $\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}(\text{OH})_3$ в жидкой фазе загрузки; S_i, S_h — то же в твердой фазе; n_e — эффективная пористость; V — постоянная скорость фильтрования; K_a — константа скорости адсорбционного процесса; K_s, K_d — константы реакций окисления железа в растворе и твердой фазе; C_{i0}, C_{h0} — концентрации $\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}(\text{OH})_3$ в исходной воде; α_0 — приведенный коэффициент скорости прилипания взвешенных частиц гидроксида; β — коэффициент скорости отрыва осажденных частиц гидроксида; S_m — предельная концентрация осажденного железа.

Гидравлические аспекты действия слоя загрузки отражены в фильтрационном блоке, который включает уравнения

$$V = -k(S_h) \frac{\partial h}{\partial z}, \quad (7)$$

$$k = k_0 f(S_h) \quad (8)$$

и граничное условие

$$z = L, \quad h = H_d, \quad (9)$$

где k, k_0 — коэффициенты фильтрации загрязненной и чистой загрузки; h — пьезометрический напор; H_d — напор на выходе из загрузки; L — ее высота.

Обобщение модели (1)–(9) достигается путем введения безразмерных переменных и параметров: $\bar{C}_{i,h} = C_{i,h}/(C_{i0} + C_{h0}), \bar{S}_{i,h} = S_{i,h}/S_m, \bar{z} = z/L, \bar{t} = Vt/(n_0L), \bar{K}_{a,s} = LK_{a,s}/V, \bar{K}_d = n_0LK_d/V, \bar{\alpha}_0 = n_0LC_0\alpha_0/V, \bar{\beta} = n_0L\beta/V, \bar{n}_e = n_e/n_0, \psi = S_m/(n_0C_0), \bar{k} = k/k_0, \bar{h} = (h - H_d)/\Delta h_0, \Delta h_0$ — потери напора в чистом слое загрузки, n_0 — его пористость. Тогда осветлительный блок принимает вид

$$\bar{n}_e \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial \bar{t}} + \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial \bar{z}} = -(\bar{K}_a + \bar{K}_s)\bar{C}_i, \quad (10)$$

$$\frac{\partial \bar{S}_i}{\partial \bar{t}} = \frac{\bar{K}_a}{\psi} \bar{C}_i - \bar{K}_d \bar{S}_i, \quad (11)$$

$$\frac{\partial \bar{C}_h}{\partial \bar{z}} + \psi \frac{\partial \bar{S}_h}{\partial \bar{t}} = \bar{K}_s \bar{C}_i, \quad (12)$$

$$\frac{\partial \bar{S}_h}{\partial \bar{t}} = \bar{\alpha}_0(1 - \bar{S}_h)\bar{C}_h - \bar{\beta}\bar{S}_h + \bar{K}_d \bar{S}_i; \quad (13)$$

$$\bar{z} = 0, \quad \bar{C}_i = \bar{C}_{i0}; \quad \bar{C}_h = \bar{C}_{h0}; \quad (14)$$

$$\bar{t} = 0, \quad \bar{S}_i = \bar{S}_i^0; \quad \bar{S}_h = \bar{S}_h^0. \quad (15)$$

Фильтрационный же блок в соответствии с рекомендациями [11, 12] будет

$$\bar{k}(\bar{S}_h) \frac{\partial \bar{h}}{\partial \bar{z}} = -1, \quad (16)$$

$$\bar{k}(\bar{S}_h) = f(\bar{S}_h) = e^{-\bar{a}\bar{S}_h}; \quad (17)$$

$$\bar{z} = 1, \quad \bar{h} = 0, \quad (18)$$

где $\bar{a} = aS_m$, a — эмпирический коэффициент.

Решение уравнений (10), (11) при условиях (14), (15) выражается зависимостями

$$\bar{C}_i(\bar{z}) = \bar{C}_{i0} e^{-(\bar{K}_a + \bar{K}_s)\bar{z}}, \quad (19)$$

$$\bar{S}_i(\bar{z}, \bar{t}) = \frac{\bar{K}_a \bar{C}_{i0}}{\psi \bar{K}_d} e^{-(\bar{K}_a + \bar{K}_s)\bar{z}} (1 - e^{-\bar{K}_d \bar{t}}). \quad (20)$$

Связь \bar{C}_i со временем имеет место только в течение короткой начальной стадии фильтрования и потому может не приниматься во внимание. С учетом (19), (20) уравнения (12), (13) становятся следующими:

$$\frac{\partial \bar{C}_h}{\partial \bar{z}} + \psi \frac{\partial \bar{S}_h}{\partial \bar{t}} = \bar{K}_s \bar{C}_{i0} e^{-(\bar{K}_a + \bar{K}_s)\bar{z}}, \quad (21)$$

$$\frac{\partial \bar{S}_h}{\partial \bar{t}} - \bar{\alpha}_0 (1 - \bar{S}_h) \bar{C}_h + \bar{\beta} \bar{S}_h = \frac{\bar{K}_a \bar{C}_{i0}}{\psi} e^{-(\bar{K}_a + \bar{K}_s)\bar{z}} (1 - e^{-\bar{K}_d \bar{t}}). \quad (22)$$

Ввиду того, что

$$\frac{\partial \bar{C}_h}{\partial \bar{z}} \gg \bar{K}_s \bar{C}_{i0} e^{-(\bar{K}_a + \bar{K}_s)\bar{z}},$$

правой частью в уравнении (21) можно пренебречь. Тогда замена переменных

$$\bar{C}_h = \frac{\partial \Phi}{\partial \bar{t}}, \quad \bar{S}_h = -\frac{\partial \Phi}{\partial Z}, \quad \Phi = \frac{1}{\bar{\alpha}_0} \ln(u - \bar{\alpha}_0 Z - \bar{\beta} \bar{t}), \quad Z = \psi \bar{z} \quad (23)$$

позволяет свести систему уравнений (21), (22) к одному уравнению относительно введенной функции $u(Z, \bar{t})$, а именно,

$$\frac{1}{\bar{\alpha}_0 u} \frac{\partial^2 u}{\partial Z \partial \bar{t}} = \bar{\beta} - \frac{\bar{K}_a \bar{C}_{i0}}{\psi} e^{-\frac{\bar{K}_a + \bar{K}_s}{\psi} Z} (1 - e^{-\bar{K}_d \bar{t}}). \quad (24)$$

Граничное и начальное условия здесь следуют из уравнений

$$\frac{\partial \ln u}{\partial Z} = \bar{\alpha}_0 (1 - \bar{S}_h), \quad (25)$$

$$\frac{\partial \ln u}{\partial \bar{t}} = \bar{\alpha}_0 \bar{C}_h + \bar{\beta}. \quad (26)$$

В уравнениях (25), (26) последовательно полагается $\bar{t} = 0$ и $Z = 0$, а затем они интегрируются в соответствующих пределах. Таким образом, искомые условия принимают вид

$$u(Z, 0) = u(0, 0) e^{\bar{\alpha}_0 (1 - \bar{S}_h^0) Z}, \quad (27)$$

$$u(0, \bar{t}) = u(0, 0)e^{(\bar{\alpha}_0 \bar{C}_{h0} + \bar{\beta})\bar{t}}. \quad (28)$$

Далее ввиду малости оставшегося после промывки фильтра осадка полагается $\bar{S}_h^0 = 0$. Учитывая плавный характер изменения искомым концентраций со временем, свободный член в уравнении (24) осредняется по расчетному периоду $[0, T]$. Тогда математическая задача относительно введенной функции $u(Z, \bar{t})$ включает уравнение

$$\frac{\partial^2 u}{\partial Z \partial \bar{t}} = \left(\bar{\alpha}_0 \bar{\beta} - \theta e^{-\frac{\bar{K}_a + \bar{K}_s}{\psi} Z} \right) u \quad (29)$$

и условия (27), (28), причем

$$\theta(T) = \frac{\bar{\alpha}_0 \bar{K}_a \bar{C}_{i0}}{\psi} \left(1 - \frac{1}{\bar{K}_d T} + \frac{e^{-\bar{K}_d T}}{\bar{K}_d T} \right).$$

После применения преобразования Лапласа задача относительно изображения $u_L(Z, p)$ примет вид

$$\frac{du_L}{dZ} - \frac{\bar{\alpha}_0 \bar{\beta} - \theta e^{-\frac{\bar{K}_a + \bar{K}_s}{\psi} Z}}{p} u_L = \frac{\tilde{\alpha}_0 u(0, 0)}{p} e^{\tilde{\alpha}_0 Z}, \quad (30)$$

$$\bar{u}_L(0, p) = \frac{u(0, 0)}{p - \bar{\alpha}_0 \bar{C}_{h0} - \bar{\beta}}; \quad \tilde{\alpha}_0 = \bar{\alpha}_0 (1 - \bar{S}_h^0). \quad (31)$$

Решение задачи (30), (31) представляется в такой форме:

$$u_L(Z, p) = u(0, 0) e^{\frac{\varphi(Z, T)}{p}} \left(\frac{1}{p - \bar{\alpha}_0 \bar{C}_{h0} - \bar{\beta}} + \bar{\alpha}_0 \int_0^Z e^{\tilde{\alpha}_0 \xi} \frac{e^{-\frac{\varphi(\xi, T)}{p}}}{p} d\xi \right), \quad (32)$$

где

$$\varphi(Z, T) = \bar{\alpha}_0 \bar{\beta} Z - \frac{\psi \theta(T)}{\bar{K}_a + \bar{K}_s} (1 - e^{-(\bar{K}_a + \bar{K}_s)Z}).$$

В результате обращения выражения (32) получено

$$\frac{u(\bar{z}, \bar{t}; T)}{u(0, 0)} = I_0(2\sqrt{\psi \bar{t} \varphi_1(\bar{z}, T)}) + (\bar{\alpha}_0 \bar{C}_{h0} + \bar{\beta}) G_1(\bar{z}, \bar{t}; T) + \tilde{\alpha}_0 \psi G_2(\bar{z}, \bar{t}; T), \quad (33)$$

где

$$\begin{aligned} \varphi_1(\bar{z}, T) &= \bar{\alpha}_0 \bar{\beta} \bar{z} - \frac{\theta(T)}{\bar{K}_a + \bar{K}_s} [1 - e^{-(\bar{K}_a + \bar{K}_s)\bar{z}}], \\ G_1(\bar{z}, \bar{t}; T) &= \int_0^{\bar{t}} e^{(\bar{\alpha}_0 \bar{C}_{h0} + \bar{\beta})\eta} I_0(2\sqrt{\psi \varphi_1(\bar{z}, T)(\bar{t} - \eta)}) d\eta, \\ G_2(\bar{z}, \bar{t}; T) &= \int_0^{\bar{z}} e^{\tilde{\alpha}_0 \psi \xi} I_0(2\sqrt{\psi \bar{t} [\varphi_1(\bar{z}, T) - \varphi_2(\xi, T)]}) d\xi. \end{aligned}$$

Искомые концентрации \bar{C}_h , \bar{S}_h связаны с найденной функцией $u(\bar{z}, \bar{t}; T)$ и ее производными следующим образом:

$$\bar{C}_h(\bar{z}, \bar{t}; T) = -\frac{\bar{\beta}}{\bar{\alpha}_0} + \frac{u_1(\bar{z}, \bar{t}; T)}{\bar{\alpha}_0 u(\bar{z}, \bar{t}; T)}, \quad (34)$$

$$\bar{S}_h(\bar{z}, \bar{t}; T) = 1 - \frac{u_2(\bar{z}, \bar{t}; T)}{\bar{\alpha}_0 \psi u(\bar{z}, \bar{t}; T)}. \quad (35)$$

Здесь

$$\frac{u_1(\bar{z}, \bar{t}; T)}{u(0, 0)} = (\bar{\alpha}_0 \bar{C}_{h0} + \bar{\beta}) I_0(2\sqrt{\psi \bar{t} \varphi_1(\bar{z}, T)}) + (\bar{\alpha}_0 \bar{C}_{h0} + \bar{\beta})^2 G_1(\bar{z}, \bar{t}; T) + \psi G_3(\bar{z}, \bar{t}; T),$$

$$\frac{u_2(\bar{z}, \bar{t}; T)}{u(0, 0)} = \tilde{\alpha}_0 \psi I_0(2\sqrt{\psi \bar{t} \varphi_1(\bar{z}, T)}) + \psi \varphi_2(\bar{z}, T) G_1(\bar{z}, \bar{t}; T) + (\tilde{\alpha}_0 \psi)^2 G_2(\bar{z}, \bar{t}; T),$$

$$\varphi_2(\bar{z}, T) = \bar{\alpha}_0 \bar{\beta} - \theta(T) e^{-(\bar{K}_a + \bar{K}_s) \bar{z}},$$

$$\begin{aligned} G_3(\bar{z}, \bar{t}; T) &= \int_0^{\bar{z}} e^{\tilde{\alpha}_0 \psi \xi} \varphi_2(\xi, T) I_0\left(2\sqrt{\psi \bar{t} [\varphi_1(\bar{z}, T) - \varphi_1(\xi, T)]}\right) d\xi = \\ &= \bar{\alpha}_0 \bar{\beta} G_2(\bar{z}, \bar{t}; T) - \theta(T) G_4(\bar{z}, \bar{t}; T), \end{aligned}$$

$$G_4(\bar{z}, \bar{t}; T) = \int_0^{\bar{z}} e^{(\tilde{\alpha}_0 \psi - \bar{K}_a - \bar{K}_s) \xi} I_0(2\sqrt{\psi \bar{t} [\varphi_1(\bar{z}, T) - \varphi_1(\xi, T)]}) d\xi.$$

Окончательный вид формулы (34), (35) принимают после отождествления T с \bar{t} и ряда преобразований, а именно,

$$\begin{aligned} \bar{C}_h(\bar{z}, \bar{t}) &= \\ &= \frac{\bar{C}_{h0} I_0(2\sqrt{\psi \bar{t} \varphi_1(\bar{z}, T)}) + \bar{C}_{h0} (\bar{\alpha}_0 \bar{C}_{h0} + \bar{\beta}) G_1(\bar{z}, \bar{t}) + \bar{\beta} \psi \bar{S}_h^0 G_2(\bar{z}, \bar{t}) - \psi \tilde{\theta}(\bar{t}) G_4(\bar{z}, \bar{t})}{I_0(2\sqrt{\psi \bar{t} \varphi_1(\bar{z}, T)}) + (\bar{\alpha}_0 \bar{C}_{h0} + \bar{\beta}) G_1(\bar{z}, \bar{t}) + \tilde{\alpha}_0 \psi G_2(\bar{z}, \bar{t})}, \quad (36) \end{aligned}$$

$$\bar{S}_h(\bar{z}, \bar{t}) = \frac{\bar{S}_h^0 I_0(2\sqrt{\psi \bar{t} \varphi_1(\bar{z}, \bar{t})}) + [\bar{\alpha}_0 \bar{C}_{h0} + \tilde{\theta}(\bar{t}) e^{-(\bar{K}_a + \bar{K}_s) \bar{z}}] G_1(\bar{z}, \bar{t}) + \bar{\alpha}_0 \psi \bar{S}_h^0 G_2(\bar{z}, \bar{t})}{I_0(2\sqrt{\psi \bar{t} \varphi_1(\bar{z}, \bar{t})}) + (\bar{\alpha}_0 \bar{C}_{h0} + \bar{\beta}) G_1(\bar{z}, \bar{t}) + \tilde{\alpha}_0 \psi G_2(\bar{z}, \bar{t})}. \quad (37)$$

В частном случае $\bar{C}_{h0} = 1$ ($\bar{C}_{i0} = 0$) решение задачи (24), (27), (28) становится точным. Решение фильтрационного блока в общем случае представляется зависимостью

$$\tilde{h}(\bar{z}, \bar{t}) = \int_0^{\bar{z}} \frac{d\bar{\xi}}{f(\bar{S}_h(\bar{\xi}, \bar{t}))}, \quad (38)$$

так что относительные потери напора в слое загрузки составят

$$\Delta \bar{h}(\bar{t}) = \tilde{h}(1, \bar{t}) = \int_0^1 \frac{d\bar{z}}{f(\bar{S}_h(\bar{z}, \bar{t}))} = \int_0^1 e^{\bar{a} \bar{S}_h(\bar{z}, \bar{t})} d\bar{z}. \quad (39)$$

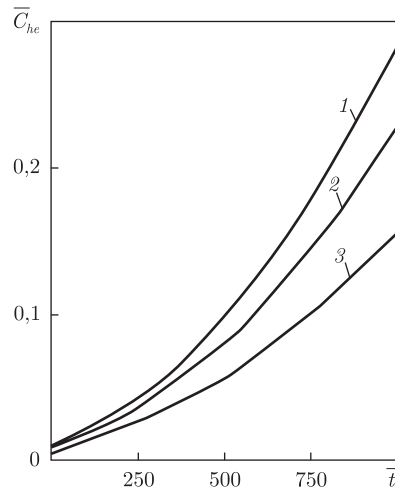


Рис. 1. Рост относительной концентрации гидроксида железа в фильтрате со временем ($C_{h0} > C_{i0}$): 1 — $\bar{C}_{h0} = 1$; 2 — $\bar{C}_{h0} = 0,9$; 3 — $\bar{C}_{h0} = 0,75$

Количественный анализ выполнен на целом ряде примеров с типичными исходными данными для иллюстрации выведенных зависимостей и установления закономерностей изменения важных физико-химических характеристик. Предметом вычислений стали относительные величины, а именно, концентрация окисленного железа во взвешенном (\bar{C}_h) и осажденном (\bar{S}_h) состоянии, потери напора в слое загрузки ($\Delta\bar{h}$) и технологические времена ($\bar{t}_p, \bar{t}_h, \bar{t}_f$). В качестве опорных приняты следующие значения безразмерных модельных параметров: 0,0015 — для массообменных коэффициентов $\bar{\alpha}_0, \bar{\beta}$; 8, 0,2 и 0,003 — для констант \bar{K}_a, \bar{K}_s и \bar{K}_d ; 0 и 0,2 — для начальных концентраций \bar{S}_i^0 и \bar{S}_h^0 , а также 3000 — для параметра ψ . Определялись они путем комбинирования реальных средних значений исходных размерных параметров.

Характер пространственно-временных изменений концентраций и гидравлического сопротивления загрузки в случае $C_{h0} \gg C_{i0}$ аналогичен подобным изменениям при фильтровании суспензий с нелинейной массообменной кинетикой, которые рассматривались, например, в работах [13, 14]. Так, выходная концентрация взвешенных частиц гидроксида, как видно из рис. 1, ускоренно растет со временем от соответствующего малого начального значения. Последнее может быть точно найдено путем расчета прохождения через слой загрузки фронта загрязнения. В частности, при $\bar{C}_{h0} = 1$ начальное выходное значение \bar{C}_e составляет $e^{-\bar{\alpha}_0\psi}$ и здесь равно 0,011. Естественно, что качество фильтрата ухудшается медленнее, если в осветляемой воде ионы Fe^{2+} присутствовали и таким образом в удалении железа также принимал участие адсорбционный процесс (кривые 2, 3). От соотношения между C_{h0} и C_{i0} также существенно зависит формирование осадка (рис. 2). При заданных исходных данных темп накопления осадка заметно больше вблизи поверхности загрузки, если $\bar{C}_{h0} = 0,75, \bar{C}_{i0} = 0,25$. Тогда адсорбция двухвалентного железа и последующее его медленное окисление обеспечивают здесь более интенсивное образование осадка. Обратная картина на заключительной стадии фильтрования наблюдается в основной, нижней части загрузки, которая кольматируется намного сильнее уже в случае $C_{h0} = 1$.

На основании результатов вычислений концентрации S_h и с привлечением формулы (39) определялись текущие общие потери напора в слое загрузки (рис. 3). Теперь варьировались и показатель \bar{a} , и состав необработанной воды. Тем самым удалось получить более полное

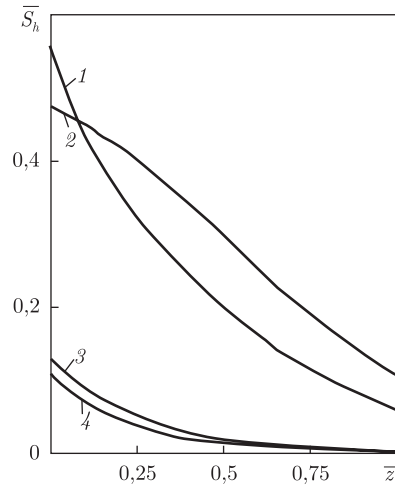


Рис. 2. Профили относительной концентрации осажденного железа ($C_{h0} > C_{i0}$): 1, 4 — $\bar{C}_{h0} = 0,75$; 2, 3 — $\bar{C}_{h0} = 1$; 1, 2 — $\bar{t} = 1000$; 3, 4 — $\bar{t} = 100$

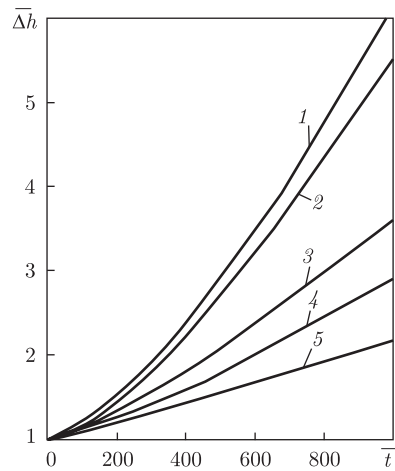


Рис. 3. Рост относительных потерь напора в слое загрузки со временем ($C_{h0} > C_{i0}$): 1–3, 5 — $\bar{C}_{i0} = 0$; 4 — $\bar{C}_{i0} = 0,25$; 1, 3–5 — $\bar{\alpha}_0 = 0,0015$; 2 — $\bar{\alpha}_0 = 0,003$; 1 — $\bar{\alpha} = 5,5$; 2–4 — $\bar{\alpha} = 4$; 5 — $\bar{\alpha} = 2,5$

представление о гидродинамических аспектах работы специализированных водоочистных фильтров. При принятом соотношении между константами реакций увеличение содержания ионов Fe^{2+} в связи с их медленным окислением способствует более плавному росту гидравлического сопротивления (кривые 3, 4). Очевидно, что улучшение адгезионных свойств фильтрующего материала при высоком начальном содержании гидроксида железа ведет к его усиленному отложению в поровом пространстве (кривые 2, 3).

Приведенные выше расчетные зависимости позволяют надежно определять длительность фильтроцикла \bar{t}_f и другие технологические времена на основании предъявляемого к работе фильтра ряда требований. В соответствии с ними должно обеспечиваться высокое качество осветления воды, высокая производительность фильтровального сооружения и эффективность промывки. Таким образом, содержание взвешенного вещества в фильтрате не должно превышать нормативное значение C_* , а потери напора быть больше Δh_* .

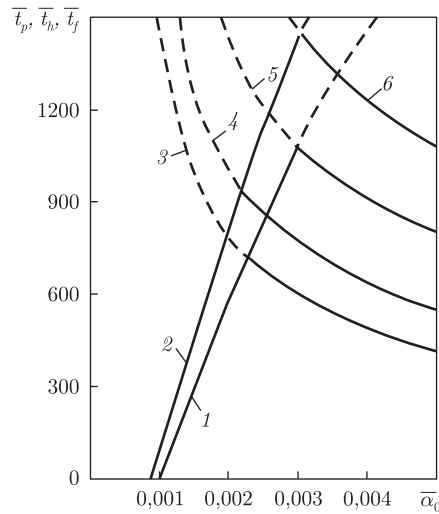


Рис. 4. Зависимости $\bar{t}_p(\bar{\alpha}_0)$, $\bar{t}_h(\bar{\alpha}_0)$, $\bar{t}_f(\bar{\alpha}_0)$ ($C_{h0} > C_{i0}$):

1, 2 – \bar{t}_p ; 3–6 – \bar{t}_h ; 1, 3, 5 – $C_{h0} = 1$; 2, 4, 6 – $C_{h0} = 0,75$; 3, 4 – $\bar{\alpha} = 5,5$; 5, 6 – $\bar{\alpha} = 4$

Соответствующие относительные моменты достижения \bar{C}_* и $\Delta\bar{h}_*$ (\bar{t}_p , \bar{t}_h) следует вычислять на основании формул (34), (35) и (37). Результаты расчетов \bar{t}_p , \bar{t}_h , \bar{t}_f при разных значения \bar{C}_{h0} и $\bar{\alpha}$, $\Delta\bar{h}_* = 10$ и $\bar{C}_* = 0,05$ показаны на рис. 4. Ломаные сплошные линии 1–3, 1–5 и 2–4 и 2–6 описывают функциональную связь искомого \bar{t}_f с коэффициентом $\bar{\alpha}_0$. В каждой конкретной ситуации существует строго определенное значение $\bar{\alpha}_0$, при котором ключевой технологический параметр достигает максимального значения.

Полученное решение математической задачи обезжелезивания воды с высоким содержанием окисленного железа является эффективным инструментом для установления закономерностей изменения физико-химических и гидравлических характеристик фильтрования. Оно обеспечивает рациональный выбор конструктивных и технологических параметров, способствует максимальному продлению работы фильтра до его очередной промывки.

1. Тугай А. М., Олійник О. Я., Тугай Я. А. Продуктивність водозабірних свердловин в умовах кольматажу. – Харків: ХНАМГ, 2004. – 240 с.
2. Семеринов Е. С., Векшинская Г. Н. Влияние железистых соединений на работу закрытого дренажа // Вопросы проектирования бестраншейного дренажа. – Ленинград: СевНИИГиМ, 1982. – С. 122–128.
3. Труфанов А. И. Формирование железистых подземных вод. – Москва: Наука, 1982. – 297 с.
4. Гютюнова Ф. И. Физико-химические процессы в подземных водах. – Москва: Наука, 1976. – 283 с.
5. Melikhov I. V., Kozlovskaya E. D., Berliner L. B., Prokofiev V. A. Kinetics of hydroxide Fe(III) solid phase formation // J. Colloid Interface Sci. – 1987. – **117**. – P. 1–9.
6. Лукашевич О. Д., Патрушев Е. И. Очистка воды от соединений железа и марганца: проблемы и перспективы // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2004. – № 1. – С. 66–70.
7. Олійник О. Я., Садчиков О. О. Теоретичні дослідження знезалізнєння води на двошарових фільтрах // Пробл. водопостачання, водовідведення та гідраліки. – Київ: КНУБА, 2013. – Вип. 21. – С. 14–22.
8. Орлов В. О. Знезалізнєння підземних вод спрощеною аерацією та фільтруванням. – Рівне: НУВГП, 2008. – 158 с.
9. Тугай Я. А. Моделювання процесів знезалізнєння на двошарових фільтрах // Коммунальное хозяйство городов. – Вып. 93. – Київ: Техніка, 2010. – С. 266–274.
10. Michalakos G. D., Nieva J. M., Vayenas D. V., Lyberatos G. Removal of iron from potable water using a trickling filter // Water Res. – 1997. – **31**, No 5. – P. 991–996.

11. Киселев С. К. Изменение фильтрационных свойств загрузки фильтра при обезжелезивании воды // Мелиорация и водное хозяйство. – Киев: Урожай, 1997. – Вып. 84. – С. 190–194.
12. Садчиков О. О. Моделювання і розрахунки втрат напору у двошаровому фільтрі при знезалізненні води // Екологічна безпека та природокористування: Зб. наук. праць. – Вип. 13. – Київ: КНУБА, 2013. – С. 18–23.
13. Алексеев В. С., Коммунар Г. М., Шершук Б. С. Массоперенос в водонасыщенных горных породах. Итоги науки и техники. Сер. Гидрогеология, инженерная геология. – Москва: ВИНТИ, 1989. – 143 с.
14. Поляков В. Л. Фильтрация суспензий через многослойную загрузку при нелинейной кинетике массообмена. 1. Теория // Химия и технология воды. – 2011. – 33, № 1. – С. 3–18.

Институт гидромеханики НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 26.05.2014

В. Л. Поляков

Про фільтрування води з високим вмістом заліза

Одержано наближений розв'язок математичної задачі фізико-хімічного знезалізнення води, що містить переважно окислене залізо, на фільтрах із зернистим завантаженням, який виявляється точним у відсутності іонів заліза. Запропоновані для розрахунків концентрацій і втрат напору залежності проілюстровано прикладами з типовими вихідними даними. Також вони сприяють обґрунтуванню технологічних, конструктивних параметрів і, перш за все, тривалості фільтроциклу на основі двох критеріїв.

V. L. Polyakov

On the deep-bed filtration of water with high iron content

An approximate solution, which becomes exact in absence of iron ions, of the mathematical task of the physico-chemical iron removal from water with mainly ferric hydroxide particles at filter grain media is obtained. Dependences for calculating the concentrations and the head loss are illustrated by a number of examples with typical original information. The dependences promote the substantiation of technological and design parameters, first of all, the run time, on the basis of two criteria.



УДК 537.9

С. С. Апостолов

Многократное андреевское отражение в двухмерном топологическом изоляторе

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины В. А. Ямпольским)

Электронный транспорт на краю двухмерного топологического изолятора между двумя сверхпроводящими электродами определяется многократными андреевскими отражениями. В работе предлагается модель такого транспорта с учетом андреевского и нормального отражений на контакте и электрон-электрон-примесного рассеяния на краю. На основании этой модели вычисляются функции распределения и определяются характерные особенности, возникающие в результате указанных явлений. Полученные результаты позволяют в эксперименте определять соотношение вкладов от нормального отражения от сверхпроводящего контакта и от электрон-электрон-примесного рассеяния на краю, влияющие на квантовый электронный транспорт в топологическом изоляторе.

Ключевой особенностью квантового спинового эффекта Холла является появление бесщелевых краевых состояний, существующих одновременно со щелевыми объемными состояниями. Эти краевые состояния распространяются во взаимно противоположных направлениях и несут противоположные спины. Такая корреляция между направлением движения и ориентацией спина способствовала возникновению термина “спиральная электронная жидкость” [1]. За счет симметрии обращения времени спиральные состояния имеют топологическую защиту от упругого обратного рассеяния электрона на немагнитной примеси, тем самым обеспечивая возможность для бездиссипативного транспорта с универсальной, не зависящей от температуры, проводимостью квантованной по $e^2/2\pi$, где e — элементарный заряд (в работе мы используем систему единиц, где постоянная Планка $\hbar = 1$ и постоянная Больцмана $k = 1$). Это явление было подтверждено экспериментально в гетероструктурах HgTe/HgCdTe и InAs/GaSb со спиральными краевыми состояниями, когда проводимость близка к ее квантовому значению [2, 3]. Однако были обнаружены отклонения от этого значения: проводимость подавляется при увеличении размера системы [4, 5], что подразумевает наличие неупругого рассеяния электронов. Эти исследования привлекли внимание и вызвали множество предложений для возможных механизмов рассеяния, влияющих на идеально баллистический транспорт на краю [1, 6–9].

© С. С. Апостолов, 2015

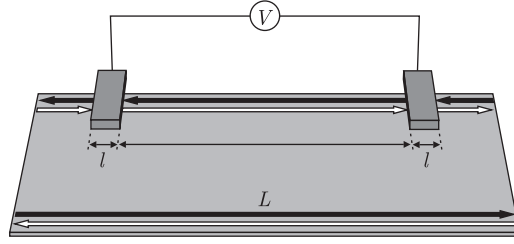


Рис. 1. Схематическое изображение участка топологического изолятора длиной L и двух сверхпроводящих контактов длиной l , между которыми приложено напряжение V

Наиболее очевидная причина для обратного рассеяния отдельных электронов обусловлена магнитными примесями, которые могут перевернуть спин и таким образом вызвать переходы между встречными краевыми состояниями [1, 7]. Также отражение от примеси может возникнуть непосредственно в результате приложения магнитного поля, когда нарушена симметрия обращения времени. В данной работе мы не будем рассматривать такие магнитные рассеяния. Если же симметрия обращения времени сохраняется, то неупругие процессы в главном порядке связаны с обратным рассеянием электронных пар [1, 7]. В работе [8] показано, что наибольшую скорость (порядка T^4 при низких температурах) имеет процесс обратного рассеяния электрона на примеси, который сопровождается возбуждением электрон-дырочной пары, а также выведен эффективный гамильтониан, соответствующий такому процессу рассеяния,

$$H = \sum_{\alpha=\pm} \sum_k \varepsilon_{\alpha k} \psi_{\alpha,k}^\dagger \psi_{\alpha,k} + H_{\text{эф}} \left(\sum_{\alpha=\pm} \sum_{k,k',q} \frac{k-k'}{k_F} \psi_{\alpha,k+q}^\dagger \psi_{-\alpha,k'-q}^\dagger \psi_{\alpha,k'} \psi_{\alpha,k} + \text{h.c.} \right), \quad (1)$$

где $\varepsilon_{\alpha k} = \alpha v_F k$ — линейная энергия электрона со спиральностью α и импульсом k ; $H_{\text{эф}} = 4(k_F/k_0)^2 [U(0) + U(2k_F)] V(2k_F) / (L^2 \varepsilon_F)$; $U(q)$ и $V(q)$ — фурье-преобразования кулоновского и примесного потенциалов соответственно; L — размер системы; v_F , k_F и $\varepsilon_F = v_F k_F$ — скорость, импульс и энергия Ферми соответственно. Обратите внимание, что операторы спиральных состояний $\psi_{\pm,k}$ связаны с операторами электронных состояний с определенным спином $\psi_{\uparrow,\downarrow,k}$ за счет спин-орбитального взаимодействия. При достаточно малых импульсах $k \approx k_F \ll k_0$ эта связь может быть записана в таком виде:

$$\psi_{\uparrow,k} = \psi_{+,k} - \eta \psi_{-,k}, \quad \psi_{\downarrow,k} = \psi_{-,k} + \eta \psi_{+,k}, \quad (2)$$

где $\eta = k_F^2/k_0^2$ — параметр спин-орбитального взаимодействия; k_0 параметризует масштаб, на котором ось квантования спина вращается с импульсом k .

Рассмотрим топологический изолятор, участок края которого ограничен двумя сверхпроводящими электродами, к которым приложено напряжение V (рис. 1). Предполагаем, что благодаря эффекту близости электроды индуцируют сверхпроводящее состояние на конечной длине l внутри края, определяющейся литографической толщиной сверхпроводящих электродов, которые будем считать порядка или несколько раз больше, чем длина когерентности ξ в сверхпроводнике, $l \gtrsim \xi = v_F/\Delta$, где Δ — ширина энергетической щели в сверхпроводнике. Расстояние L между сверхпроводниками предполагается достаточно большим, $L \gg l$.

Электронный транспорт между контактами в топологическом изоляторе определяется как рассеянием электронов при движении между контактами, так и многократным

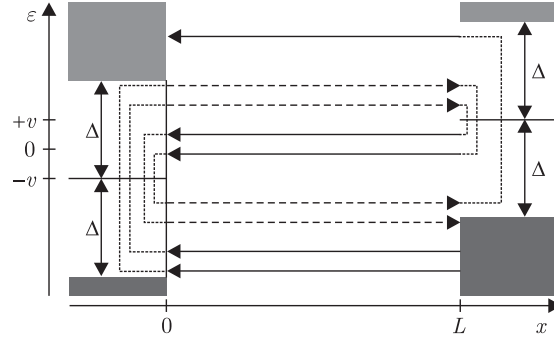


Рис. 2. Диаграмма, представляющая многократные андреевские отражения электронов, двигающихся между двумя сверхпроводящими контактами

андреевским и нормальным отражением от контактов. Для подробного описания этого транспорта удобно ввести в рассмотрение функции распределения $f_{\varepsilon}^{\pm}(x)$ электронов по энергии ε , где координата x меняется от 0 на левом контакте, до L — на правом. Верхние индексы “+” и “-” обозначают направление движения спирального состояния (и жестко привязанное к нему направление спина) слева направо или справа налево соответственно. Здесь энергию ε в нижнем индексе функции распределения для удобства дальнейшего изложения будем отсчитывать от среднего значения между уровнями Ферми в сверхпроводящих контактах.

Для определения вариации функций $f_{\varepsilon}^{\pm}(x)$ между контактами воспользуемся уравнением Больцмана

$$\pm L \partial_x f_{\varepsilon}^{\pm}(x) = \zeta I_{\varepsilon}^{\pm}(x), \quad (3)$$

где безразмерный параметр $\zeta = 4(2\Delta/k_0 v_F)^4 [U(0) + U(2k_F)]^2 V^2 (2k_F)/v_F^4$ определяет силу рассеяния, а I_{ε}^{\pm} — безразмерный интеграл столкновений, определяемый эффективным гамильтонианом (1),

$$I_{\varepsilon}^{\pm} = \sum_{\alpha\beta\gamma=\mp} \iint \frac{d\varepsilon_1}{2\pi} \frac{d\varepsilon_2}{2\pi} \frac{(\varepsilon - \varepsilon_1 \pm \alpha\varepsilon_2)^2}{\Delta^4} [f_{\varepsilon}^{\pm} f_{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}^{\alpha} g_{\varepsilon - \varepsilon_2}^{\beta} g_{\varepsilon_1}^{\gamma} - g_{\varepsilon}^{\pm} g_{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}^{\alpha} f_{\varepsilon - \varepsilon_2}^{\beta} f_{\varepsilon_1}^{\gamma}]. \quad (4)$$

Здесь для удобства мы ввели $g_{\varepsilon}^{\pm} = 1 - f_{\varepsilon}^{\pm}$.

Кроме рассеяния внутри топологического изолятора, электроны претерпевают многократные андреевские и нормальные отражения от контактов. На рис. 2 схематически представлен процесс многократных андреевских отражений для двух электронов, двигающихся из валентной зоны правого сверхпроводящего контакта. Электрон, претерпевая андреевское отражение, превращается в дырку с энергией, симметричной энергии исходного электрона относительно уровня Ферми. Сплошные стрелки на рисунке указывают направление движения и уровень энергии электронов, штриховые — дырок. Один электрон после нескольких отражений попадает в зону проводимости левого контакта, в то время как второй электрон возвращается в валентную зону правого контакта в виде дырки.

В данной работе мы рассматриваем сверхпроводящие контакты конечной ширины l . Это приводит к тому, что электрон, кроме отражения, может с некоторой вероятностью пройти сквозь контакт. Обозначая коэффициент андреевского и нормального отражения

через A_ε и N_ε соответственно, можем записать уравнения, которым подчиняются функции распределения на границе топологического изолятора и сверхпроводящих контактов,

$$\begin{aligned} f_{\varepsilon-v}^+(0) &= A_\varepsilon[1 - f_{\varepsilon-v}^-(0)] + N_\varepsilon f_{\varepsilon-v}^-(0) + T_\varepsilon f_\varepsilon^{\text{out}}, \\ f_{\varepsilon+v}^-(L) &= A_\varepsilon[1 - f_{\varepsilon+v}^+(L)] + N_\varepsilon f_{\varepsilon+v}^+(L) + T_\varepsilon f_\varepsilon^{\text{out}}. \end{aligned} \quad (5)$$

Последнее слагаемое в правой части уравнений определяется электронами, которые попадают в участок между контактами из внешней части края. В предположении, что внешний размер достаточно велик, функция распределения $f_\varepsilon^{\text{out}}$ представляет собой функцию Ферми, $f_\varepsilon^{\text{out}} = [1 + \exp(\varepsilon/T)]^{-1}$, где T — температура. Коэффициенты андреевского A_ε и нормального N_ε отражения и T_ε прохождения дают в сумме 1, поскольку электрон либо претерпевает отражение, либо проходит сквозь контакт: $A_\varepsilon + N_\varepsilon + T_\varepsilon = 1$.

Для вычисления коэффициентов нормального и андреевского отражения запишем уравнения Боголюбова с учетом спин-орбитального взаимодействия (2)

$$(\varepsilon \pm iv_F \partial_x) \chi_\varepsilon^\pm(x) = \Delta[\chi_\varepsilon^\mp(x) \pm \eta \chi_{\mp\varepsilon}^\pm(x)]. \quad (6)$$

Система этих уравнений запутывает между собой четыре оператора спиральных состояний в топологическом изоляторе: $\chi_{\pm\varepsilon}^\pm(x) = \psi_{+, \pm\varepsilon}(x)$ электронов со спиральностью «+» и с энергией $\pm\varepsilon$, и $\chi_{\pm\varepsilon}^\mp(x) = \psi_{-, \mp\varepsilon}(x)$ дырки со спиральностью “-” и с энергией $\mp\varepsilon$.

Решая систему (6) внутри ($\Delta \neq 0$) и вне ($\Delta = 0$) сверхпроводящего контакта и учитывая непрерывность функций $\chi_\varepsilon^\pm(x)$ на границах, можем определить коэффициенты андреевского и нормального отражений

$$\begin{aligned} A_\varepsilon &= \Theta \left\{ \text{Re}^2 \left[(1 + i\eta) k_\varepsilon \text{ctg} \left(\frac{k_\varepsilon l}{\xi} \right) \right] + \left(\frac{\varepsilon}{\Delta} \right)^2 \right\}, \\ N_\varepsilon &= \Theta \left(\frac{\varepsilon}{\Delta} \right)^2 \text{Im}^2 \left[k_\varepsilon \text{ctg} \left(\frac{k_\varepsilon l}{\xi} \right) \right], \\ \Theta &= 4 \left\{ \left(\frac{\varepsilon}{\Delta} \right)^2 + (1 + \eta^2) + |k_\varepsilon|^2 \left[\left| 1 + \text{ctg}^2 \left(\frac{k_\varepsilon l}{\xi} \right) \right| + \left| \text{ctg}^2 \left(\frac{k_\varepsilon l}{\xi} \right) \right| \right] \right\}^{-2}, \end{aligned} \quad (7)$$

где $k_\varepsilon = [(\varepsilon/\Delta)^2 - (1 - i\eta)^2]^{1/2}$ — безразмерный волновой вектор спиральных состояний в сверхпроводящем контакте.

В предельном случае отсутствия спин-орбитального взаимодействия, $\eta = 0$, отсутствует нормальное отражение $N_\varepsilon^{(0)} = 0$, а коэффициент андреевского отражения $A_\varepsilon^{(0)}$ описывается следующим выражением:

$$A_\varepsilon^{(0)} = \left[\left(\frac{\varepsilon}{\Delta} \right)^2 + k_\varepsilon^2 \text{ctg}^2 \left(\frac{k_\varepsilon l}{\xi} \right) \right]^{-1}. \quad (8)$$

Уравнение Больцмана (3) совместно с граничными уравнениями (5) позволяет определить функции распределения $f_\varepsilon^\pm(x)$ в топологическом изоляторе. Ниже представим численную схему решения этой задачи для малых значений параметров рассеяния ζ и спин-орбитального взаимодействия η .

Сначала решим задачу аналитически при $\zeta = \eta = 0$. В этом случае функции распределения $f_\varepsilon^\pm(x)$ оказываются не зависимыми от координаты x , поскольку нет рассеяния электронов внутри топологического изолятора, а нормальное отражение отсутствует, $N_\varepsilon^{(0)} = 0$.

Это позволяет взаимно исключить из уравнений (5) функции f_ε^\pm и решить полученные рекуррентные соотношения в явной форме:

$$f_\varepsilon^{\pm(0)} = \sum_{l=0}^{\infty} \left[\prod_{m=0}^{l-1} A_{\varepsilon \pm (2m+1)v}^{(0)} \right] [1 - A_{\varepsilon \pm (2l+1)v}^{(0)}] f_{\varepsilon \pm (2l+1)v}^{\text{out}}. \quad (9)$$

Теперь перейдем к случаю, когда один или оба параметра ζ и η отличны от нуля. Для численного решения удобно перейти от непрерывного уравнения по ε к дискретному. Для этого выберем сетку $\varepsilon_n = vn/n_0$ для $n = -Mn_0, \dots, -1, 0, 1, \dots, Mn_0$, где M — целое число, определяющее границы сетки, которое следует выбирать из условия $Mv \gg \Delta$. Такая сетка удобна в том смысле, что если значение ε принадлежит сетке, т. е. $\varepsilon = \varepsilon_n$, то и остальные значения в индексах функций распределения в уравнениях (5) также принадлежат сетке: $\varepsilon_n \pm v = \varepsilon_{n \pm n_0}$ и $-\varepsilon_n \pm v = \varepsilon_{-n \pm n_0}$.

Усредним уравнение (3) вдоль рассматриваемого участка топологического изолятора:

$$f_\varepsilon^\pm(L) - f_\varepsilon^\pm(0) = \pm \zeta J_\varepsilon^\pm, \quad (10)$$

где $J_\varepsilon^\pm = \int_0^L (dx/L) I_\varepsilon^\pm(x)$ — усредненный вдоль участка интеграл столкновений, и исключим с его помощью $f_\varepsilon^-(L)$ и $f_\varepsilon^+(0)$ из уравнений (5), а затем взаимно исключим из полученных уравнений $f_\varepsilon^+(L)$ и $f_\varepsilon^-(0)$. В результате получим систему линейных уравнений

$$\begin{aligned} (1 - N_n N_{n \mp 2n_0}) \phi_{n \mp n_0}^\pm - A_n A_{n \pm 2n_0} \phi_{n \pm 3n_0}^\pm + A_n N_{n \pm 2n_0} \phi_{-n \mp n_0}^\pm + N_n A_{n \mp 2n_0} \phi_{-n \pm 3n_0}^\pm = \\ = A_n T_{n \pm 2n_0} \phi_{n \pm 2n_0}^{\text{out}} + N_n T_{n \mp 2n_0} \phi_{n \mp 2n_0}^{\text{out}} + T_n \phi_n^{\text{out}} \pm \zeta (A_n J_{-n \mp n_0}^\mp - N_n J_{n \mp n_0}^\mp + J_{n \mp n_0}^\pm) \end{aligned} \quad (11)$$

относительно неизвестных значений

$$\phi_n^+ = f_{\varepsilon_n}^+(L) - \frac{1}{2}, \quad \phi_n^- = f_{\varepsilon_n}^-(0) - \frac{1}{2}. \quad (12)$$

Здесь номер в нижнем индексе функции указывает на номер узла сетки, в котором вычислено значение функции. При этом, если номер узла оказывается за пределами сетки, то будем определять значение ϕ_n^\pm следующим образом:

$$\phi_n^\pm = \frac{1}{2}, \quad n < -Mn_0; \quad \phi_n^\pm = -\frac{1}{2}, \quad n > Mn_0, \quad (13)$$

поскольку функции распределения f_ε^\pm стремятся к 0 при $\varepsilon \gg \Delta$ и к 1 при $-\varepsilon \gg \Delta$.

На рис. 3 представлены зависимости дифференциальной функций распределения правобегущих электронов от энергии на левом контакте $-\partial f_\varepsilon^+(0)/\partial \varepsilon$ для нескольких значений параметров силы рассеяния ζ и спин-орбитального взаимодействия η . Остальные параметры $eV/\Delta = 0,5$, $T/\Delta = 0,02$, $l/\xi = 1,5$. Все кривые имеют особенности при значениях энергии $\varepsilon = eV(n + 1/2)$, где n — целое число. Эти особенности связаны с многократными андреевским и нормальным отражениями. Основные отличия между кривыми наблюдаются в структуре особенностей при $\varepsilon > 0$: если спин-орбитальное взаимодействие отсутствует, $\eta = 0$, то особенности при $\varepsilon > 0$ отсутствуют. Чем сильнее спин-орбитальное взаимодействие η , тем больше вклад нормального отражения, и особенности при $\varepsilon > 0$ больше выражены. В свою очередь рассеяние электронов при $\zeta > 0$ приводит к тому, что функция распределения сглаживается и особенности уменьшаются.

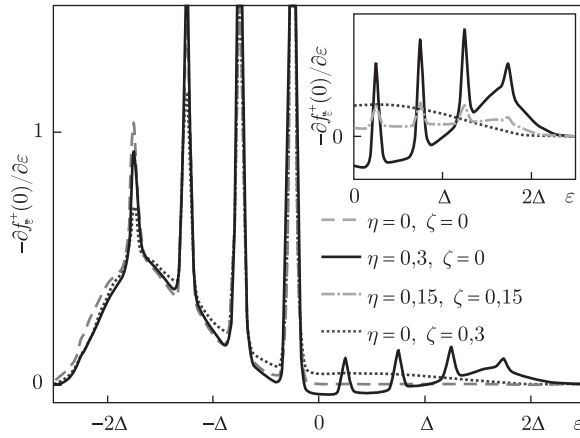


Рис. 3. График зависимости дифференциальной функции распределения на левом контакте от энергии для некоторых значений силы рассеяния ζ и спин-орбитального взаимодействия η

Таким образом, в работе получены аналитические выражения для коэффициентов нормального и андреевского отражения, составлены и решены численно и аналитически уравнения для функций распределения спиральных электронов по энергиям и определены качественные отличия во влиянии различных факторов на электронный транспорт в двухмерном топологическом изоляторе. Полученные результаты позволяют в эксперименте определять соотношение вкладов от нормального отражения от сверхпроводящего контакта и от электрон-электрон-примесного рассеяния на краю, влияющих на квантовый электронный транспорт в топологическом изоляторе.

1. Wu C., Bernevig B. A., Zhang S.-C. Helical liquid and the edge of quantum spin Hall systems // Phys. Rev. Lett. – 2006. – **96**. – 106401, 4 p.
2. König M., Wiedmann S., Brüne C. et al. Quantum spin hall insulator state in HgTe quantum wells // Science. – 2007. – **318**. – P. 766–770.
3. Knez I., Du R.-R., Sullivan G. Evidence for helical edge modes in inverted InAs/GaSb quantum wells // Phys. Rev. Lett. – 2011. – **107**. – 136603, 4 p.
4. Roth A., Brune C., Buhmann H. et al. Nonlocal transport in the quantum spin Hall state // Science. – 2009. – **325**. – P. 294–297.
5. Nowack K. C., Spanton E. M., Baenninger M. et al. Imaging currents in HgTe quantum wells in the quantum spin Hall regime // Nature Materials. – 2013. – **12**. – P. 787–791.
6. Xu C., Moore J. E. Stability of the quantum spin Hall effect: Effects of interactions, disorder, and \mathbb{Z}_2 topology // Phys. Rev. B. – 2006. – **73**. – 045322, 7 p.
7. Tanaka Y., Furusaki A., Matveev K. A. Conductance of a helical edge liquid coupled to a magnetic impurity // Phys. Rev. Lett. – 2011. – **106**. – 236402, 4 p.
8. Schmidt T. L., Rachel S., Oppen F. V., Glazman L. I. Inelastic electron backscattering in a generic helical edge channel // Ibid. – 2012. – **108**. – 156402, 5 p.
9. Väyrynen J. I., Goldstein M., Glazman L. I. Helical edge resistance introduced by charge puddles // Phys. Rev. Lett. – 2013. – **110**. – 216402, 5 p.

Институт радиофизики и электроники
им. А. Я. Усикова НАН Украины, Харьков
Харьковский национальный университет
им. В. Н. Каразина

Поступило в редакцию 18.09.2014

С. С. Апостолов

Багатократне андріївське відбиття у двовимірному топологічному ізоляторі

Електронний транспорт на межі двовимірного топологічного ізолятора між двома надпровідними електродами визначається багатократними андріївськими відбиттями. В роботі пропонується модель такого транспорту з урахуванням андріївського та нормального відображення на контакті та електрон-електрон-домішкового розсіювання на межі. На підставі цієї моделі обчислюються функції розподілу і визначаються характерні особливості, що виникають в результаті зазначених явищ. Отримані результати дозволяють в експерименті визначати співвідношення вкладів від нормального відбиття на надпровідному контакті та від електрон-електрон-домішкового розсіювання на межі, що впливають на квантовий електронний транспорт у топологічному ізоляторі.

S. S. Apostolov

Multiple Andreev reflection in a two-dimensional topological insulator

The electronic transport at the edge of a two-dimensional topological insulator between two superconducting electrodes is determined by multiple Andreev reflections. We propose a model of such transport with regard for both Andreev and normal reflections at the contact and the electron-electron-impurity scattering at the edge. Based on this model, we calculate the distribution functions and define the features resulting from these phenomena. The results allow one to determine experimentally the ratio of the contributions of the normal reflection from the superconducting contact and the electron-electron-impurity scattering on the edge affecting the quantum electron transport in a topological insulator.



УДК 629.7.036

Академик НАН Украины А. А. Халатов, С. Д. Северин,
П. И. Бродецкий, В. С. Майсоценко

Субатмосферный обратный цикл Брайтона с регенерацией выходной теплоты по циклу Майсоценко

Рассмотрен новый термодинамический цикл с высокой степенью регенерации, использующий солнечную энергию и энергию окружающей среды в форме психрометрической разности температур. Особенностью цикла является высокий коэффициент полезного действия, значительно превышающий КПД газотурбинных установок, работающих по циклу Брайтона. Показано, что при малой мощности (до 10 кВт) установка может использоваться для производства электричества только психрометрическую и солнечную энергию.

Прямой и обратный циклы Брайтона. Практически все современные газотурбинные двигатели и промышленные газотурбинные установки работают по прямому термодинамическому циклу Брайтона, который включает последовательное сжатие воздуха в компрессоре, подвод теплоты (q_1) к рабочему телу в камере сгорания при постоянном давлении ($p = \text{const}$), расширение продуктов сгорания в газовой турбине и изобарный отвод теплоты в окружающую среду (q_2). Главным недостатком установок такого цикла является значительное количество теплоты, выбрасываемой в атмосферу с выходящими газами, поэтому термический КПД лучших газотурбинных установок не превышает 40%.

Поиск возможных путей повышения термодинамической эффективности цикла привел к идее обратного цикла Брайтона (Inverted/Inverse Brayton Cycle) [1], в котором термодинамические процессы протекают в обратном направлении — сначала происходит расширение в газовой турбине нагретого при атмосферном давлении рабочего тела до некоторого давления *ниже атмосферного (субатмосферный цикл)*, затем — охлаждение рабочего тела (например, в теплообменнике) для поддержания необходимого перепада давления на турбине и далее — сжатие рабочего тела в компрессоре до давления, близкого к атмосферному.

Однако в такой конфигурации обратный цикл Брайтона не получил практического использования из-за резкого увеличения объема и массы компрессора и больших затрат энергии на его привод. Многоступенчатое охлаждение и сжатие рабочего тела (Mirror Cycle) и форсирование газовой турбины простого цикла Брайтона за счет установки на выходе из

© А. А. Халатов, С. Д. Северин, П. И. Бродецкий, В. С. Майсоценко, 2015

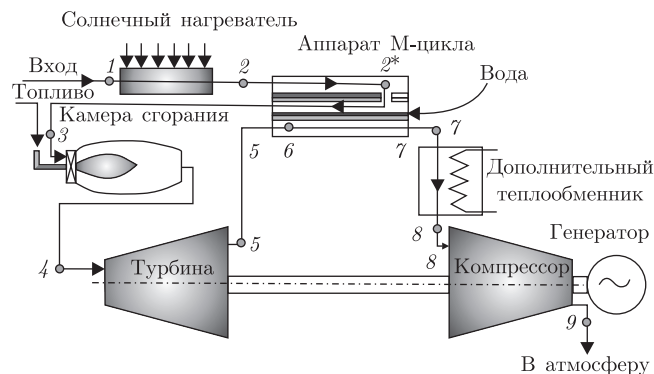


Рис. 1. Принципиальная схема субатмосферной газотурбинной установки обратного цикла Брайтона с регенерацией выходной теплоты по М-циклу

нее турбины обратного цикла Брайтона позволяют заметно поднять термодинамическую эффективность благодаря более полному использованию химической энергии топлива [2, 3].

В работах [4, 5] рассмотрен прямой термодинамический цикл газотурбинной установки, в котором высокое значение термического КПД достигается за счет установки на выходе из газовой турбины регенеративного тепломассообменного аппарата, работающего по циклу Майсоценко (М-циклу) при охлаждении рабочего тела за турбиной до температуры, близкой к температуре точки росы продуктов сгорания. В такой схеме более высокая термодинамическая эффективность цикла Брайтона достигается за счет снижения минимальной температуры цикла при охлаждении продуктов сгорания в аппарате М-цикла с высокой степенью регенерации.

Обратный цикл Брайтона может быть существенно улучшен за счет комбинации с М-циклом [6, 7]. В этом случае открывается принципиальная возможность быстрого технологического “прорыва” в создании газотурбинных установок с очень высокими значениями термического и электрического КПД, которые значительно превышают параметры прямого цикла Брайтона. Важным преимуществом такого цикла является возможность использования энергии окружающей среды в форме психрометрической разности температур, солнечной энергии, низкопотенциальных и вторичных источников энергии, а также более простой камеры сгорания атмосферного типа и более дешевых материалов в конструкции турбины.

В настоящей работе представлены основные результаты концептуального анализа субатмосферного обратного цикла Брайтона с регенерацией выходной теплоты по циклу Майсоценко. Принципиальная схема субатмосферной газотурбинной установки показана на рис. 1, а на рис. 2, а рассмотрена его $h-s$ -диаграмма. Цикл включает следующие термодинамические процессы: 1–2 — подогрев атмосферного воздуха в солнечном нагревателе; 2–2* — охлаждение воздуха до насыщенного состояния (температуры точки росы) в сухих каналах аппарата М-цикла; 2*–3 — увеличение энтальпии насыщенного воздуха во влажных каналах аппарата М-цикла с использованием энергии окружающей среды в форме психрометрической разности температур; 3–4 — дополнительный подогрев высокоэнтальпийного насыщенного воздуха в камере сгорания атмосферного типа при сжигании топлива; 4–5 — расширение рабочего тела (паровоздушной смеси) в турбине; 5–6 — охлаждение рабочего тела до насыщенного состояния в каналах конденсации аппарата М-цикла; 6–7 — дальнейшее охлаждение рабочего тела и полная конденсация влаги в каналах конденса-

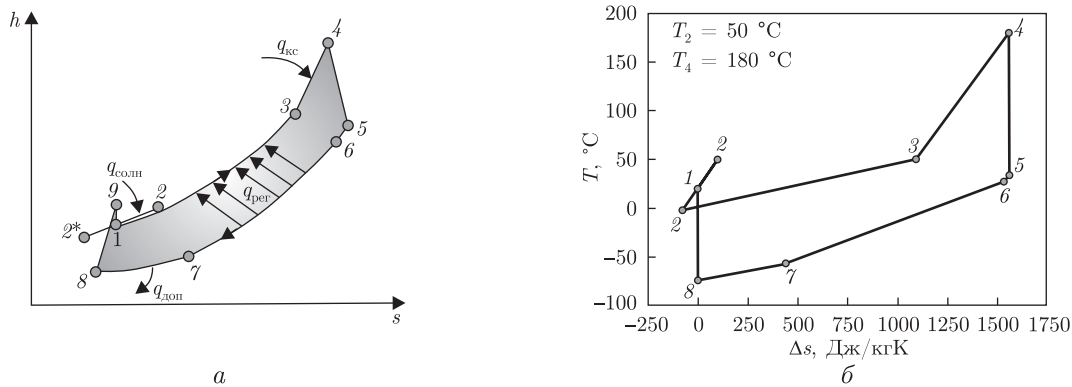


Рис. 2. $h-s$ -Диаграмма субатмосферной газотурбинной установки (а) и $T-s$ -диаграмма субатмосферного (б) обратного цикла Брайтона с регенерацией теплоты по М-циклу

ции аппарата М-цикла; 7–8 — отвод теплоты в дополнительном (низкотемпературном) теплообменнике; 8–9 — сжатие сухого воздуха в компрессоре; 9–1 — условный процесс выравнивания энтальпий в атмосфере. Вместо одного низкотемпературного теплообменника возможно использование трех–четырех пар менее мощных компрессоров и изобарных теплообменников, что улучшает характеристики установки.

Основные особенности рассматриваемого цикла состоят в следующем. 1. Цикл использует два рабочих тела — насыщенный высокоэнтальпийный воздух в турбине и сухой холодный воздух в компрессоре. Так как поток перед компрессором сухой, то это резко снижает затраты энергии на работу компрессора. 2. За счет высокой степени увлажнения насыщенного воздуха в аппарате М-цикла (до 0,5 кг пара на 1 кг сухого воздуха) его энтальпия при температуре 300...400 °С эквивалентна энтальпии продуктов сгорания керосина в воздухе при температуре сгорания 1300...1400 °С. Значительный рост энтальпии потока происходит, главным образом, за счет использования энергии окружающей среды — психрометрической разности температур. 4. За счет полной конденсации влаги в каналах аппарата М-цикла давление в потоке снижается ниже атмосферного, что формирует субатмосферный цикл. 5. Выделившаяся при конденсации теплота практически полностью передается во влажные каналы аппарата М-цикла, где используется для испарения воды. 6. Вследствие использования психрометрической энергии и высокой степени регенерации цикла его термический КПД достигает 75% и более.

Технико-экономические параметры цикла. Основные параметры термодинамического цикла следующие:

удельная теплота регенерации цикла (изменение энтальпии рабочего тела в аппарате М-цикла): $q_{\text{рег}} = q_{2-3} = h_3 - h_2$;

удельная работа цикла: $l_{\text{ц}} = q_1 - q_2$;

термический КПД цикла: $\eta_t = \frac{l_{\text{ц}}}{q_1 - q_{\text{рег}}}$;

термический КПД полезной работы цикла: $\eta_{\text{пр}} = \frac{l_{\text{т}} - l_{\text{к}}}{l_{\text{т}}}$;

электрический КПД цикла: $\eta_{\text{эл}} = \frac{l_{\text{т}} - l_{\text{к}}}{q_1 - q_{\text{рег}}}$.

Рассматриваемый термодинамический цикл является нестандартным в классическом понимании газотурбинных циклов, поскольку наряду с изменением массы рабочего тела

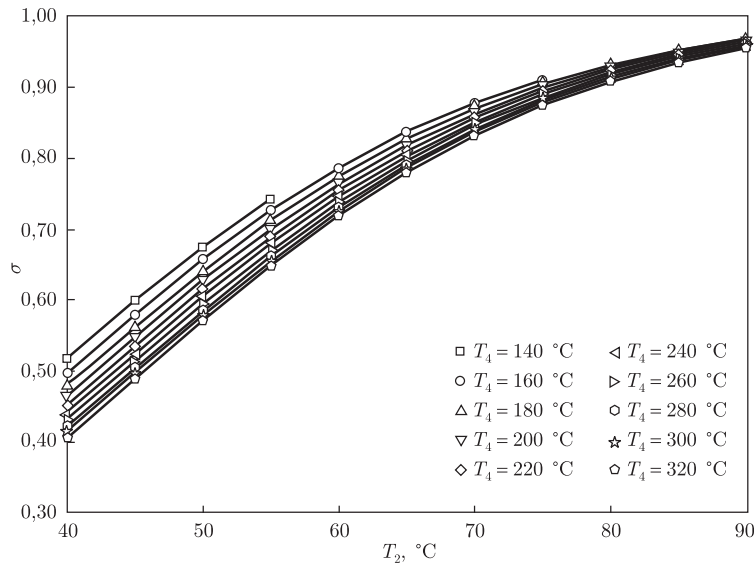


Рис. 3. Зависимость термического к. п. д. адиабатного цикла от температуры воздуха T_2 на выходе из солнечного нагревателя и температуры рабочего тела T_4 перед турбиной

в цикле изменяется и его теплосодержание из-за различного фазового состояния рабочего тела в отдельных точках цикла. Поэтому для определения реальной мощности турбины, которая соответствует балансу мощностей, необходимо использовать выражение $N_T^{\text{реал}} = N_{\text{эл}} + l_k G$, где $N_{\text{эл}}$ — потребляемая электрическая мощность установки, l_k ; G — удельная работа компрессора и расход воздуха с влагосодержанием d_1 на входе в установку.

Термодинамические параметры цикла. На рис. 2 представлена $T-s$ -диаграмма рассматриваемого цикла для одного из частных случаев. Все обозначения характерных точек соответствуют рис. 1. Процессы подвода и отвода теплоты протекают при постоянном давлении (см. рис. 2, а), а процессы расширения и сжатия в компрессоре и турбине считаются изоэнтропными.

Как видно, рассматриваемый цикл имеет некоторые особенности, обусловленные использованием в нем регенерации по М-циклу. Процессы $1-2$ и $2-2^*$ не эквивалентны по величине подведенной и отведенной теплоты: в процессе $2-2^*$ (охлаждение воздуха до температуры точки росы в сухих каналах) затрачивается больше энергии, чем в процессе $1-2$ (нагрев воздуха в солнечном нагревателе). Из-за различных значений изобарной теплоемкости C_p в начальной и конечной точках цикла на $h-s$ -диаграмме появляется дополнительный (условный) процесс $9-1$ выравнивания энтальпий, протекающий в окружающей атмосфере.

Анализ $p-t$ -фазовой диаграммы показывает, что при снижении статического давления ниже атмосферного за счет конденсации паров воды в каналах аппарата М-цикла и одновременном уменьшении температуры потока влага из паровоздушной смеси может выпадать в форме жидкости и твердой фазы. На выходе из аппарата М-цикла вследствие достаточно низкой температуры поток будет двухфазный, включающий воздух и мелкие частицы твердой фазы. Таким образом, выпадающая влага не будет “блокировать” поверхности конденсации аппарата М-цикла. Для улавливания мелких частиц твердой фазы и получения из них жидкой фракции, которая в дальнейшем используется во влажных каналах аппарата М-цикла, между низкотемпературным теплообменником и компрессором устанавливается улавливающий аппарат (на рис. 2, б не показан). Наличие твердой фазы в низкотемпера-

турном теплообменнике будет эффективно использовано для интенсификации теплообмена в нем.

Другая особенность состоит в следующем. Анализ $T-s$ -диаграммы приводит, на первый взгляд, к парадоксальному выводу, что теплообмен в аппарате М-цикла противоречит второму закону термодинамики, так как теплота от более холодного потока (линия 5–6–7) передается более нагретому (линия 2*–3). Однако это противоречие является кажущимся, поскольку, как указывалось выше, теплота, выделившаяся в каналах конденсации, затрачивается не на теплопередачу к насыщенному пару, а на фазовый переход–нагрев и испарение воды во влажных каналах аппарата М-цикла.

Расчеты адиабатного цикла показывают, что при относительно низкой температуре паровоздушного потока перед турбиной ($T_4 = 200\text{ °C}$) за счет высокой теплоемкости паровоздушного потока его энтальпия соответствует температуре продуктов сгорания керосина в воздухе на уровне 1300...1400°C. Это существенно удешевляет стоимость газотурбинной установки, поскольку в ее конструкции могут использоваться более дешевые конструкционные материалы.

Из рис. 3 видно, что в исследованном диапазоне изменения температур T_2 и T_4 термический КПД цикла возрастает с ростом обеих температур. Например, при изменении температуры T_4 от 160 до 320 °C КПД цикла изменяется от 45 до 58% ($T_2 = 40\text{ °C}$) и возрастает до 75...83% при $T_2 = 70\text{ °C}$. Одновременно КПД полезной работы цикла возрастает с 37...56% до 77...82%, а электрический КПД — с 28...49% до 68...79%. *Таким образом, рассматриваемый цикл характеризуется высокими показателями термодинамического и электрического КПД при достаточно низкой температуре (но высокой энтальпией) паровоздушного потока перед турбиной.*

Следует отметить, что полученные в работе результаты по КПД цикла не противоречат циклу Карно, который является идеальным циклом для всех циклов в заданном интервале температур. С учетом высокой теплоемкости и эквивалентной температуры рабочего тела перед турбиной КПД рассматриваемого цикла хотя и высокий, но не превышает КПД цикла Карно. Что касается КПД цикла Брайтона, то при одинаковых условиях его КПД на 70...80% ниже КПД субатмосферного обратного цикла Брайтона.

На рис. 4 приводится зависимость степени регенерации выбросной теплоты в адиабатном цикле. Высокая степень регенерации цикла (более 50...80%) способствует высоким значениям термического КПД цикла, которые не могут быть достигнуты в прямом цикле Брайтона. С ростом температуры воздуха за солнечным нагревателем при $T_4 = \text{const}$ степень регенерации цикла быстро возрастает. Это обусловлено свойством аппарата М-цикла, тепловая мощность которого определяется абсолютной температурой T_2 . С ростом температуры рабочего тела перед турбиной при $T_2 = \text{const}$ степень регенерации цикла незначительно возрастает (см. рис. 4).

Приведенные выше данные получены для 1 кг воздуха на входе в солнечный нагреватель, поэтому они могут быть использованы для турбины произвольной мощности. Тепловая мощность солнечного нагревателя, камеры сгорания, дополнительного теплообменника определяются только для конкретной электрической мощности установки. Расчеты, выполненные для турбины электрической мощностью 10 кВт, показывают, что при температуре воздуха за солнечным нагревателем 80 °C и температуре рабочего тела перед турбиной 200 °C тепловая мощность аппарата М-цикла составляет около 70 кВт. В этом случае степень регенерации цикла равняется 0,65 (см. рис. 4), термический КПД цикла — 65%, а электрический КПД — 55%.

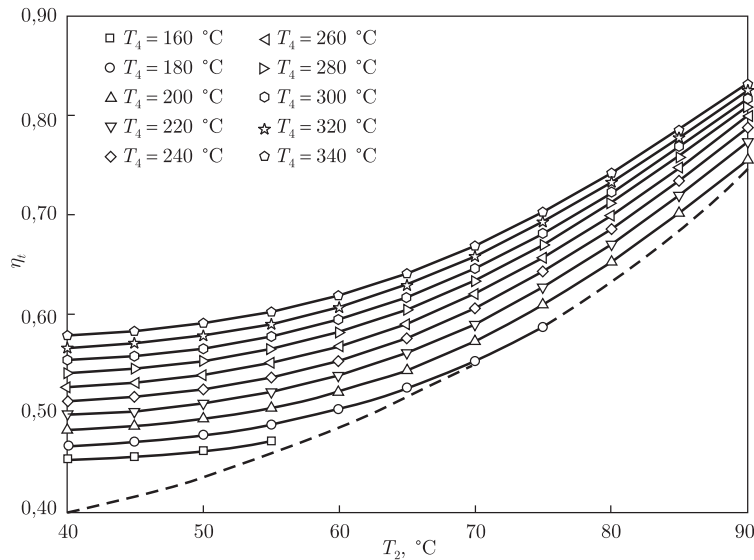


Рис. 4. Зависимость степени регенерации теплоты в аппарате М-цикла от температуры воздуха T_2 за солнечным нагревателем и температуры рабочего тела перед турбиной

С ростом температуры рабочего тела перед турбиной до 300 °C термический КПД цикла возрастает до 72, а электрический — до 66%, что обеспечивается увеличением степени сжатия воздуха (степени расширения рабочего тела). Вследствие этого тепловая мощность аппарата М-цикла уменьшается до 40 кВт. Тепловая мощность камеры сгорания при этом практически не изменяется (~13 кВт). Здесь проявляется еще одно важное свойство рассматриваемого цикла — возможность замены мало мощной камеры сгорания вторым солнечным нагревателем. Тогда подвод теплоты в цикле может осуществляться без использования химической энергии топлива.

Что касается политропного цикла, то при наличии потерь, соответствующих элементам современных газовых турбин, термический КПД цикла снижается на 7...10, а электрический — на 10...12%. За счет гидравлических потерь в политропном цикле увеличивается перепад давления в турбине и компрессоре; при этом потребляемая тепловая мощность аппарата Майсоценко незначительно возрастает, а степень регенерации цикла и потребляемая тепловая мощность камеры сгорания снижаются.

Таким образом, выполненные исследования показали принципиальную возможность создания газотурбинных установок с очень высокими значениями термического и электрического КПД, которые существенно превышают показатели всех современных установок, работающих по прямому и обратному циклу Брайтона. Разработка и создание таких установок может явиться “прорывным” технологическим направлением в газотурбостроении. Новый термодинамический цикл имеет высокие показатели для газотурбинных установок различной мощности, но, прежде всего, при создании газовых турбин малой мощности (2...10 кВт), КПД которых в прямом цикле Брайтона не превышает 8...12%.

Субатмосферная газотурбинная установка обратного цикла Брайтона может применяться для одновременной выработки электричества, теплоты и холода. Важным преимуществом такой схемы является возможность использования в конструкции турбины камеры сгорания атмосферного типа, что существенно снижает уровень окислов азота при сжигании топлива в воздухе высокой влажности и упрощает ее эксплуатацию.

Вследствие невысокой тепловой мощности камеры сгорания в микротурбинах мощностью 10 кВт и менее возможно применение второго солнечного нагревателя взамен камеры сгорания. Это открывает принципиальную возможность создания газотурбинных установок малой мощности без использования химической энергии топлива — только за счет использования солнечной (или вторичной) энергии, а также энергии окружающей среды в форме психрометрической разности температур.

Ключевым элементом рассматриваемого цикла является регенеративный аппарат М-цикла, обеспечивающий степень регенерации цикла на уровне 70...80% и более. Приемлемые с практической точки зрения значения тепловой мощности аппарата М-цикла определяются сочетанием электрического и термического КПД установки, минимальной температурой цикла, степенью расширения рабочего тела в турбине и степенью сжатия воздуха в компрессоре.

Идея и авторские права на схему газотурбинной установки, работающей по субатмосферному обратному циклу Брайтона с утилизацией теплоты по М-циклу, принадлежат PBCorporation (USA). Расчеты цикла выполнены по компьютерной программе PBCorporation (USA).

1. *Wilson D. G.* The design of high efficiency turbomachinery and gas turbine. – London: MIT Press Cambridge, Massachusetts, 1985. – 534 p.
2. *Tsujikawa Y. et al.* Proposal of atmospheric pressure turbine (APT) and high temperature fuel cell hybrid systems // JSME Internat. J. Ser. B. – 2004. – **47**, No 2. – P. 256–260.
3. *Vermes G., Beer J.* Ambient pressure gas turbine, U.S. Patent 6. – 298, 654 B1, Oct. 9, 2001.
4. *Maisotsenko V. et al.* Evaporative duplex counter-heat exchanger, U.S. Patent No 6. – 948, 558, B2, September 27, 2005.
5. *Khalatov A., Karp I., Isakov B.* Prospects of Maisotsenko cycle application in gas turbine industry of Ukraine // Internat. J. Energy Clean Environment. – 2011. – **12**, No 2–4. – P. 141–155.
6. *Gillan L., Maisotsenko V.* Maisotsenko open cycle used for gas turbine power generation / ASME/IGTI Turbo Expo 2003. – Atlanta, Georgia, June 16–19, 2003. – P. 10.
7. *Wickler K.* Life below the wet bulb: The Maisotsenko cycle. – Power, November-December 2003. – P. 1–3.

*Институт технической теплофизики
НАН Украины, Киев
PBCorporation, Los-Angeles, USA
Coolerado Corporation, Denver, USA*

Поступило в редакцию 25.09.2014

**Академік НАН України А. А. Халатов, С. Д. Северин, П. І. Бродецький,
В. С. Майсоценко**

Субатмосферний зворотний цикл Брайтона з регенерацією вихідної теплоти за циклом Майсоценка

Розглянуто новий термодинамічний цикл з високим ступенем регенерації, що використовує сонячну енергію і енергію навколишнього простору у формі психрометричної різниці температур. Особливістю циклу є високий коефіцієнт корисної дії, який значно перевищує КПД газотурбинних установок, що працюють за циклом Брайтона. Показано, що при малій потужності (до 10 кВт) установка може використовувати для виробництва електрики тільки психрометричну і сонячну енергію.

Academician of the NAS of Ukraine **A. A. Khalatov, S. D. Severin, P. I. Brodetsky, V. S. Maisotsenko**

Brayton's subatmospheric inverse cycle with regeneration of output heat by Maisotsenko's cycle

The novel thermodynamic cycle with a high regeneration rate using a solar energy and the environment energy in the form of a psychrometric temperature difference is considered. The primary cycle feature is the high thermal efficiency exceeding significantly the efficiency of gas turbines, based on the Brayton cycle. It is shown that, at the low turbine power (up to 10 kW), this unit can operate using only the psychrometric and solar energies for the electricity production.



УДК 539.182+518.5+517.986.69

Член-кореспондент НАН України В. А. Даниленко, Т. Б. Даневич,
С. І. Скуратівський

Еволюція хвильових полів у блокових релаксуючих середовищах

Досліджено континуальну модель блокових геосередовищ, яка враховує розриви швидкості та напружень між структурними елементами. Використовуючи методи редукованого рівняння збурень, побудовано $(1 + 2)$ амплітудне рівняння другого порядку типу Бюргерса. Знайдено точні кінжоподібні хвильові та автомодельні розв'язки амплітудного рівняння.

Природні геосередовища є ієрархічними системами структурних елементів [1], які, як правило, перебувають в істотно нерівноважних умовах. Рівень нерівноважності відповідає за міру прояву індивідуальних особливостей внутрішньої структури середовищ, спричинює значні відмінності між характеристиками сусідніх структурних елементів [2] та породжує просторово-часову кореляцію між різними частинами континууму [3, 4]. Опис таких явищ вимагає перегляду та доповнення класичних моделей суцільних середовищ.

Один із способів врахування структури геосередовища та опису фізичних полів у його структурних елементах ґрунтується на уявленні про середовище як про дискретну систему скінченної кількості деформівних комірок-блоків. Окремий k -й блок характеризується радіусом-вектором центра мас \mathbf{r}_k (масою m_k) тензором моментів інерції J^k , а також тензором напружень σ^k і швидкістю \mathbf{u}_k , які можуть зазнавати розриви на межі двох блоків [2–5]. У результаті отримуємо сукупність співвідношень, що виражають закони збереження маси, імпульсу, моменту імпульсу та рівнянь стану для кожного блока. Вивчення такої моделі, навіть числовими методами, є занадто складним. Тому в публікаціях [2, 5] було розроблено процедуру переходу від системи рівнянь для k блоків до наближеної континуальної гідродинамічної моделі блокового середовища. Одновимірну модель такого блокового середовища було розглянуто в статті [6], де, зокрема, досліджувалась структура хвильових розв'язків. Однак вивчення явищ, пов'язаних із обертанням структурних елементів, здійснити не вдається в рамках одновимірних моделей, а вимагає залучення принаймні двовимірних моделей, що є предметом нашого дослідження.

© В. А. Даниленко, Т. Б. Даневич, С. І. Скуратівський, 2015

Таким чином, у даному повідомленні вивчаються хвильові розв'язки релаксуючого блокового середовища, двовимірна модель якого у довгохвильовому наближенні має такий вигляд:

$$\begin{aligned}
\rho_t + \rho(1 + 3\beta) \operatorname{div} \mathbf{u} + (\mathbf{u}\nabla)\rho &= 0, \\
v_t + (1 + \beta)vv_x + \beta v \operatorname{div} \mathbf{u} + (1 + \beta)wv_y - A\mu w + \rho^{-1}p_x &= 0, \\
w_t + (1 + \beta)vw_x + \beta w \operatorname{div} \mathbf{u} + (1 + \beta)ww_y + A\mu w + \rho^{-1}p_y &= 0, \\
\rho^{-2}\tau_{TP}^{-1}\rho_t + \omega_0^2\rho_0^{(1-\Gamma_{V_0})}\rho^{\Gamma_{V_0}} - \omega_0^2\rho_0 &= b(p - p_0) + b\tau_{TV}p_t, \\
\omega_0^2 = \frac{bc_{S_0}^2\alpha_0T_0}{\gamma_0}, \quad b = \frac{v_0\chi_{T_\infty}}{\tau_{TV}\tau_{TP}}, \quad \tau_{TP} = \tau_{TV}\left(\frac{\chi_{T_0}}{\chi_{T_\infty}}\right) &= \tau_{PV}\left(\frac{\alpha_0}{\alpha_\infty}\right),
\end{aligned} \tag{1}$$

де ρ — густина; $\mathbf{u} = (v, w)$ — вектор швидкості; p — тиск; β — параметр, пропорційний відношенню розмірів сусідніх елементів; μ — параметр, пов'язаний з коефіцієнтом зчеплення блоків; величина $A = w_x - v_y$ є z -компонентою вектора $\operatorname{rot} \mathbf{u}$; τ_{TP} , τ_{TV} — часи релаксації; Γ_{V_0} — коефіцієнт Грюнаїзена; c_{S_0} — рівноважна адіабатична швидкість звуку; α_0 , α_∞ — коефіцієнти теплового розширення (рівноважний і заморожений); T_0 — температура; γ_0 — показник політропи; χ_{T_0} , χ_{T_∞} — ізотермічні коефіцієнти стиснення.

Модель (1) у лагранжевих координатах X, Y відносно змінних $v = \rho^{-1}$, p, V, W запишемо таким чином:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial v}{\partial t} - (1 + 3\beta)v_0\left(\frac{\partial V}{\partial X} + \frac{\partial W}{\partial Y}\right) &= 0, \\
v\frac{\partial V}{\partial t} + 2\beta v_0V\frac{\partial V}{\partial X} + \beta v_0V\frac{\partial W}{\partial Y} + \beta v_0W\frac{\partial V}{\partial Y} - \mu v_0W\left(\frac{\partial W}{\partial X} - \frac{\partial V}{\partial Y}\right) + v_0v\frac{\partial p}{\partial X} &= 0, \\
v\frac{\partial W}{\partial t} + 2\beta v_0W\frac{\partial W}{\partial Y} + \beta v_0V\frac{\partial W}{\partial X} + \beta v_0W\frac{\partial V}{\partial X} + \mu v_0W\left(\frac{\partial W}{\partial X} - \frac{\partial V}{\partial Y}\right) + v_0v\frac{\partial p}{\partial Y} &= 0, \\
-\frac{1}{\tau_{TP}}\frac{\partial v}{\partial t} + \omega_0^2v_0^{(\Gamma_{V_0}-1)}v^{-\Gamma_{V_0}} - \omega_0^2v_0^{-1} &= b(p - p_0) + b\tau_{TV}\frac{\partial p}{\partial t}.
\end{aligned} \tag{2}$$

Виділимо із системи (2) еволюційне рівняння, що описує довгу хвилю, яка біжить та повільно змінюється, використовуючи метод редуکتивної теорії збурень [7, 8], згідно якого всі залежні змінні можна шукати у вигляді розкладів за малим параметром:

$$\begin{aligned}
v &= v_0 + \varepsilon v_1 + \varepsilon^2 v_2, \quad p = p_0 + \varepsilon p_1 + \varepsilon^2 p_2, \\
V &= \varepsilon V_1 + \varepsilon^2 V_2, \quad W = \varepsilon W_1 + \varepsilon^2 W_2,
\end{aligned} \tag{3}$$

де ε — малий параметр, тоді як масштабне перетворення для незалежних змінних запишемо так:

$$\xi = \varepsilon^\delta(X - c_\xi t), \quad \zeta = \varepsilon^\delta(Y - c_\zeta t), \quad \theta = a\varepsilon^{(\delta+1)}t \tag{4}$$

(тут параметри c_ξ , c_ζ (компоненти швидкості поширення малого збурення в середовищі) та a визначаються під час досліджень).

Підстановки виразів (3) й (4) у систему (2) дають змогу в першому порядку малості в методі редуکتивної теорії збурень отримати співвідношення для збурених величин:

$$v_1 = -\frac{(1+3\beta)v_0}{c_\xi}V_1, \quad W_1 = \frac{c_\zeta}{c_\xi}V_1, \quad p_1 = \frac{c^2}{c_\xi v_0}V_1,$$

$$c^2 = c_\xi^2 + c_\zeta^2 = (1+3\beta)c_{S_0}^2 \frac{(\gamma_0 - 1)}{\gamma_0},$$

а також визначити швидкості:

$$c_\xi = c_{S_0} \sqrt{\frac{\gamma_0 - 1}{\gamma_0}}, \quad c_\zeta = \sqrt{3\beta}c_\xi;$$

у другому порядку, — використовуючи попередні співвідношення, отримуємо рівняння еволюції для збуреної масової швидкості V_1 :

$$2a \frac{\partial V_1}{\partial \theta} + [(\Gamma_{V_0} + 1)(1 + 3\beta) + 2\beta]V_1 \left[\frac{\partial V_1}{\partial \xi} + \sqrt{3\beta} \frac{\partial V_1}{\partial \zeta} \right] +$$

$$+ \frac{\varepsilon^{\delta-1}}{b(1+3\beta)\tau_{TP}} (b\tau_{TV}\tau_{TP}c^2 - (1+3\beta)v_0^2) \left(\frac{\partial^2 V_1}{\partial \xi^2} + 2\sqrt{3\beta} \frac{\partial^2 V_1}{\partial \xi \partial \zeta} + 3\beta \frac{\partial^2 V_1}{\partial \zeta^2} \right) +$$

$$+ \frac{(3\beta - \sqrt{3\beta})}{(1+3\beta)} \mu V_1 \left(\sqrt{3\beta} \frac{\partial V_1}{\partial \xi} - \frac{\partial V_1}{\partial \zeta} \right) = 0.$$

Якщо прийняти, що

$$a \equiv \frac{[(\Gamma_{V_0} + 1)(1 + 3\beta) + 2\beta]}{2},$$

то остаточно рівняння еволюції для V_1 набудатиме вигляду

$$\frac{\partial V_1}{\partial \theta} + V_1 \left[\frac{\partial V_1}{\partial \xi} + \sqrt{3\beta} \frac{\partial V_1}{\partial \zeta} \right] + \bar{\mu} V_1 \left(\sqrt{3\beta} \frac{\partial V_1}{\partial \xi} - \frac{\partial V_1}{\partial \zeta} \right) +$$

$$+ \bar{\alpha} \left(\frac{\partial^2 V_1}{\partial \xi^2} + 2\sqrt{3\beta} \frac{\partial^2 V_1}{\partial \xi \partial \zeta} + 3\beta \frac{\partial^2 V_1}{\partial \zeta^2} \right) = 0, \quad (5)$$

де

$$\bar{\alpha} \equiv \frac{\varepsilon^{\delta-1}}{2ab(1+3\beta)\tau_{TP}} (b\tau_{TV}\tau_{TP}c^2 - (1+3\beta)v_0^2), \quad \bar{\mu} \equiv \frac{(3\beta - \sqrt{3\beta})}{2a(1+3\beta)} \mu.$$

Зазначимо також, що при $\beta \rightarrow 0$, тобто коли блочністю середовища можна знехтувати, рівняння (5) переходить у рівняння еволюції:

$$\frac{\partial V_1}{\partial \theta} + V_1 \frac{\partial V_1}{\partial \xi} + \bar{\alpha} \frac{\partial^2 V_1}{\partial \xi^2} = 0 \quad (6)$$

(тут $\bar{\alpha} \equiv (\varepsilon^{\delta-1}/(2ab\tau_{TP}))(b\tau_{TV}\tau_{TP}c^2 - v_0^2)$; $a = (\Gamma_{V_0} + 1)/2$), що раніше було отримане [8] для суцільного одновимірного середовища та відоме як рівняння Бюргерса. Ця обставина дозволяє розглядати рівняння (5) як певне двовимірне узагальнення рівняння Бюргерса (6).

Розглянемо точні розв'язки еволюційного рівняння (5): спочатку шляхом лінійної заміни просторових змінних

$$s = \zeta - \sqrt{3\beta}\xi, \quad h = \xi$$

зведемо рівняння (5) до спрощеного вигляду

$$V_{1\theta} + V_1 V_{1h} + \bar{\mu} V_1 (\sqrt{3\beta} V_{1h} - (3\beta + 1) V_{1s}) + \bar{\alpha} V_{1hh} = 0. \quad (7)$$

Виконаємо масштабне перетворення

$$V_1 = \frac{\sqrt{\bar{\alpha}}}{1 + \bar{\mu}\sqrt{3\beta}} Y, \quad h = \sqrt{\bar{\alpha}h}, \quad s = \lambda\sqrt{\bar{\alpha}s}, \quad \lambda = \bar{\mu} \frac{1 + 3\beta}{1 + \bar{\mu}\sqrt{3\beta}},$$

тоді, опускаючи риси над змінними, рівняння (7) можна записати так:

$$Y_\theta + Y(Y_h - rY_s) + nY_{hh} = 0, \quad (8)$$

де $r = \text{sign } \lambda$; $n = \text{sign } \bar{\alpha}$.

Для рівняння (8) легко вказати інваріантні частинні розв'язки, а саме: хвильовий

$$Y = Y(\omega), \quad \omega = Rs + h - D\theta, \quad R, D = \text{const}, \quad (9)$$

та автомобільний

$$Y = \frac{\Phi(\omega)}{s}, \quad \omega = \frac{h}{s}. \quad (10)$$

Розглянемо хвильові розв'язки. Підставляючи вираз (9) у рівняння (8), отримаємо таке:

$$Y = \frac{Y_0 + (2D + Y_0(rR - 1)) \exp q\omega}{1 + (1 - rR) \exp q\omega},$$

де $q = (D + Y_0(rR - 1))/n$. При $rR < 1$ розв'язок є гетероклінічною траєкторією, яка з'єднує два стаціонарні стани: Y_0 й $(2D + Y_0(rR - 1))/(1 - rR)$. Легко перевірити, що параметр n визначає монотонність профілю хвилі.

Очевидно, що при $R \rightarrow 1$ розв'язок вироджується в експоненційну функцію. Звідси, зокрема, бачимо, що параметр R впливає на висоту хвилі. Також зазначимо, що при $D = 0$ розв'язок (9) вироджується у стаціонарний розв'язок: $Y = Y(s, h)$.

Розглянемо автомобільні розв'язки. Підставляючи вираз (10) у рівняння (8) при $r = n = 1$, отримаємо неавтономне диференціальне рівняння:

$$\Phi'' = -p\Phi\Phi' - \Phi^2, \quad (11)$$

де $(\cdot)' = d(\cdot)/dp$, $p = 1 + \omega$. Загальний розв'язок рівняння (11) наведений у довіднику [9] (номер рівняння 2.6.3.17, с. 319). З огляду на складний аналітичний вираз параметричного розв'язку, можна також навести частинні розв'язки простішого вигляду: $\Phi = 6p^{-2}$ та $\Phi = \sum_{i=0}^{\infty} a_i p^i$, де коефіцієнти a_i задовольняють рекурентне співвідношення

$$\sum_{r+k=i} a_r a_k (k+1) + a_{i+1} (i+2)(i+1) = 0,$$

$a_0 = \Phi(0)$, $a_1 = \Phi'(0)$ є довільними і визначають початкові умови в задачі Коші для рівняння (11).

Таким чином, згідно з результатами застосування редуктивної теорії збурень, довгохвильовий розв'язок моделі блокового середовища в першому наближенні задовольняє нелінійне амплітудне рівняння другого порядку, що належить до рівнянь типу Бюргерса. Серед точних розв'язків амплітудного рівняння знайдено хвильові розв'язки у вигляді хвиль перемикавання та автомодельні. З аналізу хвильових розв'язків випливає, що врахування в моделі геосередовища його дискретності (параметр β) та обертальної динаміки (параметр μ) структурних елементів дозволяє не тільки уточнити характеристики профілю хвилі, а й передбачати зміну типу хвильового режиму, наприклад з хвилі стиску на хвилю розрідження.

1. Садовский М. А. Автомодельность геодинамических процессов // Вест. АН СССР. – 1986. – № 8. – С. 3–11.
2. Вахненко В. А., Даниленко В. А., Кулич В. В. Элементы теории самоорганизации и нелинейных волновых процессов в природных средах со структурой. – Київ, 1991. – 44 с. – (Препр. / НАН України. Ин-т геофизики им. С. И. Субботина).
3. Danylenko V. A., Danevych T. B., Makarenko O. S., Skurativskyi S. I., Vladimirov V. A. Self-organization in nonlocal non-equilibrium media. – Kyiv: Subbotin Inst. of Geophysics of the NAS of Ukraine, 2011. – 333 p.
4. Филиппов Б. В., Хантулева Т. А. Граничные задачи нелокальной гидродинамики. – Ленинград: Изд-во Ленингр. ун-та, 1984. – 86 с.
5. Даниленко В. А. До теорії руху блочно-ієрархічних геофізичних середовищ // Доп. АН України, 1992. – № 2. – С. 86–89.
6. Даниленко В. А. Скуратівський С. І. Хвильові розв'язки нелокальної моделі блокового середовища // Доп. НАН України. – 2011. – № 9. – С. 90–97.
7. Додд Р., Эйлбек Дж., Гиббон Дж. и др. Солитоны и нелинейные волновые уравнения / Пер. с англ. – Москва: Мир, 1988. – 694 с.
8. Даниленко В. А., Даневич Т. Б. Точні аналітичні розв'язки нелінійних рівнянь динаміки релаксуючих середовищ з просторовою та часовою нелокальністю // Доп. НАН України. – 2004. – № 3. – С. 110–114.
9. Зайцев В. Ф., Полянин А. Д. Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям. – Москва: Физматлит, 2001. – 576 с.

*Відділення геодинаміки вибуху Інституту геофізики
ім. С. І. Субботіна НАН України, Київ*

Надійшло до редакції 18.07.2014

Член-корреспондент НАН України **В. А. Даниленко, Т. Б. Даневич,
С. И. Скуратовский**

Эволюция волновых полей в блоковых релаксирующих средах

Исследована континуальная модель блоковых сред, которая учитывает разрывы скорости и напряжений между структурными элементами. Используя методы редуктивной теории возмущений, построено $(1+2)$ амплитудное уравнение второго порядка типа Бюргерса. Найдены точные кинкоподобные волновые и автомодельные решения амплитудного уравнения.

Corresponding Member of the NAS of Ukraine **V. A. Danylenko, T. B. Danevych,
S. I. Skurativskyi**

Evolution of wave fields in block relaxing media

A continual model for block media is studied. It takes the discontinuities of velocities and stresses between structural elements of media into account. Using the methods of the reductive theory of perturbations, the $(1+2)$ second order amplitude equation of the Burgers type is constructed. Kink-like wave and self-similar solutions of the amplitude equation are derived.

Л. А. Ковальчук

Последовательный статистический анализ экстремальных аномалий температуры воздуха

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины В. И. Осадчим)

Осуществлен последовательный статистический анализ ежедневных аномалий температуры воздуха с 1900 по 2013 гг. в Киеве. Посредством критерия Вальда установлено, что положительные экстремальные аномалии температуры воздуха в течение прошедшего века были статистически значительно выше $5,00^\circ\text{C}$ и ниже $6,67^\circ\text{C}$, а отрицательные экстремальные аномалии ниже $-5,00^\circ\text{C}$ и выше $-9,50^\circ\text{C}$. Отмечено увеличение частоты положительных экстремальных аномалий и уменьшение частоты отрицательных аномалий температуры воздуха за последние два десятилетия.

Состояние проблемы. Доминирующие суждения о современном состоянии климата и его колебаниях основаны преимущественно на анализе линейных и гармонических трендов температуры воздуха, хотя общеизвестно, что статистическая значимость тренда существенно зависит от крайних значений анализируемого периода и может резко изменяться по мере поступления новых измерений температуры. В то же время были предложены методы последовательного статистического анализа, позволяющие осуществлять объективную проверку альтернативных гипотез с учетом поступающих данных [1–3].

Цель работы — посредством “последовательного критерия отношения вероятностей” Вальда проверить с заданной достоверностью гипотезу об увеличении частоты экстремальных температур воздуха за последние десятилетия.

Материал и методика. В основу исследования положены ежедневные значения температуры воздуха в Киеве с 1900 по 2013 гг., полученные Гидрометеорологической службой Украины по результатам стандартных наблюдений, которые были очищены от детерминированной составляющей — годового хода. Из ежедневных значений температуры воздуха вычитались среднегодовые значения температуры соответствующего дня, т. е. значения медианы.

Суть критерия Вальда сводится к следующему: выбирая одно за другим m значений x_1, x_2, \dots, x_m из совокупности $f(x, \theta)$, на любом этапе отношение вероятностей данной выборки для гипотез H_0 ($\theta = \theta_0$) и H_1 ($\theta = \theta_1$) будет равно [3]:

$$L_m = \frac{\prod_{i=1}^m f(x_i, \theta_1)}{\prod_{i=1}^m f(x_i, \theta_0)}, \quad (1)$$

что действительно для любых распределений. В этой связи, задача была сведена к различению двух гипотез H_0 и H_1 , относящихся к вековому ряду аномалий температуры воздуха ΔT , которые принимали значения ΔT_0 и ΔT_1 . Выборочное пространство аномалий температуры делилось на три взаимно непересекающиеся области: а) область вероятностей

успеха ω_0 , при попадании в которую выборочного значения ΔT мы принимали гипотезу H_0 и отвергали H_1 ; б) область вероятностей успеха ω_1 , при попадании в которую выборочного значения ΔT принимали гипотезу H_1 и отвергали H_0 ; в) оставшаяся часть выборочного пространства ω_c , при попадании в которое значения ΔT продолжали выбор. Вероятности успеха ω_0, ω_1 определены соответственно значениям вероятностей попадания ΔT в диапазон аномалий температур выше нормы (ВН) или в диапазон температур значительно выше нормы (ЗВН). Статистика Вальда вычислялась, согласно выражению [3]:

$$\log \frac{\beta}{1-\alpha} \leq (n-k) \log \frac{1-\omega_1}{1-\omega_0} + k \log \frac{\omega_1}{\omega_0} \leq \log \frac{1-\beta}{\alpha}, \quad (2)$$

где n — число испытаний; k — число “успехов”; α — вероятность ошибки первого рода; β — вероятность ошибки второго рода.

Вероятности попадания $\Delta T(\omega_0, \omega_1)$ в диапазон ВН или ЗВН определены на основе функции распределения вероятностей (интеграла вероятностей) ежедневных аномалий температуры воздуха с 1900 по 2013 гг. Закон статистического распределения ежедневных аномалий температуры идентифицирован при помощи модели экспоненциального распределения [4], модифицированного для асимметричного случая:

$$p(x) = \frac{\nu}{2\lambda\sigma\Gamma(1/\nu)} \exp\left(-\left|\frac{x-m}{\lambda\sigma}\right|^\nu\right), \quad (3)$$

где $\lambda = \sqrt{\Gamma(1/\nu)/\Gamma(3/\nu)}$; $\Gamma(z)$ — гамма-функция; $\mu = 0$ — центр распределения; $\sigma = (\sigma_{\Delta T < 0}, \sigma_{\Delta T > 0})$ — стандартные отклонения, $\nu = (\nu_{\Delta T < 0}, \nu_{\Delta T > 0})$ — некоторые характеристики распределения, которые однозначно определяют параметр формы экспоненциальных распределений — эксцесс $\varepsilon = (\varepsilon_{\Delta T < 0}, \varepsilon_{\Delta T > 0})$:

$$\varepsilon = \frac{\Gamma(1/\nu)\Gamma(5/\nu)}{(\Gamma(3/\nu))^2}. \quad (4)$$

Выбор значений вероятности ошибки первого рода α и вероятности ошибки второго рода β был предопределен двумя правилами: первое — $\alpha + \beta < 1$; второе — изучаемая проблема связана со значительными материальными ущербами. Согласно рекомендациям, нами приняты: $\alpha = 0,01$, $\beta = 0,05$.

Процедуре различения были подвергнуты три пары гипотез: первая — $H_0: 3,98 \text{ }^\circ\text{C} < \Delta T \leq 5,00 \text{ }^\circ\text{C}$, $H_1: \Delta T > 5,00 \text{ }^\circ\text{C}$; вторая — $H_0: 3,98 \text{ }^\circ\text{C} < \Delta T \leq 6,00 \text{ }^\circ\text{C}$, $H_1: \Delta T > 6,00 \text{ }^\circ\text{C}$; третья — $H_0: 3,98 \text{ }^\circ\text{C} < \Delta T \leq 6,67 \text{ }^\circ\text{C}$, $H_1: \Delta T > 6,67 \text{ }^\circ\text{C}$. После решения выражения (2) с учетом значений $\alpha = 0,01$, $\beta = 0,05$ и ω_0, ω_1 (табл. 1) для различения каждой пары гипотез расчетные формулы статистик Вальда приобрели вид соответственно:

$$63 \leq 15k - n \leq 96; \quad 92 \leq 14k - n \leq 141; \quad 42 \leq 15k - n \leq 65.$$

Аналогичное исследование было выполнено для отрицательных аномалий температур, но вероятности успеха ω_0, ω_1 определены соответственно значениям вероятностей попадания ΔT в диапазон аномалий температур ниже нормы или в диапазон аномалий температур значительно ниже нормы. Процедуре различения были подвергнуты также три пары гипотез: первая — $H_0: -4,00 \text{ }^\circ\text{C} > \Delta T \geq -5,00 \text{ }^\circ\text{C}$, $H_1: \Delta T < -5,00 \text{ }^\circ\text{C}$; вторая — $H_0: -4,75 \text{ }^\circ\text{C} > \Delta T \geq -7,00 \text{ }^\circ\text{C}$, $H_1: \Delta T < -7,00 \text{ }^\circ\text{C}$; третья — $H_0: -4,75 \text{ }^\circ\text{C} > \Delta T \geq -9,50 \text{ }^\circ\text{C}$,

$H_1: \Delta T < -9,50$ °C. Иные по длине интервалы отрицательных аномалий температуры проверяемых пар гипотез, чем положительных аномалий ΔT , обусловлены асимметрией распределения аномалий температуры. Для различения каждой пары гипотез расчетные формулы статистик Вальда имели вид соответственно:

$$26 \leq 10k - n \leq 41; \quad 457 \leq 13k - n \leq 698; \quad 27 \leq 13k - n \leq 41.$$

Обсуждение результатов исследований. Сравнивая вероятности успехов ω_0, ω_1 каждой из проверенных пар гипотез (см. табл. 1), становится очевидным, что по мере уменьшения разницы между ω_0, ω_1 возрастает количество необходимых испытаний для различения гипотез H_0 и H_1 . Если для принятия гипотезы $H_0: 3,98$ °C $< \Delta T \leq 5,00$ °C было достаточно, чтобы ΔT не превысило 5,00 °C в первых последовательных 63 испытаниях, а для отклонения H_0 и принятия $H_1: \Delta T > 5,00$ °C требовалось, чтобы статистика Вальда была больше 96; то для принятия гипотезы $H_0: -4,75$ °C $> \Delta T \geq -7,00$ °C уже было необходимо 457 испытаний, а отклонения H_0 и принятия $H_1: \Delta T < -7,00$ °C требовалось 698 испытаний.

Процедура последовательного различения гипотез $H_0: 3,98$ °C $< \Delta T \leq 5,00$ °C и $H_1: \Delta T > 5,00$ °C, начатая с ноября 1900 г. обнаружила, что аномалии температуры статистически значительно превышали 5,00 °C до 31 октября 1916 г., в связи с чем для периода 1.11.1900–31.10.1916 гг. была принята гипотеза $H_1: \Delta T > 5,00$ °C (табл. 2). По мере включения в расчет последующих значений аномалий температуры до 31.10.2013 г. было обнаружено, что гипотеза $H_1: \Delta T > 5,00$ °C также должна быть принята. Рост значений статистики Вальда до 23 240 за период 1900–2013 гг. свидетельствует только о том, что с достоверностью 95% мы можем утверждать о верности гипотезы $H_1: \Delta T > 5,00$ °C (кривая 1 на рис. 1, а).

Последовательное различение гипотез $H_0: 3,98$ °C $< \Delta T \leq 6,00$ °C, $H_1: \Delta T > 6,00$ °C приводит к выводу о верности гипотезы $H_0: 3,98$ °C $< \Delta T \leq 6,00$ °C для периода 1900–2013 гг. (см. кривую 2 на рис. 1, а). Различение гипотез $H_0: 3,98$ °C $< \Delta T \leq 6,67$ °C, $H_1: \Delta T > 6,67$ °C, когда значения статистик Вальда с 1900 г. по 2013 г. были меньше критического значения, позволили принять гипотезу $H_0: 3,98$ °C $< \Delta T \leq 6,67$ °C с достоверностью 99% (см. кривую 3 на рис. 1, а).

Таблица 1

Гипотеза	Вероятности успеха: ω_0/ω_1	Число испытаний		Статистика Вальда
		H_0	H_1	
$H_0: 3,98$ °C $< \Delta T \leq 5,00$ °C	0,049	<63		$15k - n$
$H_1: \Delta T > 5,00$ °C	0,093		>96	
$H_0: 3,98$ °C $< \Delta T \leq 6,00$ °C	0,086	<92		$14k - n$
$H_1: \Delta T > 6,00$ °C	0,056		>141	
$H_0: 3,98$ °C $< \Delta T \leq 6,67$ °C	0,104	<42		$15k - n$
$H_1: \Delta T > 6,67$ °C	0,039		>65	
$H_0: -4,00$ °C $> \Delta T \geq -5,00$ °C	0,050	<26		$10k - n$
$H_1: \Delta T < -5,00$ °C	0,150		>41	
$H_0: -4,75$ °C $> \Delta T \geq -7,00$ °C	0,083	<457		$13k - n$
$H_1: \Delta T < -7,00$ °C	0,077		>698	
$H_0: -4,75$ °C $> \Delta T \geq -9,50$ °C	0,130	<27		$13k - n$
$H_1: \Delta T < -9,50$ °C	0,030		>41	

Таблиця 2

Период	Количество		Статистика Вальда			Гипотеза	
	испытаний n (кол-во дней от 1.11.1900 г.)	успехов k	число испытаний для принятия H_0	$15k - n$	число испытаний для принятия H_1	$H_0: 3,98 \leq \Delta T \leq \leq 5,00 \text{ }^\circ\text{C}$	$H_1: \Delta T > 5,00 \text{ }^\circ\text{C}$
1.11.1900							
31.10.1901	365	32	<63	115	>96		Принимается
31.10.1902	730	62	<63	200	>96		То же
31.10.1903	1095	117	<63	660	>96		"
31.10.1904	1460	139	<63	625	>96		"
31.10.1905	1825	168	<63	695	>96		"
31.10.1906	2190	201	<63	825	>96		"
31.10.1907	2555	224	<63	805	>96		"
31.10.1908	2920	239	<63	665	>96		"
31.10.1909	3285	271	<63	780	>96		"
31.10.1910	3650	313	<63	1045	>96		"
31.10.1911	4015	338	<63	1055	>96		"
31.10.1912	4380	352	<63	900	>96		"
31.10.1913	4745	385	<63	1030	>96		"
31.10.1914	5110	420	<63	1190	>96		"
31.10.1915	5475	446	<63	1215	>96		"
31.10.1916	5840	471	<63	1225	>96		"

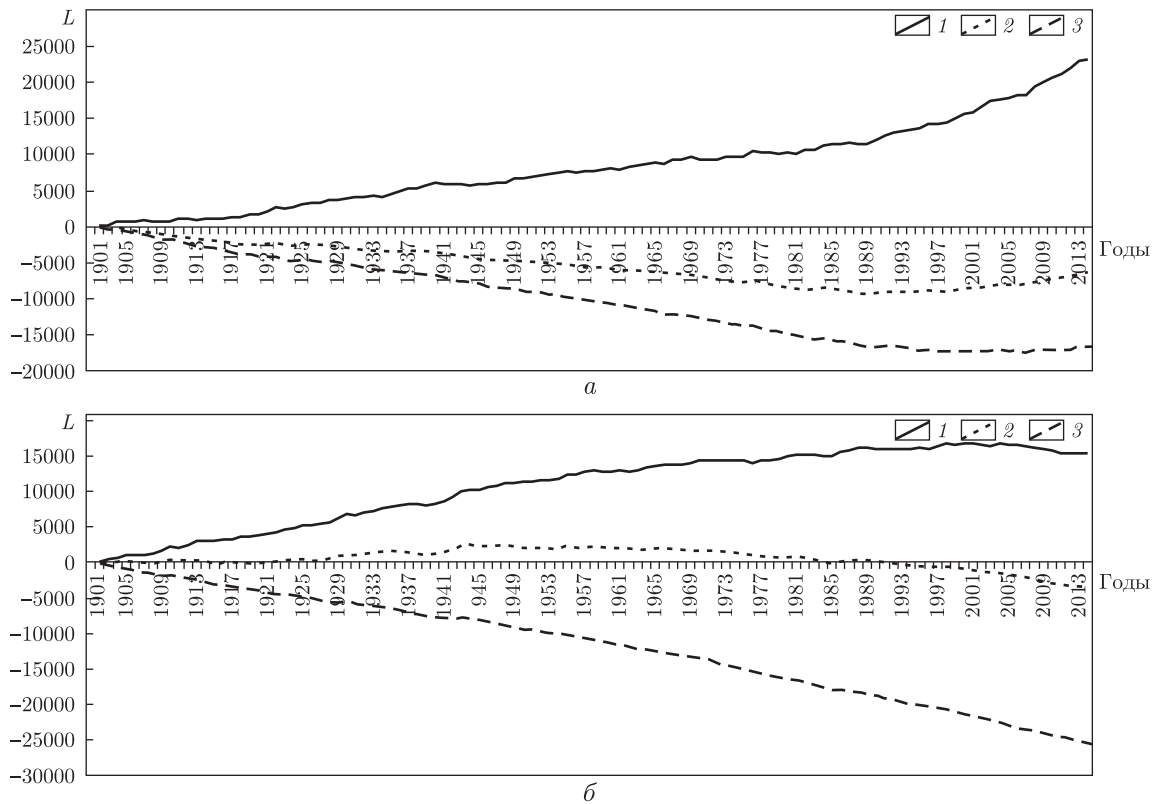


Рис. 1. Статистика Вальда (L) для гипотез: a — $H_1: \Delta T > 5,00$ °C (1); $H_0: 3,98$ °C < $\Delta T \leq 6,00$ °C (2); $H_0: 3,98$ °C < $\Delta T \leq 6,67$ °C (3); b — $H_1: \Delta T < -5,00$ °C (1); $H_0: -4,75$ °C > $\Delta T \geq -7,00$ °C (2); $H_0: -4,75$ °C > $\Delta T \geq -9,50$ °C (3)

В результате последовательного различения гипотез $H_0: -4,00$ °C > $\Delta T \geq -5,00$ °C и $H_1: \Delta T < -5,00$ °C была принята $H_1: \Delta T < -5,00$ °C, т.е. в течение века отрицательные аномалии температуры воздуха статистически значительно были ниже $-5,00$ °C (см. кривую 1 на рис. 1, б). После различения $H_0: -4,75$ °C > $\Delta T \geq -7,00$ °C и $H_1: \Delta T < -7,00$ °C для периода 1928–1981 гг. была принята гипотеза $H_1: \Delta T < -7,00$ °C, как свидетельство статистически значимого преобладания аномалий температуры воздуха менее $-7,00$ °C (см. кривую 2 на рис. 1, б). Из двух гипотез $H_0: -4,75$ °C > $\Delta T \geq -9,50$ °C, $H_1: \Delta T < -9,50$ °C была принята $H_0: -4,75$ °C > $\Delta T \geq -9,50$ °C (см. кривую 3 на рис. 1, б), что позволяет утверждать с достоверностью 99% об отсутствии статистически значимых различий в частотах аномалий температуры воздуха за вековой период, когда они оказывались ниже ($-9,50$ °C).

На основании изложенного выше можно сделать вывод, что положительные экстремальные аномалии температуры воздуха в течение прошедшего века были выше $5,00$ °C и ниже $6,67$ °C, а отрицательные экстремальные аномалии ниже ($-5,00$ °C) и выше ($-9,50$ °C). За последние два десятилетия отмечено увеличение частоты положительных экстремальных аномалий и уменьшение частоты отрицательных аномалий температуры воздуха.

1. Липцер Р. Ш., Ширяев А. Н. Статистика случайных процессов. – Москва: Наука, 1974. – 696 с.
2. Ширяев А. Н. Статистический последовательный анализ. – Москва: Наука, 1976. – 271 с.

3. Кендалл М., Стюарт А. Статистические выводы и связи. – Москва: Наука, 1973. – 899 с.
4. Булашев С. В. Статистика для трейдеров. – Москва: Компания Спутник+, 2003. – 245 с.

Український гідрометеорологічний інститут
ГСЧС України і НАН України, Київ

Поступило в редакцію 10.07.2014

Л. А. Ковальчук

Послідовний статистичний аналіз екстремальних аномалій температури повітря

Виконано послідовний статистичний аналіз щоденних аномалій температури повітря з 1900 по 2013 рр. в Києві. Завдяки критерію Вальда встановлено, що позитивні екстремальні аномалії температури повітря впродовж минулого століття були статистично значно вищі $5,00\text{ }^{\circ}\text{C}$ та нижчі $6,67\text{ }^{\circ}\text{C}$, а негативні екстремальні аномалії – нижчі $-5,00\text{ }^{\circ}\text{C}$ та вищі $-9,50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Відзначено збільшення частоти позитивних екстремальних аномалій та зменшення частоти негативних аномалій температури повітря за останні два десятиліття.

L. A. Kovalchuk

Successive statistical analysis of extreme air temperature anomalies

The statistical analysis of daily air temperature anomalies in Kiev from 1900 to 2013 is consistently implemented. By the Wald test, it is revealed that the positive extreme temperature anomalies during the past century were statistically significantly higher than $5.00\text{ }^{\circ}\text{C}$ or below $6.67\text{ }^{\circ}\text{C}$ and negative below the extreme abnormalities $-5.00\text{ }^{\circ}\text{C}$ and above $-9.50\text{ }^{\circ}\text{C}$. The increase in the frequency of extreme positive anomalies and the decrease in the frequency of negative air temperature anomalies over the past two decades are found.

В. А. Присяжнюк

***Leiostyla* Love, 1852 — Mollusca, Pulmonata — новые ископаемые для неогена Сербии и Украины**

(Представлено академиком НАН Украины П. Ф. Гожиком)

Представители рода *Leiostyla* Love впервые встречены в сарматских отложениях Сербии (в известном местонахождении млекопитающих Врачевич) и в среднем сармате Украины (Вольно-Подолля, Летичевщина). Описаны виды: *Leiostyla krstichae* из Сербии и *Leiostyla ex gr. gottschicki* из Украины.

В неогене Европы известно лишь несколько видов рода *Leiostyla* Love, результаты изучения которых изложены в работе Дж. Манганелли и др. [1]. Это миоценовые *L. gottschicki* Wenz, описанные В. Венцем из сармата Штейнгейма [2] и Г. Шюттом из риссовых слоев Австрии [3] и *L. austriaca* Wenz [4] из паннона Австрии; и плиоценовые *L. priscilla* Paladilhe [1], *L. capellini* Sacco [1] и *L. cf. gottschicki* Wenz [1]. В последнее время J. Kóka [5] определил молодой экземпляр из сармата Венгрии как *L. gottschicki*. Этот вид встречен нами в низах нижнего сармата Польши [6]. На мой взгляд, все перечисленные виды, кроме *L. austriaca*, принадлежат одной группе — *L. gottschicki* Wenz.

Раковины указанного рода собраны в Центральной Сербии в озерных мергелях и глинах (аналог низов нижнего сармата) в известном местонахождении млекопитающих (Врачевич) и на Подолля (Украина, Летичевщина) в скважине у с. Чапля, также в озерных мергелях средней части среднего сармата. Материал пока хранится в Институте геологических наук НАН Украины в моей коллекции.

СЕМЕЙСТВО *ORCULIDAE* STEENBERG, 1925Род *Leiostyla* Love, 1852*Leiostyla* ex gr. *gottschicki* Wenz, 1921

Табл. I, фиг. 1–4; табл. II, фиг. 1–7

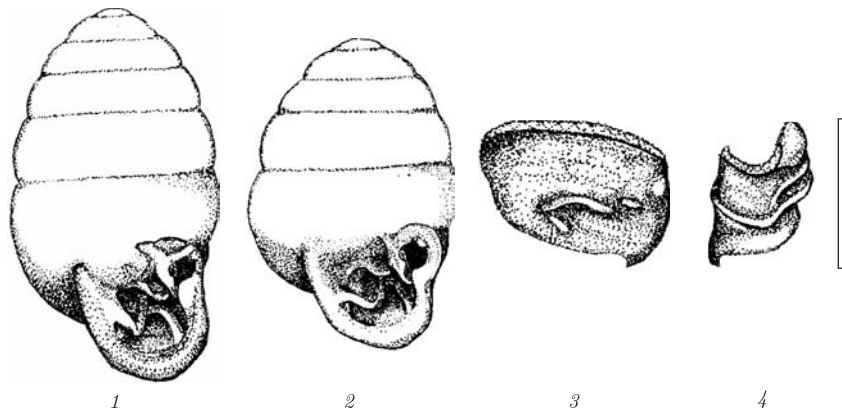
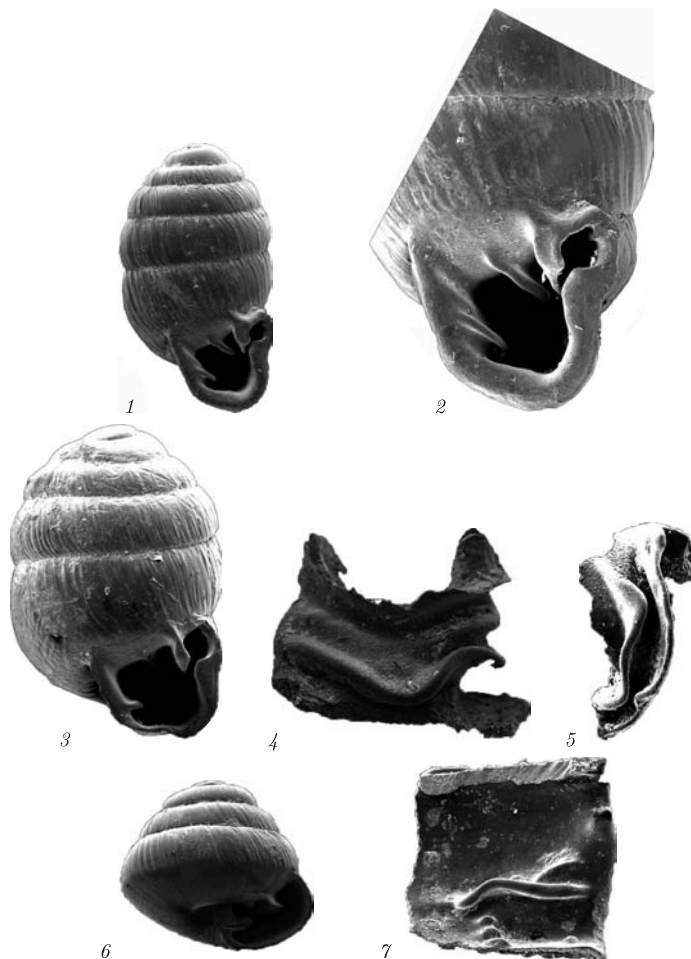


Таблица I.

Фиг. 1–4 — *Leiostyla* ex gr. *gottschicki* Wenz; средний сармат (с. Чапля) (1, 2); палатальные складки (3); колумелярные складки (4).

(Рисунки выполнены О. Анистратенко.)



Таблиця II.

Фиг. 1–7 — *Leiostylia* ex gr. *gottschicki* Wenz; средний сармат (с. Чапля) (1); устье (2); укороченный экземпляр (3); колумелярные складки (4); париетальные складки (5); молодой экземпляр (6); палатальные складки (7)

Материал. Более десяти взрослых экземпляров, а также молодые раковины и обломки из озерных отложений среднего сармата Подолии (скважина у с. Чапля).

Описание. Раковина яйцевидная, толстостенная, состоящая из 5,75–6,5 слабовыпуклых, блестящих и слаборебристых оборотов, разделенных достаточно глубоким швом. Тупые, невысокие и округлые ребрышки расположены неравномерно. Последний оборот почти гладкий, перед устьем слабо приподнят и имеет вмятину на внешней части колумелярной стенки устья и часто — на его основании. В последнем случае устье округло-четырёхугольное с выровненным основанием. Часто основание последнего оборота более округлое, как показано на рисунке В. Венца [2; p. 108, Abb.]. Края устья утолщены и отвернуты, связаны явственной париетальной пленкой. Пупок округлый, почти полностью открытый.

Зубной аппарат состоит из зубов двух типов [7]: погруженных и поверхностных. Ангуляр-париетальная пластинка (ангулярная, по Дж. Манганелли и др. [1]) длинная, продолжается в глубину последнего оборота почти на его половину. Ангулярная и париетальная ветви полностью сливаются. Ангулярная ветвь начинается у верхнего окончания палаталь-

ного края устья, полностью с ним сливаясь и образуя угол несколько меньше 90°. Сначала она направлена влево вдоль париетального края устья и, достигая париетальной ветви, изгибается книзу, полностью сливаясь с ней.

Внутреннее окончание ангулярной ветви образует небольшой выступ, слегка отогнутый к палатальному краю. Париетальная ветвь отвесная, равновысокая. Инфрапариетальная пластинка (париетальная, по Дж. Манганелли и др. [1], или субпариетальная, по А. Шилейко [7]) расположена глубже, почти посередине устья. Она наиболее высокая в своей средней части и в различной степени отклонена вправо к палатальному краю устья.

Колумелярная пластинка (нижняя или главная) находится посередине и достигает своим внешним окончанием края устья. Выше ее, глубоко внутри устья (практически на столбике), расположена небольшая вторая колумелярная пластинка (супраколумелярная), расположенная параллельно внутреннему окончанию основной колумелярной. Базальная складка небольшая, удлинённая, отмечается глубоко внутри устья на уровне столбика и обычно незаметная при нормальном положении раковины. Напротив инфрапариетальной пластинки расположена удлинённая и изогнутая главная палатальная складка. Она углублена и у некоторых экземпляров прослеживается внутрь раковины до половины последнего оборота. У внешнего ее окончания и несколько выше находится небольшая и короткая верхняя палатальная складка. Поверхностные зубы (бугорки) расположены вдоль утолщенного внутреннего края устья. Самый мощный бугорок “сидит” в верхней части устья напротив окончания ангулярной ветви ангуляр-париетальной пластинки и совместно с ней образует бухточку в правом верхнем углу устья. Он либо округлый, либо удлинённый. В верхней части палатального края в бухточке наблюдается небольшой удлинённый и приостренный бугорок, присутствующий у всех экземпляров. В основании устья, ближе к колумелярному краю, обычно присутствует небольшой и удлинённый базально-палатальный бугорок. Левее его у некоторых раковин намечается еще один.

Размеры (в мм):

№ п/п	Раковина		Высота последнего оборота	Устье		Кол-во оборотов
	высота	ширина		высота	ширина	
1	2,40	1,55	1,40	0,95	1,00	5,75
2	2,90	1,60	1,65	1,10	1,02	6,5
3	2,80	1,56	1,55	1,00	1,12	6,00
4	2,42	1,45	1,36	1,00	0,96	5,75
5	2,60	1,52	1,48	1,00	1,05	6,00
6	2,70	1,55	1,46	1,00	1,02	6,25
7	2,48	1,50	1,40	1,00	0,98	5,75

Молодые экземпляры (размеры раковины с четырьмя оборотами, мм: высота 1,35; ширина 1,45; высота последнего оборота 0,76; высота устья 0,5; ширина устья 0,72) куполовидные со слабовыпуклыми оборотами, разделенными швом средней глубины. Обороты блестящие с незакономерно расположенными округлыми ребрышками-морщинами. В устье наблюдаются длинные париетальная и колумелярная пластинки и поперечно поставленная базально-палатальная складка. У экземпляра с четырьмя оборотами добавляется сидящая глубже и менее высокая вторая париетальная пластинка. Эмбриональных оборотов 1,5, они блестящие, зернистые.

Сравнение. Описанные раковины несомненно принадлежат к группе *L. gottschicki* Wenz, известной из сармата Штейнгейма, от которой отличается ундулирующей колуме-

лярной пластинкой (опущенной книзу ее средней частью). *L. cf. gottschicki* из виллафранка Италии крупнее наших раковин, имеет, как и вид из Штейнгейма, горизонтальную колумелярную пластинку и у нее отсутствует верхняя палатальная складка.

Leiostyla krstichae Prysjazhnjuk, sp. nov.

Табл. III, фиг. 1–8

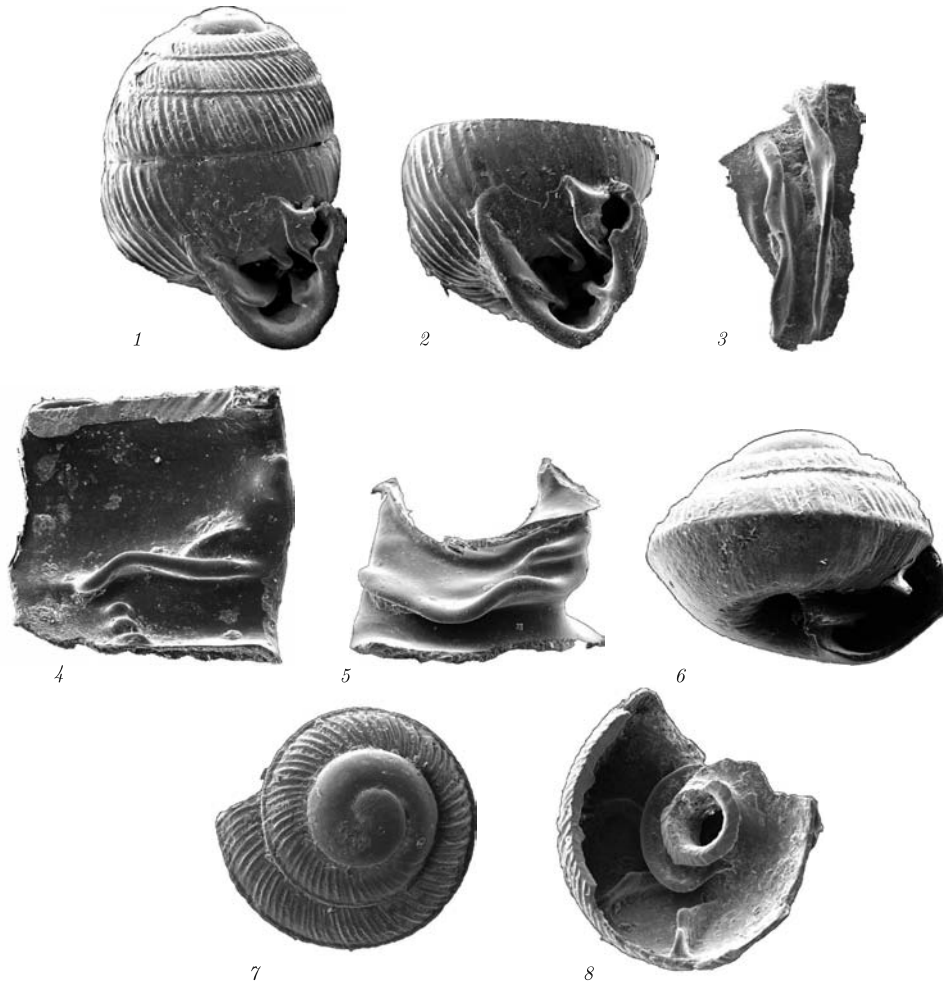


Таблица III.

Фиг. 1–8 — *Leiostyla krstichae* sp. nov. Врачевич: голотип (Сербия) (1, 2); парietальные складки (3); палатальные складки (4); колумелярные и базальные складки (5); молодые экземпляры 6–8

Диагноз. Раковина небольшая, почти шаровидная, с отшнуровкой начальных оборотов телеоконха и резко ундулирующей нижней колумелярной пластинкой.

Голотип: ИГН НАН Украины, коллекция автора, экз. № 517; сарматские озерные отложения Врачевича (Сербия). К сожалению, поврежден при съемке.

Материал. 1 экземпляр и 15 обломков, включая диагностируемые и 35 молодых экземпляров.

Описание. Раковина невысокая, почти шаровидная, состоит из шести оборотов. Протоконх (1,75 оборота) зернистый. Обороты телеоконха уплощенные, резко ребристые, разделенные мелким швом. Начальные обороты отшнурованы валиком, который исчезает между последним и предпоследним оборотами.

Последний оборот раковины усажен редкими и резкими ребрами, между которыми в верхней части оборота появляются более мелкие вставочные ребрышки. Последний оборот снизу сдавлен, на периферии несет борозды-вмятины, отвечающие колумелярной пластинке и основной палатальной складке.

Устье полуяйцевидное (округло-треугольное) с утолщенными и отвернутыми краями. Края устья связаны слабовыраженной париетальной пленкой. Зубной аппарат состоит из погруженных (внутренних) зубов и пластин (4 париетальных, 2 колумелярных, базальная и 2 палатальных) и двух поверхностных, по терминологии А. Шилейко [7; с. 53]. Ангуляр-париетальная и инфрапариетальная (париетальная, по Дж. Манганелли и др. [1]) пластинки заходят в глубину раковины не менее чем на треть последнего оборота. Ангулярная ветвь ангуляр-париетальной пластинки начинается у верхнего окончания палатального края устья, сливаясь с ним под углом 90° и имеет форму буквы “Г”. Верхним левым углом она сливается с внешним окончанием париетальной ветви, а ниже отделена от нее бороздой. Париетальная ветвь внешним окончанием достигает края париетальной мозоли, в средней части отклонена к палатальной стенке устья. Инфрапариетальная или субпариетальная, по А. Шилейко [7; с. 19; рис. 4], или париетальная, по Дж. Манганелли и др. [1], пластинка расположена значительно глубже. Она извилистая, сначала отклонена к палатальному, а затем (глубже) к колумелярному краю устья. Между ангуляр-париетальной и париетальной (Дж. Манганелли и др.) пластинками (левее париетальной), в глубине устья “сидят” две невысокие продолговатые складочки, практически неразличимые при нормальном положении раковины. Главная (нижняя) колумелярная пластинка длинная и мощная. Начинается она у края устья, поверхность ее опущена книзу, а затем сама пластинка, не доходя до столбика резко поднимается вверх, образуя отрицательную и положительную лопасти, и постепенно затухает с дорзальной стороны столбика. Верхняя колумелярная пластинка невысокая, “сидит” глубоко на столбике параллельно окончанию нижней. В глубине устья почти на уровне столбика находится небольшой округлый базальный бугорок или два. Палатальных складок две. Нижняя (главная) передним окончанием почти достигает края устья и, постепенно увеличиваясь в высоте, изгибается кверху, а на уровне столбика изгибается книзу и утолщена. Верхняя палатальная короткая, выдвинута вперед субпараллельно нижней палатальной складке. Из поверхностных зубов хорошо развита мощная палатальная складка, характерная для большинства представителей рода, и маленькая удлиненная, “сидящая” в бухточке устья у окончания его палатального края.

Размеры (в мм):

№ п/п	Раковина		Высота последнего оборота	Устье	
	высота	ширина		высота	ширина
1*	2,3	1,65	1,3	1,00	1,00
2	—	>1,2	1,3	1,01	1,12

*Голотип.

Молодые экземпляры, несомненно принадлежащие описываемому виду, встречаются значительно чаще. Обычно они состоят из трех с половиной, реже четырех, оборотов, имеют несколько прижатую вершинку, зернистые эмбриональные обороты (1,5) и слабо выпуклые и ребристые последующие. Все экземпляры, кроме одного, имеют в основании второго и третьего оборотов киль, часто так называемый отшнурованный киль бороздой сверху и снизу. У взрослых экземпляров киль постепенно исчезает, как у рецентной *L. concinna* (Love)

с о-ва Мадейра. Пушок округлый, широкий. Зубной аппарат типичен для представителей рода. Развиты длинные и достаточно мощные ангулярная и колумелярная пластинки и поперечно поставленные базально-палатальные складки.

Размеры (в мм):

№ п/п	Раковина		Высота последнего оборота	Устье		Кол-во оборотов
	высота	ширина		высота	ширина	
1	1,12	1,12	0,8	0,55	0,6	3,5
2	1,12	1,45	0,8	0,7	0,6	4,0

В отличие от молодых *Leiostyla* из среднего сармата Подолии (Чапля) наши экземпляры отличаются ребристостью, наличием резкого, как бы отшнурованного кила, формой (они более широкие и прижатые), а также отсутствием второй париетальной пластинки у экземпляров с четырьмя оборотами.

Сравнение. От *L. gottschicki* описанные раковины отличаются меньшими размерами, отшнуровкой шва начальных оборотов телеоконха, ребристостью последнего оборота, более богатым озублением париетального края устья, более сложным строением нижней колумелярной пластинки и некоторой обособленностью ангуляр-париетальной ветви ангуляр-париетальной пластинки. От экземпляра из риссовых слоев Австрии, кратко описанного Г. Шюттом под названием *L. gottscicki* [3] и раковин из среднего сармата Подолии — теми же признаками кроме одного. Строение нижней колумелярной пластинки раковин из Австрии более сложное, чем у экземпляров *L. gottschicki* из сармата Штейнгейма, описанного В. Венцем [2] и ближе к таковому у раковин из Врачевича. Колумелярная пластинка украинских экземпляров идентична таковой у сербских. По всей вероятности, сербские, австрийские, польские и украинские раковины составляют отдельную группу родственных видов *Leiostyla*, близкую к форме из Штейнгейма, но отличающуюся более сложным строением колумелярной пластинки.

1. *Manganelli G., Giusti F., Delle Cave L.* Notulae malacologicae, XLVIII. Lauriinae (Gastropoda, Pulmonata, Orculidae/Pupullidae) from the Villafranchian of peninsular Italy // *Basteria*. – 1990. – **54**. – P. 87–103.
2. *Wenz W.* Eine neue Lauria aus dem Obermiocän von Steinheim am Aalbuch // *Archiv für Molluskenkunde*. – 1923. – **54**. – P. 106–109.
3. *Schütt H.* Die Landschnecken der untersarmatischen Rissoenschichten von Hollabrunn, N-Ö // *Ibid.* – 1967. – **96**. – P. 199–222.
4. *Wenz W.* Zur Fauna der pontischen Schichten von Leobersdorf // *Senckenbergiana*. – 1921. – **3**(3./4). – P. 76–86.
5. *Kóka Jozsef.* Nonmarine mollusk fauna from the Lower and Middle Miocene Bakony Mts, W. Hungary // *Geologica hungarica. Series Palaeontologica fasciculus*. – 2006. – **56**. – P. 1.
6. *Stworzewicz E., Pryszyżnyuk V. A., Górka M.* Systematic and palaeontological study of Miocene terrestrial gastropods from Zwierzyniec (southern Poland) // *Annales Societatis Geologorum Poloniae*. – 2013. – **83**. – P. 1–22.
7. *Шилейко А. А.* Наземные моллюски подотряда Pupillina фауны СССР (Gastropoda, Pulmonata, Geophila). Фауна СССР. Моллюски. Т. 3, вып. 3. – Ленинград: Наука, 1984. – 399 с.

В. А. Присяжнюк

***Leiostyla* Love, 1852 — Mollusca, Pulmonata — нові викопні
для неогену Сербії та України**

*Представники роду *Leiostyla* Love вперше зустрінуті в сарматських відкладах Сербії (у відомому місцезнаходженні ссавців Врачевіч) і в середньому сарматі України (Волино-Поділля, Летичівщина). Описано види *Leiostyla krstichae* із Сербії та *Leiostyla ex gr. gottschicki* з України.*

V. A. Prysiazhniuk

***Leiostyla* Love, 1852 — Mollusca, Pulmonata — new fossils for the
Neogene Serbia and Ukraine**

*Representatives of genus *Leiostyla* Love have been firstly met in the Sarmatian deposits of Serbia (the well-known locality of mammals in Vrachevich) and in the middle Sarmatian of (the Volyno-Podoliya, the Letichev district). New species *Leiostyla krstichae* from Serbia and *Leiostyla ex gr. gottschicki* from Ukraine have been described.*

Н. Н. Шаталов

Дайки и дайковые пояса как индикаторы глубинной структуры и геодинамики Украинского щита

(Представлено академиком НАН Украины Н. П. Щербаком)

Установлено структурно-тектоническое размещение даек и дайковых поясов в границах Украинского щита и их зависимость от глубинного строения региона.

При анализе глубинного строения, геодинамики и условий формирования на Украинском щите (УЩ) эндогенного оруденения [1–9] важное значение приобретают развитые здесь дайковые образования. Являясь преимущественно производными глубинных магматических очагов они несут в себе ценную информацию о глубинном строении отдельных геоблоков щита, вмещающих индивидуальные дайки и дайковые пояса (рои).

В структуре УЩ дайки распространены весьма широко [5–9]. По предварительным данным на УЩ и в структурах его обрамляющих развито не менее 10000 дайковых тел, сконцентрированных преимущественно в пределах 20 крупных дайковых поясов (рис. 1) и многочисленных разрывных нарушений, контролирующих индивидуальные дайки. В отдельных дайковых поясах концентрация даек на отдельных участках составляет до 50%, а объем локализованного здесь дайкового материала при этом может сопоставляться с объемом магматических извержений в пределах некоторых крупных вулкано-тектонических структур региона.

Дайки локализованы преимущественно в пределах северо-западной, центральной и юго-восточной частей УЩ в виде поясов различной ориентировки, протяженности, ширины и степени насыщенности их интрузиями различного состава. Они имеют различный возраст (от архея до мела) и характеризуются весьма пестрым петрографическим составом (от ультраосновных до кислых и щелочных). Проявления дайкового магматизма на УЩ связаны с периодическим нарушением кратонного режима Восточно-Европейской платформы (частью которой является УЩ) и приурочены к определенным этапам ее тектономагматической активизации. Среди дайковых образований УЩ выделяются несколько возрастных групп даек (в млн лет): 3000–2800; 2500–2300; 2200–2000; 1800–1500; 1400–1100; 1000–900; 650–550; 400–330; 320–260; 220–200 [5–9].

Структурный контроль размещения дайковых поясов осуществляется системами разноориентированных зон глубинных разломов, создающих в целом глобальную и региональную сетки тектонической делимости литосферы региона [4]. Эти глубинные разломы обеспечили поступление мантийных гипербазитовых, базитовых и щелочных магм к поверхности Земли и локализацию даек и рудных тел в их границах.

Преобладающее направление дайковых поясов на УЩ северо-западное, здесь менее распространены рои даек северо-восточного, субширотного и субмеридионального простираний. Дайки внедрялись в архейско-протерозойские гнейсомигматитовые и разнообразные интрузивные образования кристаллического фундамента, заполняя многочисленные и весьма сложные системы первичных и разновозрастных наложенных тектонических трещин.

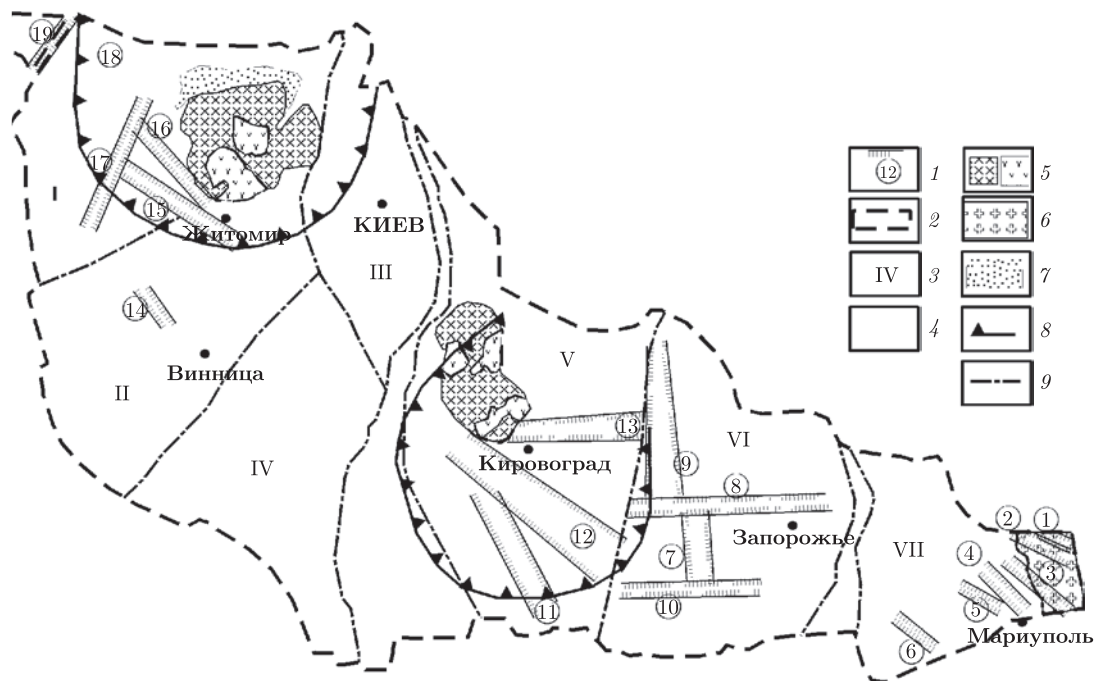


Рис. 1. Схема мафических дайковых поясов УЩ:

1 — дайковые пояса (цифры в кружках): Кузнецово-Михайловский (1), Антон-Тарамский (2), Павлополь-Октябрьский (3), Малоянисольский (4), Каменногильский (5), Елисеевский (6), Базавлукский (7), Девладовский (8), Пятихатский (9), Чортомлык-Веселянский (10), Розановский (11), Бобринецкий (12), Субботско-Мошоринский (13), Хмельникский (14), Новоград-Волынский (15), Емильчинский (16), Городницкий (17), Томашгородский (18), Горынский (19); 2 — Рудня-Базарская и Звиздаль-Залесская мафические дайки; 3 — мегаблоки УЩ: I — Волынский, II — Подольский, III — Белоцерковский, IV — Приднестровский, V — Кировоградский, VI — Приднепровский, VII — Приазовский; 4 — докембрийские породы, вмещающие дайки; 5 — рапакиви-граниты и габбро-анортозиты Коростенского и Корсунь-Новомиргородского плутонов; 6 — граниты и граносиениты Восточного Приазовья; 7 — Овручский грабен УЩ; 8 — контуры Волынской, Кировоградской и Восточно-Приазовской кольцевых структур; 9 — межблоковые зоны глубинных разломов

К роям даек и системам мелких дайковых тел различного состава, возраста и пространственной ориентировки приурочены жильные тела рудоносных пегматитов, аплитов, метасоматитов, кварцевых жил, образующих вместе с дайками сложноминерализованные разломные структуры глубинного заложения.

Анализ закономерностей пространственного размещения даек и дайковых поясов в зависимости от глубинного строения [4] и мощности земной коры региона (см. рис. 1–3) показывает, что рои даек пространственно и структурно тяготеют к участкам с утоненной (35–45 км) корой и локализованы (преимущественно) в границах Волынского, Кировоградского, Приднепровского и Приазовского мегаблоков УЩ. В блоках с утолщенной и более фемичной земной корой (Подольском, Приднестровском, Белоцерковском и др.), где на поверхность выведены породы высоких фаций метаморфизма, а раздел Мохо, по данным ГСЗ, зафиксирован на глубинах 50–60 км, дайки и дайковые пояса развиты весьма ограничено или вообще отсутствуют (см. рис. 1). Следовательно, насыщенность дайками мегаблоков различного состава определяется глубинным строением, а также различием эндогенных режимов формирования и эволюции палеолитосферы УЩ. В свою очередь, дайки и дай-

ковые пояса свидетельствуют о латеральной и вертикальной неоднородности земной коры описываемого региона, степени ее деструкции и зрелости. Отметим, что дайки являются чувствительным индикатором не только состава и возраста охарактеризованных выше мегаблоков, а также смены геодинамических обстановок в их пределах в различные этапы эволюции мегаблоков УЩ. Дайки и дайковые пояса архейско-палеопротерозойского возраста характеризуются мафическим составом и приурочены к более древним геоблокам кристаллического фундамента, где поверхность Мохо относительно погружена. Они, как правило, не выходят за пределы данных геоблоков.

Сформированные в связи с внедрением основных и кислых пород ряда плутонов (Коростенского, Корсунь-Новомиргородского, Восточно-Приазовского и др.), а также с заложением и развитием в обрамлении УЩ грабенообразных прогибов, дайковые образования возрастом меньше 1,75 млрд лет, наоборот, имеют весьма пестрый состав (ультраосновные, основные, средние, кислые, щелочные) и пространственно тяготеют к более молодым, регенерированным и зрелым (более сиалическим) геоблокам земной коры региона, где они нередко секут все более мелкие разновозрастные блоки и их границы. Такое тектоническое и пространственное размещение даек и дайковых поясов в многоэтажно-гетерогенной структуре УЩ свидетельствует о закономерном и стадийном преобразовании коры базитового типа в гранитоидную консолидированную.

Формирование дайковых поясов в границах различных геоблоков щита в геодинамическом смысле связано с условиями раздробления (деструкции) и преимущественного растяжения протоконтинентальной земной коры. Учитывая глубину эрозионного среза кристаллического фундамента УЩ, составляющую для многих геоблоков не менее 3–5 км, дайковые пояса и отдельные крупные индивидуальные дайки могут интерпретироваться как корневые магнаподводящие зоны вулканических извержений трещинного типа, где нередко локализованы дайки различного состава и возраста в непосредственной близости друг к другу. Сформировавшиеся в условиях растяжения сравнительно тонкой земной коры региона дайковые пояса являются тектонически открытыми системами, дренирующими мантию и фиксирующими наиболее приподнятые ее участки.

Анализ накопленных к настоящему времени материалов ГСЗ [1, 3] свидетельствуют о том, что глубинные разломные зоны, к которым приурочены дайковые пояса, по границе Мохо испытывают перемещения с амплитудой 3–5 км (см. рис. 2, 3). Здесь же на сейсмических разрезах наблюдаются многочисленные точки дифракции. Указанные выше некоторые геодинамические характеристики, особенности распространения и стиль вулканизма сближают палеорифты и дайковые пояса и свидетельствуют о формировании последних в режиме рифтогенеза.

Очевидно также, что рои даек и отдельные крупные дайковые тела формировались на границах геоблоков земной коры различного ранга, преимущественно при вертикальных, латеральных, а иногда вращательных движениях геоблоков. Нередко дайки с вмещающими их породами рамы испытывают горизонтальные перемещения, свидетельствующие о наличии сдвиговых разрывных нарушений. В целом, дайки и дайковые пояса (как чуткие индикаторы геодинамической обстановки и тектонических движений) являются показателем повышенной эндогенной активности, степени раздробленности геоблоков и деструкции литосферы.

Детальное изучение внутреннего строения дайковых поясов, состава, возраста, ориентировки даек и металлогенической специализации дайковых пород указывает на длительную и неоднократную тектономагматическую активизацию разрывных структур, контро-

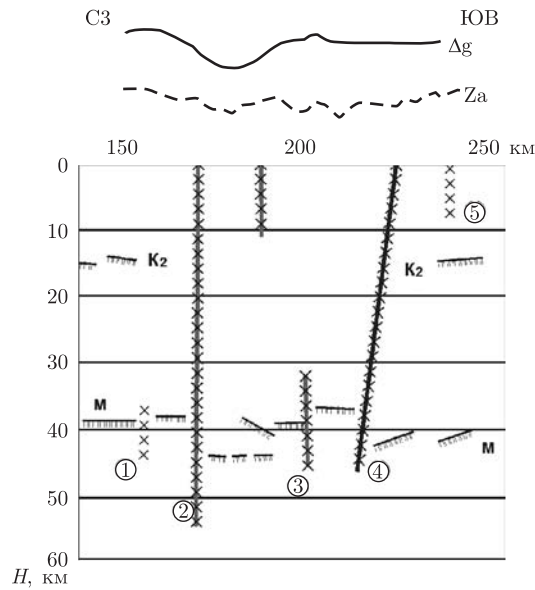


Рис. 2. Фрагмент разреза земной коры по профилю VIII ГСЗ в районе Восточного Приазовья. На профиле отчетливо видны смещения раздела Мохо по глубинным разломам 2 и 3 (цифры в кружках), контролирующим Малоянисольский и Павлополь-Октябрьский дайковые пояса соответственно

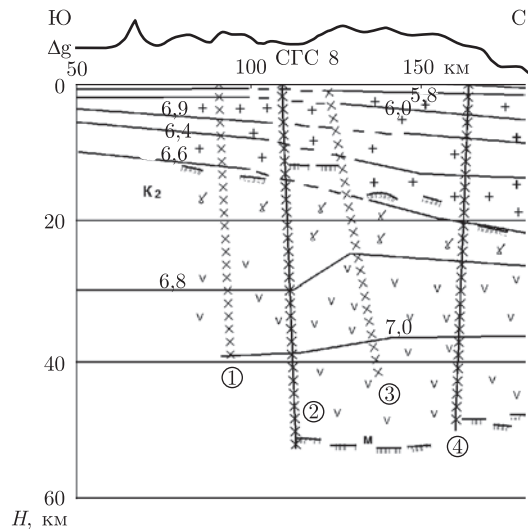


Рис. 3. Фрагмент глубинного сейсмического разреза земной коры по субмеридиональному профилю Кривой Рог-Путивль. На профиле отчетливо видны смещения раздела Мохо по глубинным разломам 2 и 4 (цифры в кружках), контролирующим Девладовский и Субботско-Мошоринский дайковые пояса соответственно

лирующих дайки, на смену геодинамических условий при их формировании даек, а также на возможность неоднократного приоткрывания трещин, по которым происходило внедрение магмы и рудоносных растворов. Картирование дайковых поясов, индивидуальных даек и жильно-метасоматических образований в полевых условиях позволяют изучить на щите динамически активные разломы и системы трещин (раздвигов, сдвигов, сбросов, взбросов), к которым приурочены дайки.

Полученные к настоящему времени материалы исследований даек позволяют также установить для отдельных мегаблоков щита масштабы растяжений земной коры. В частности, для Приазовского и Волынского мегаблоков УЩ характерны дайковые пояса шириной до 10 км. Суммарная мощность даек и жильных тел в границах поясов составляет величину около 1 км, т. е. растяжение земной коры (вкрест простирания дайкового пояса) здесь достигает 10%. В связи с тем, что в указанных мегаблоках закартировано несколько дайковых поясов, то совершенно очевидно, что суммарное растяжение участков земной коры составит первые километры. Изучение возраста даек и структуры дайковых поясов позволяет также подсчитать величину растяжений земной коры в тот или иной возрастной отрезок ее эволюции, что важно не только для геодинамических, но и металлогенических построений. В целом, пестрые по составу и возрасту дайковые пояса являются важными магма- и рудо-контролирующими структурами, а петрологические и геохимические особенности дайковых пород нередко указывают на глубинность магматических источников.

1. Бурьянов В. Б., Гордиенко В. В., Завгородняя О. В. и др. Геофизическая модель тектоносферы Украины. – Киев. – Наук. думка, 1985. – 212 с.
2. Гинтов О. Б. Полевая тектонофизика и ее применение при изучении деформаций земной коры Украины. – Киев: Феникс, 2005. – 572 с.
3. Соллогуб В. Б. Литосфера Украины. – Киев: Наук. думка, 1986. – 183 с.
4. Чебаненко И. И. Теоретические аспекты тектонической делимости земной коры. – Киев: Наук. думка, 1977. – 82 с.
5. Шаталов Н. Н. Дайки Приазовья. – Киев: Наук. думка, 1986. – 192 с.
6. Щербатов И. Б. Петрология Украинского щита. – Львов: ЗУКП, 2005. – 364 с.
7. Щербак Н. П., Артеменко Г. В., Лесная И. М. и др. Геохронология раннего докембрия УЩ. Протерозой. – Киев: Наук. думка, 2008. – 240 с.
8. Shatalov N. N., Shatalov A. N. Dykes of the Ukrainian Shield. Part 1. Mafic dykes swarms // Геол. журн. НАН Украины. – 2002. – No 3. – P. 56–61.
9. Shatalov N. N., Shatalov A. N. Dykes of the Ukrainian Shield. Part 2. Ore presence in the dykes // Там же. – 2002. – No 4. – P. 50–55.

Институт геологических наук НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 26.03.2014

М. М. Шаталов

Дайки і дайкові пояси як індикатори глибинної структури та геодинаміки Українського щита

Встановлено структурно-тектонічне розміщення дайок та дайкових поясів у межах Українського щита та їх залежність від глибинної будови регіону.

N. N. Shatalov

Dykes and dyke swarms as indicators of the deep structure and the geodynamics of the Ukrainian Shield

The structure-tectonic positions of dykes and dyke swarms within the Ukrainian Shield and their dependence on the deep structure of the region are determined.



УДК 546.657+539.26+543.421/.422

К. О. Знов'як, В. А. Овчинніков, Т. Ю. Слива, О. В. Мороз,
С. В. Шишкіна, В. М. Амірханов

Синтез, структурні та спектральні дослідження комплексу неодиму на основі *N*-[біс(піролідин-1-іл) фосфорил]-2,2,2-трихлороацетаміду

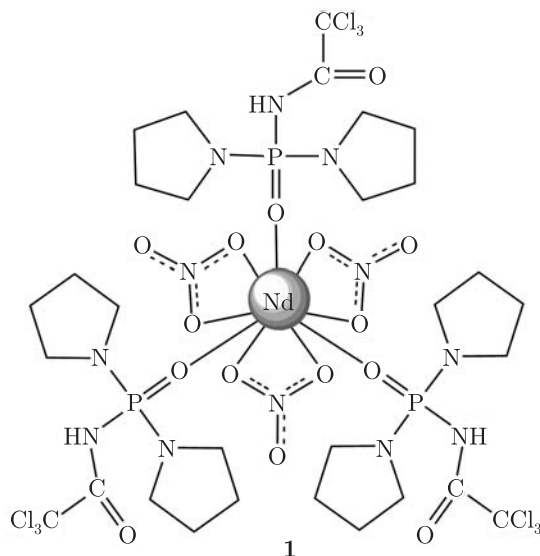
(Представлено членом-кореспондентом НАН України М. С. Слободяником)

Синтезовано та досліджено методами ІЧ й електронної спектроскопії та рентгеноструктурного аналізу нову координаційну сполуку $\text{Nd}(\text{HL})_3(\text{NO}_3)_3$ (**1**), де $\text{HL} = \text{Cl}_3\text{CC}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})(\text{N}(\text{CH}_2)_4)_2$, *N*-[біс(піролідин-1-іл)фосфорил]-2,2,2-трихлороацетамід. На основі структурних даних поліедр іона Nd^{III} інтерпретували як викривлену тригональну тришпаникову призму. Три ліганди HL координовані до іона неодиму монодентатно через атом оксигену фосфорильної групи, в той час як нітратні групи координовані бідентатним способом. У кристалічній структурі NO_3^- -групи додатково формують внутрішньомолекулярні водневі зв'язки $\text{N}-\text{H} \cdots \text{ONO}_2$ з *N*-H групами HL. На підставі аналізу електронних спектрів поглинання та дифузного відбиття зроблено висновок про подібність будови найближчого оточення центрального атома в розчині бензолу та кристалічному стані.

У сучасній координаційній хімії бідентатно-хелатуючі лігандні системи з донорними атомами оксигену є найбільш широко дослідженими і утворюють численні комплекси з *s*-, *p*-, *d*- й *f*-металами. Особливий інтерес представляють координаційні сполуки з β -дикетонами, що зумовлено їх фізико-хімічними і біологічними властивостями та можливістю практичного застосування в сучасних технологіях і медицині [1, 2].

В останнє десятиліття інтенсивно проводяться дослідження структурних, фізико-хімічних і координаційних властивостей карбациламідфосфатів (КАФ) — структурних аналогів β -дикетонів, які містять у своєму складі фрагмент $\text{C}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})$ [3–5]. Синтезований нами новий комплекс неодиму $\text{Nd}(\text{HL})_3(\text{NO}_3)_3$ (**1**) демонструє схема

© К. О. Знов'як, В. А. Овчинніков, Т. Ю. Слива, О. В. Мороз, С. В. Шишкіна, В. М. Амірханов, 2015



Експериментальна частина. *Матеріали та методи.* Вихідні речовини, які використовувались для синтезу сполук, отримували з комерційних джерел.

ІЧ-спектри комплексів записували в діапазоні від 4000 до 400 см⁻¹ на фур'є спектрофотометрі FT-IR Spectrum BX-II Perkin Elmer (зразки у вигляді таблеток з KBr).

Елементний аналіз (С, Н, N) проводили за допомогою приладу EL III Universal CHNOS Elemental Analyzer.

Електронні спектри поглинання та дифузного відбиття записували в діапазоні від 320 до 800 нм на спектрометрі MDR-23 "LOMO" та Specord M-40.

Рентгеноструктурний експеримент проводили на дифрактометрі "Xcalibur-3" (Mo K_α, CCD детектор, графітовий монохроматор, φ- й ω-сканування, 2θ_{max} = 50°). Масив даних складається з 30494 рефлексів, з яких 9933 незалежних (R_{int} = 0,1186). Усі розрахунки проводилися з використанням комплексу програм SHELXTL [6]. Структуру розшифровано прямим методом і уточнено повноматричним МНК в анізотропному наближенні для всіх атомів, крім водородів. Положення атомів водороду визначали геометрично та уточнювали методом "вершника" з U_{ізо} = nU_{екв} атома, зв'язаного з даним атомом водороду (n = 1,2 для метиленових та амідних атомів водороду). Кристалографічні параметри та координати атомів комплексу задепоновано в Кембріджському банку структурних даних, <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html>, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; факс: (+44)1223-336-033; або e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk. (номер структури CCDC 928901).

Ліганд HL синтезували, згідно з описаною раніше методикою [7].

Синтез комплексу 1. Гідратований нітрат неодиму Nd(NO₃)₃·6H₂O (1 ммоль) при нагріванні розчиняли в суміші ізопропілового і метилового спирту (1 : 1, 20 мл) та додавали до розчину HL (3 ммоль) в ацетоні (10 мл). Отриманий розчин залишали в ексікаторі над CaCl₂ при кімнатній температурі. Після двох діб спостерігали утворення кристалів, які відфільтровували, промивали холодним ізопропіловим спиртом та висувували на повітрі.

Вихід 80%. Розраховано: С 26,19%; Н 3,74%; N 12,21%. Знайдено: С 26,12%; Н 3,69%; N 12,18%.

ІЧ (см⁻¹): 3270 (с, N–H), 2895, 2850, 1740 (с, C=O), 1505, 1395 (с, C–N), 1290, 1240, 1160 (с, P=O), 1100, 1040, 960, 900, 820, 680 (с, C–Cl).

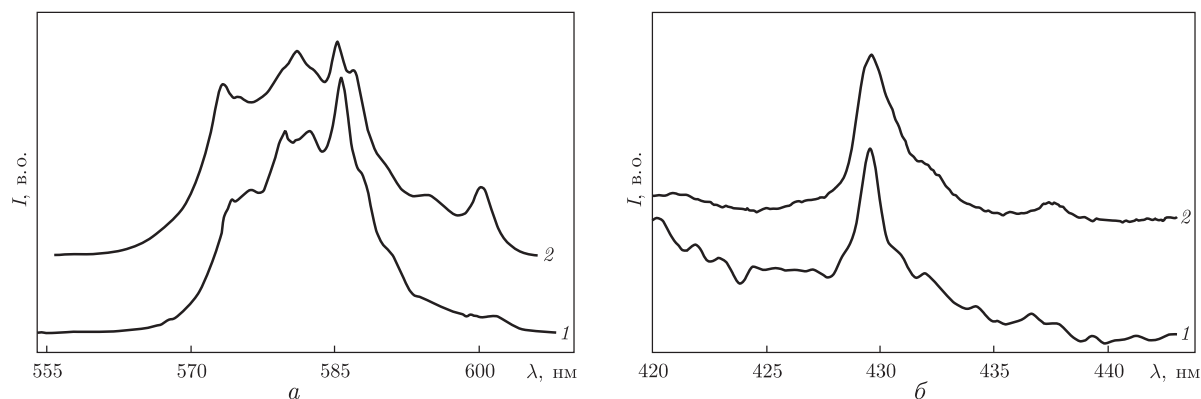


Рис. 1. Електронні спектри дифузного відбиття та спектри поглинання в бензолі в області переходу ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$ (а) і ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ (б) для комплексу **1**: **1** – бензолний розчин; **2** – кристалічний зразок

Результати та їх обговорення. Спектральні дослідження.

Порівняльний аналіз ІЧ спектральних даних КАФ та координаційних сполук на їх основі дозволяє зробити попередній висновок про спосіб координації лігандів до іона металу. Було показано, що в нейтральній формі КАФ координуються монодентатно через атом оксигену фосфорильної групи і показником такої координації є зсув частоти валентних коливань фосфорильної групи $\nu(P=O)$ у низькочастотну область. При бідентатному способі координації спостерігається одночасно зсув смуг поглинання фосфорильної $\nu(P=O)$ та карбонільної $\nu(C=O)$ груп при порівнянні ІЧ-спектрів “вільних” лігандів і координаційних сполук на їх основі [8]. У комплексі **1** спостерігається зсув $\nu(P=O)$ в область низьких частот від 1230 см^{-1} (для некоординованого НЛ) до 1160 см^{-1} , $\Delta = 70\text{ см}^{-1}$, при цьому положення смуги поглинання карбонільної групи практично не змінюється: 1740 см^{-1} для спектра **1** та 1730 см^{-1} для НЛ. На основі цих даних можна зробити висновок, що карбонільний атом оксигену не бере участі в утворенні координаційного зв'язку в металокомплексі **1**.

Широку смугу при 3040 см^{-1} у ІЧ-спектрі НЛ було віднесено до коливання N–N груп. Наявність цієї смуги в спектрі **1** (3270 см^{-1}) свідчить про координацію лігандів у молекулярній формі.

Електронний спектр поглинання бензолного розчину та спектр дифузного відбиття в області надчутливого переходу ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$ для комплексу **1** ілюструє рис. 1, а. Положення максимумів смуг у спектрах та їх форма вказують на подібну геометрію комплексу в бензолі й кристалічному стані. Порівнюючи отримані спектри з науковими літературними даними, було зроблено висновок про дев'ятикоординаційне оточення атома неодиму [9]. Фрагменти спектрів, що відповідають переходу ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$, представлені на рис. 1, б. Верхній рівень цього переходу у відсутності магнітного поля вироджений і не розщеплюється в полях будь-якої симетрії. Тому кількість смуг в області даного переходу вказує на кількість координаційних центрів поглинання в розчині.

Кристалічна структура комплексу 1. Висновки про склад і будову цього комплексу, зроблено на основі аналізу ІЧ й електронних спектрів та підтверджено методом рентгеноструктурного аналізу. Кристали комплексу мають моноклінну сингонію: $a = 2,2962(5)\text{ нм}$, $b = 0,9215(5)\text{ нм}$, $c = 2,6946(5)\text{ нм}$; $\beta = 90,212(5)$; $V = 5,702(3)\text{ нм}^3$; $d_{\text{розр}} = 1,603\text{ г/см}^3$; $Z = 4$; просторова група $P2(1)/c$, $R = 0,096$, $wR = 0,2374$, $S = 1,104$. У кристалічній структурі атоми хлору та деякі атоми карбону піролідинових фрагментів розупорядковані по

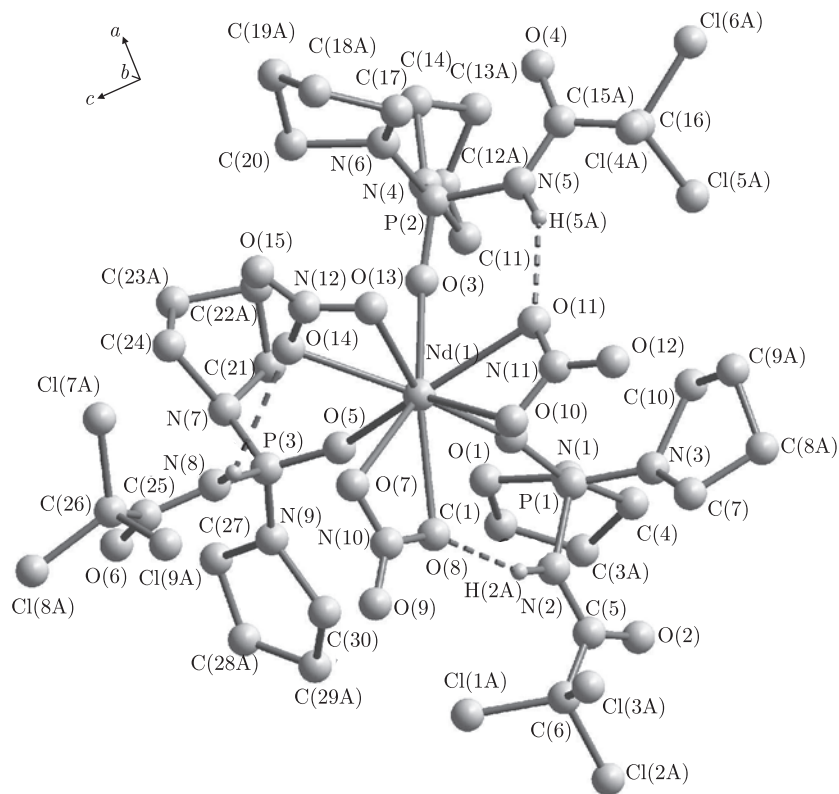


Рис. 2. Молекулярна будова комплексу **1** (для зручності на рисунку не наведено атоми гідрогену, які не беруть участі у водневих зв'язках)

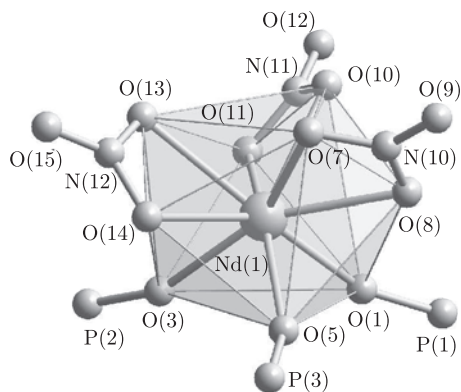


Рис. 3. Координаційний поліедр у структурі **1**

двох позиціях з 50% ступенем заповнення. Молекулярну будову комплексу **1** представлено на рис. 2.

В комплексі $\text{Nd}(\text{HL})_3(\text{NO}_3)_3$ нітратні групи координовані бідентатно-циклічно з утворенням чотиричленних металоциклів, а HL — монодентатно через атом кисню фосфорильної групи. Будову координаційного поліедра іона неодиму можна інтерпретувати як викривлену тригональну тришпаникову призму (координаційне число 9) (рис. 3) [10]. Фосфорильні атоми кисню формують одну з основ призми (O(1), O(3), O(5)), у вершинах

другої основи лежать по одному атому оксигену від кожного з трьох нітратних іонів (O(7), O(10), O(13)). Кожний другий атом оксигену нітратних груп розташований над прямокутними гранями призми в “шарпінкових” вершинах і додатково утворює внутрішньомолекулярний водневий зв’язок з N–H групою фосфорильного ліганду (N(2)···O(8) 0,2856 нм, \angle N(2)–H(2A)···O(8) = 156,4°; N(5)···O(11) 0,2939 нм, \angle N(5)–H(5A)···O(11) = 151,8° та N(8)···O(14) 0,3049 нм, \angle N(8)–H(8A)···O(14) = 123,7°). Водневі зв’язки стабілізують саме таке розташування лігандів у координаційній сфері. В поліедри зв’язки Nd–O(NO₃) дещо більші, ніж Nd–O(P).

Деякі довжини зв’язків (нм) в комплексі 1:

Nd(1)–O(1):	0,2343(6);	P(1)–O(1):	0,1490(6);
Nd(1)–O(3):	0,2372(7);	P(1)–N(2):	0,1685(8);
Nd(1)–O(5):	0,2359(7);	P(1)–N(1):	0,1533(9);
Nd(1)–O(7):	0,2548(7);	P(1)–N(3):	0,1534(8);
Nd(1)–O(8):	0,2542(7);	C(5)–O(2):	0,121(1);
Nd(1)–O(10):	0,2525(8);	C(5)–N(2):	0,1,36(1);
Nd(1)–O(11):	0,2548(7);	P(2)–O(3):	0,1475(7);
Nd(1)–O(13):	0,2537(8);	P(2)–N(5):	0,1692(9);
Nd(1)–O(14):	0,2534(8);	P(2)–N(4):	0,1502(9).

Фосфорильна і карбонільна групи в координованих НЛ лігандах знаходяться в *анти*-положенні одна до одної. Така конформація молекул спостерігається і в структурі вільного ліганду [11].

У площинних чотиричленних металоциклах NdO₂NO значення кутів O–N–O з координованими атомами оксигену (114,7(9)–116,6(9)°) менші в порівнянні з іншими O–N–O кутами (120,0(1)–124,0(1)°). Довжини зв’язків N–O (координовані) лежать у межах 0,124(1)–0,128(1) нм, що дещо більше, ніж значення для N–O (некоординовані) (0,120(1)–0,121(1) нм).

При координації ліганду НЛ довжини зв’язків у функціональному фрагменті C(O)NHP(O) істотно не змінюються. Відстані P=O й C=O знаходяться в межах 0,1471(7)–0,1490(6) нм та 0,115(1)–0,123(1) нм відповідно. В кристалічній структурі некоординованого НЛ, який є димером, ці довжини відповідно дорівнюють 0,1479(3), 0,1469(3) нм та 0,1192(3), 0,1211(3) нм. Зв’язки C–N й P–N у НЛ становлять 0,1345(5) нм, 0,1347(5) нм, 0,1697(4) нм, 0,1707(3) нм відповідно, а у випадку комплексу ці значення лежать в межах 0,134(1)–0,136(1) нм та 0,1685(8)–0,1692(9) нм. Спостерігається укорочення довжин зв’язків між атомами фосфору і піролідиновими атомами нітрогену (0,1502(9)–0,156(1) нм для комплексу та 0,1613(4)–0,1625(4) нм для вільного ліганду).

Таким чином, було синтезовано та структурно схарактеризовано новий комплекс неодиму Nd(НЛ)₃(NO₃)₃. Ліганди НЛ координуються до іона неодиму монодентатно через атом оксигену фосфорильної групи, в той час як для нітратних груп спостерігається бідентатна координація. Додатково нітратні групи утворюють внутрішньомолекулярні водневі зв’язки з N–H групами лігандів НЛ. На підставі електронних спектрів поглинання та дифузного відбиття було зроблено висновок про дев’ятикоординаційне оточення іона неодиму в розчині бензолу та в кристалічному стані.

1. Gallardo H., Conte G., Tuzimoto P. et al. Synthesis, crystal structure and luminescent properties of new tris-β-diketonate Eu(III) complex with thiadiazolophenanthroline derivative ligand // Inorg. Chem. Communic. – 2008. – 11. – P. 1292–1296.

2. De Silva C. R., Maeyer J. R., Dawson A. et al. Adducts of lanthanide β -diketonates with 2, 4, 6-tri(2-pyridyl) - 1, 3, 5-triazine: Synthesis, structural characterization, and photoluminescence studies // Polyhedron. – 2007. – **26**. – P. 1229–1238.
3. Gholivand K., Mahzouni H. R., Esrafil M. D. Structure, bonding, electronic and energy aspects of a new family of early lanthanide (La, Ce and Nd) complexes with phosphoric triamides: Insights from experimental and DFT studies // Dalton Transactions. – 2012. – **41**. – P. 1597–1608.
4. Oczko G., Legendziewicz J., Trush V. et al. X-Ray analysis and excited state dynamics in a new class of lanthanide mixed chelates of the type LnPh β_3 Phen (Ln = Sm, Eu, Gd, Tb) // New J. Chem. – 2003. – **27**. – P. 948–956.
5. Gawryszewska P., Moroz O. V., Trush V. A. et al. Structure and sensitized near-infrared luminescence of Yb(III) complexes with sulfonylamidophosphate type ligand // J. Photochem. and Photobiol. A: Chem. – 2011. – **217**. – P. 1–9.
6. Sheldrick G. M. A shot history of SHELX // Acta Crystallogr. – 2008. – **A64**. – P. 112–122.
7. Znoviyak K., Moroz O., Ovchinnikov V. et al. Synthesis and investigations of mixed ligand lanthanide complexes with N,N'-dipyrrolidine-N''-trichloroacetylphosphorotriamide, dimethyl-N-trichloroacetylamidophosphate, 1,10-phenanthroline and 2,2'-bipyrimidine // Polyhedron. – 2009. – **28**. – P. 3731–3738.
8. Скопенко В. В., Амирханов В. М., Слива Т. Ю. и др. Различные типы металлокомплексов на основе хелатообразующих β -дикетонов и их структурных аналогов // Успехи химии. – 2004. – **73**, № 8. – С. 797–810.
9. Амирханов В. М., Овчинников В. А., Туров А. В. и др. Синтез и исследование координационных соединений нитратов редкоземельных элементов с N,N'-тетраэтил-N''-(трихлорацетил)фосфоротриамидом // Координац. химия. – 1997. – **23**, № 2. – С. 139–142.
10. Guggenberger L. J., Muetterties E. L. Reaction Path Analysis. 2. The Nine-Atom Family // J. Am. Chem. Soc. – 1976. – **98**, No 10. – P. 7221–7225.
11. Gholivand K., Alizadehgan A., Arshadi S. A. et al. Conformational, structural analysis and vibrational spectra of a new carbacylamidophosphate compound: Experimental and theoretical study // J. Molec. Struct. – 2006. – **791**. – P. 193–200.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка
НТК “Інститут монокристалів”
НАН України, Харків

Надійшло до редакції 18.06.2014

**Е. А. Зновьяк, В. А. Овчинников, Т. Ю. Слива, О. В. Мороз,
С. В. Шишкина, В. М. Амирханов**

**Синтез, структурные и спектральные исследования комплекса
неодима на основе N-[бис(пирролидин-1-ил)фосфорил]-
2,2,2-трихлороацетамида**

Синтезировано и исследовано методами ИЧ и электронной спектроскопии и рентгеноструктурного анализа новое координационное соединение $\text{Nd}(\text{HL})_3(\text{NO}_3)_3$ (**1**), где $\text{HL} = \text{Cl}_3\text{CC}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})(\text{N}(\text{CH}_2)_4)_2$, N-[бис(пирролидин-1-ил)фосфорил]-2,2,2-трихлороацетамид. На основании структурных данных полиэдр иона Nd^{III} интерпретировали как искаженную тригональную тришпичную призму. Три лиганда HL координированы к иону неодима монодентатно через атом кислорода фосфорильной группы, в то время как нитратные группы координированы бидентатным способом. В кристаллической структуре NO_3^- -группы дополнительно формируют внутримолекулярные водородные связи $\text{N}-\text{H} \cdots \text{ONO}_2$ с N-H группами HL. На основании анализа электронных спектров поглощения и диффузного отражения был сделан вывод о аналогичности строения ближайшего окружения центрального атома в растворе бензола и кристаллическом состоянии.

K. O. Znovjyak, V. A. Ovchynnikov, T. Yu. Sliva, O. V. Moroz,
S. V. Shishkina, V. M. Amirkhanov

**Synthesis and structural and spectral studies of a neodymium complex
on the basis of *N*-[bis(pyrrolidint-1-yl)phosphoryl]-
2,2,2-trichloroacetamide**

*A new coordination compound with formula $\text{Nd}(\text{HL})_3(\text{NO}_3)_3$ (**1**), where $\text{HL} = \text{Cl}_3\text{CCONHP}(\text{O})(\text{N}(\text{CH}_2)_4)_2$, *N*-[bis(pyrrolidine-1-yl)phosphoryl]-2,2,2-trichloroacetamide, has been synthesized and characterized by means of IR and UV-VIS spectroscopy. Crystal structure of **1** has been determined by single-crystal X-ray diffraction. The coordination environment of the Nd^{III} ion is a distorted tricapped trigonal prism. Three ligand molecules HL coordinate to the neodymium ion in a monodentate manner via oxygen atoms of the phosphoryl groups, while the nitrate groups coordinate in a bidentate manner. In the crystal structure, NO_3^- -groups are additionally involved in the intramolecular $\text{N}-\text{H} \cdots \text{ONO}_2$ hydrogen bonding with the N-H groups of HL. On the basis of UV-VIS spectroscopic investigations, a conclusion is made about similar geometries of the coordination polyhedron in the crystalline state and in a benzene solution.*

С. А. Лукашевич, Р. А. Рожнова, Н. А. Галатенко, Г. А. Козлова

Епоксиполіуретанові композиційні матеріали, що наповнені полігідроксibuтиратом і доксорубіцином для виготовлення кісткових імплантатів

(Представлено академіком НАН України Є. В. Лебедєвим)

На основі епоксиполіуретанової (ЕПУ) композиції з використанням наповнювачів полігідроксibuтирату (ПГБ) і доксорубіцину були отримані нові біологічно-активні полімерні матеріали, які можуть бути використані як кісткові імплантати. Вивчено вплив наповнювачів на фізико-механічні властивості отриманих ЕПУ композиційних матеріалів та встановлено оптимальний масовий склад ПГБ 0,1 й 0,3%. Методом ІЧ спектроскопії показано вплив наповнювачів на структуру композицій. На прикладі модельної реакції доксорубіцину з фенілгліцидиловим ефіром показана можливість хімічної іммобілізації лікарського препарату на ЕПУ носії.

Збільшення хворих з патологіями кісткової тканини в Україні спонукає розробляти біосумісні та біоактивні матеріали з лікувальною дією. Створення таких матеріалів дає змогу отримати ефективні засоби для кісткової пластики [1].

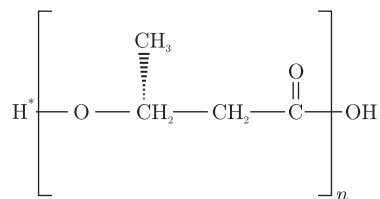
Сучасне розроблення нових композиційних матеріалів полягає в модифікації відомих полімерних носіїв наповнювачами з різними характеристиками і як результат отримання нових матеріалів з комплексом необхідних властивостей [2]. Завдяки різноманітній просторовій будові та здатності до біодеградації, біосумісності, поліуретани (ПУ) є одними з найзастосовуваніших матеріалів у медицині [3].

Вибір епоксиполіуретанової матриці для створення біологічно активного композиційного матеріалу зумовлений біосумісністю поліуретанової складової за рахунок близькості будови уретанової групи з пептидною групою білків (амідний зв'язок) та високими міцнісними властивостями епоксидної складової. З наукових джерел [наприклад, 3–5] відомо ряд епоксиполіуретанових композиційних матеріалів для виготовлення імплантатів тривалого використання, здатних пролонговано вивільняти лікарські речовини і місцево чинити лікувальну дію в місці імплантації.

Для оптимізації використання поліуретанів, покращання їх фізико-механічних властивостей, підвищення біосумісності та надання біологічної активності застосовують методи структурної та структурно-хімічної модифікації полімерної матриці шляхом введення до її структури та складу різних модифікаторів властивостей. Одними з таких речовин можуть бути біорезорптивні біосумісні матеріали та лікарські речовини з широким спектром дії [4].

Як модифікатор властивостей епоксиполіуретану може бути використаний полігідроксibuтират (ПГБ) (біорезорптивний поліестер мікробіологічного синтезу) такої структурної формули:

© С. А. Лукашевич, Р. А. Рожнова, Н. А. Галатенко, Г. А. Козлова, 2015

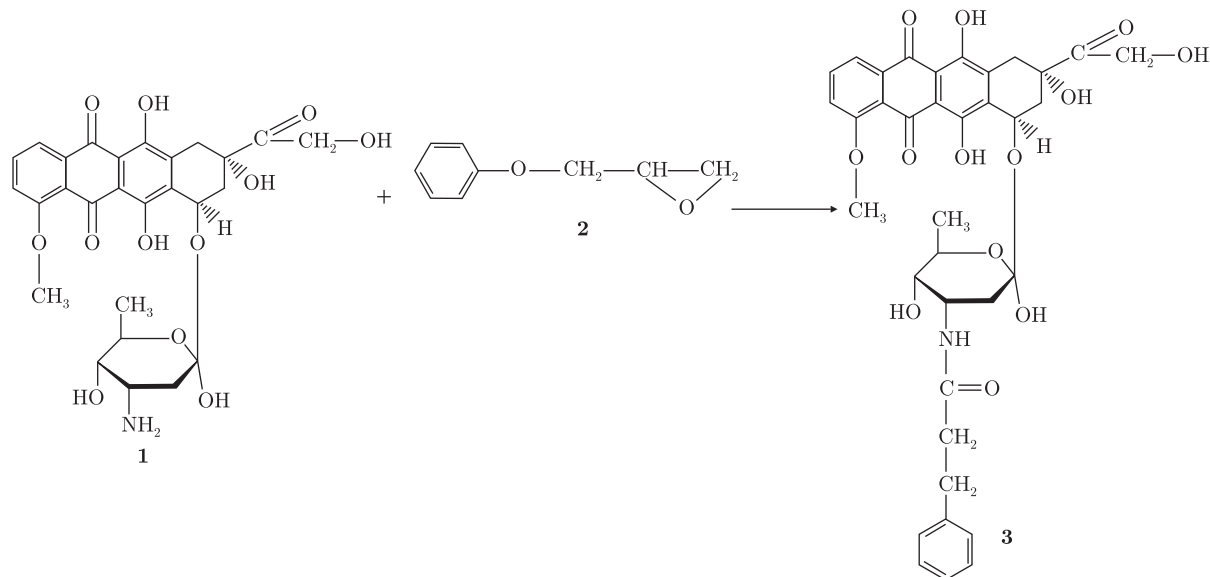


Інтерес до ПГБ зумовлений його високою біосумісністю, здатністю до ферментативної та гідролітичної деструкції [6]. Згідно з проведеними дослідженнями ПГБ-вмісних поліуретанів, ПГБ є біосумісним та біодеградабельним матеріалом, який можна використовувати при створенні композиційних матеріалів медичного призначення та розробці полімерних лікарських форм [6].

Введення до складу ЕПУ-матриці ПГБ дозволить покращити фізико-механічні властивості композиційного матеріалу, підвищити його біосумісність та здатність до біодеградації [7, 8].

Як лікарський препарат відзначимо доксорубіцин — протипухлинний антибіотик антрациклінового ряду, який вже понад 30 років використовують при лікуванні гематологічних онкологічних захворювань та інших пухлин різної локалізації (саркома м'яких тканин, остеогенна саркома) [9].

Схему модельної реакції доксорубіцину (Докс) з фенілгліцидиловим ефіром (ФГЕ) представлено так:



Тут **1** — Докс; **2** — ФГЕ; **3** — продукт реакції Докс й ФГЕ.

Таким чином, на основі ЕПУ-матриці, ПГБ і Докс можна отримати біологічно активні матеріали, які будуть поєднувати в собі корисні властивості вихідних сполук. В процесі варіювання вмісту компонентів у композиційному матеріалі можна змінювати його кінцеві властивості [9, 10].

Мета роботи — розробка нових епоксиполіуретанових композицій, які містять у своєму складі ПГБ і Докс та дослідження впливу наповнювачів на їх структуру та властивості.

Матеріали і методи дослідження. Синтез ЕПУ проводили в три стадії. На першій — отримували ізоціанатний форполімер на основі поліетеру (ПОПГ 2000) та 2,4(2,6)-толуїден-

діізоціанату (ТДІ 80/20) при мольному співвідношенні 1 : 2,2. На другій — епоксиполіуретановий кополімер шляхом взаємодії ізоціанатних груп ІФП з вторинними гідроксильними групами епоксидного олігомеру ЕД-20 (М 420, епоксидне число 21,6) при мольному співвідношенні 1 : 3,2. ЕД-20 використовували як розчинник і носій вторинних гідроксильних груп. Третя стадія — синтез ЕПУ основи. У реакційну суміш вводили подовжувач макроланцюга 1,4-бутандіол. В результаті отримували реакційну суміш ЕПУ кополімеру, лінійного ПУ та ЕД-20.

Композиційні матеріали були отримані при введенні в ЕПУ основи ПГБ (ТУ 22-001-03533441-2004, Красноярський інститут біофізики РАН) у масовій кількості від 0,1 до 3,0%. Доксорубіцин (Київмедпрепарат, КМП) був введений до складу ЕПУ в масовій кількості 0,29% (40 мг/14 г), що не перевищувало його терапевтичної дози [11]. Наважки ПГБ і Докс попередньо розчиняли в хлороформі (20 мл). Композиції отверджували аміним отверджувачем Л-20 епоксидних смол при температурі $(65 \pm 5)^\circ\text{C}$ впродовж 3-х діб [6]. Усі ЕПУ композиції отримували з однаковим вмістом Докс при варіюванні вмісту ПГБ.

Для дослідження можливості хімічної іммобілізації доксорубіцину на ЕПУ-матриці було проведено модельну реакцію Докс з ФГЕ. ЯМР спектри продукту реакції реєстрували на спектрофотометрі PicoSpin-45 фірми “Thermo Scientific” (США) у середовищі дейтерованого тетрагідрофурану (ТГФ).

ІЧ-спектри знімали на ІЧ спектрометрі “Tensor-37” фірми “Bruker” з перетворенням Фур’є в області $650\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Отримані спектри зіставляли між собою і контрольним зразком (ЕПУ) у рядах: збільшення масової концентрації ПГБ від 0,1 до 3,0% при сталій концентрації Докс.

Фізико-механічні показники, зокрема міцність на розрив і відносне подовження при розриві визначали за допомогою універсальної машини для розриву пластмас 2167 Р-50 з максимальною силою розриву 50 кН/см^2 , згідно з ГОСТ 14236-80.

Обговорення результатів. Використаний препарат доксорубіцин є відомим протипухлинним антибіотиком антрациклінового ряду з хімічною назвою (8S-цис)-10-(3-аміно-2,3,6-тридезоксис-альфа-L-ліксогексопіранозил)окси-7,8,9,10-тетра-гідро-6,8,11-тригідрокси-8-(гідроксиацетил)-1-метокси-5,12-нафтацендіон. Молекула Докс складається з тетрациклічного антрахіноїдного аглікону доксорубіцинону, з’єднаного глікозидним зв’язком з аміноцукром даунозаміном.

Цитостатичний ефект Докс обумовлений зв’язуванням з ДНК пухлинними клітинами, переважно їхнім ростом і проліферацією. Препарат може проникати між шари пар основ ДНК, пригнічуючи ДНК-залежний синтез РНК; так званий процес інтеркаляції [10].

Оскільки в молекулі доксорубіцину наявна NH_2 -група аміноцукру даунозаміну, то є можливість дослідити хімічну іммобілізацію на ЕПУ носії на прикладі модельної реакції Докс з модельною речовиною ФГЕ (див. схему).

Аналізуючи ЯМР спектр продукту реакції ФГЕ з Докс, було встановлено, що препарат піддається ковалентному зв’язуванню з ФГЕ шляхом взаємодії NH_2 -групи Докс з оксирановою групою ФГЕ (рис. 1).

На спектрі продукту реакції присутній сигнал 6,09 м.ч., що відповідає сигналу вторинного аміну (1H , $-\text{NH}-$). Сигнал 2,66 м.ч. вказує на розкриття оксиранового циклу та появу додаткової CH_2 -групи (2H , $-\text{CH}_2-$) в отриманому продукті. Таким чином, можна стверджувати, що Докс у складі ЕПУ буде піддаватися хімічній іммобілізації за рахунок взаємодії NH_2 -групи аміноцукру даунозаміну з оксирановою групою ЕД-20.

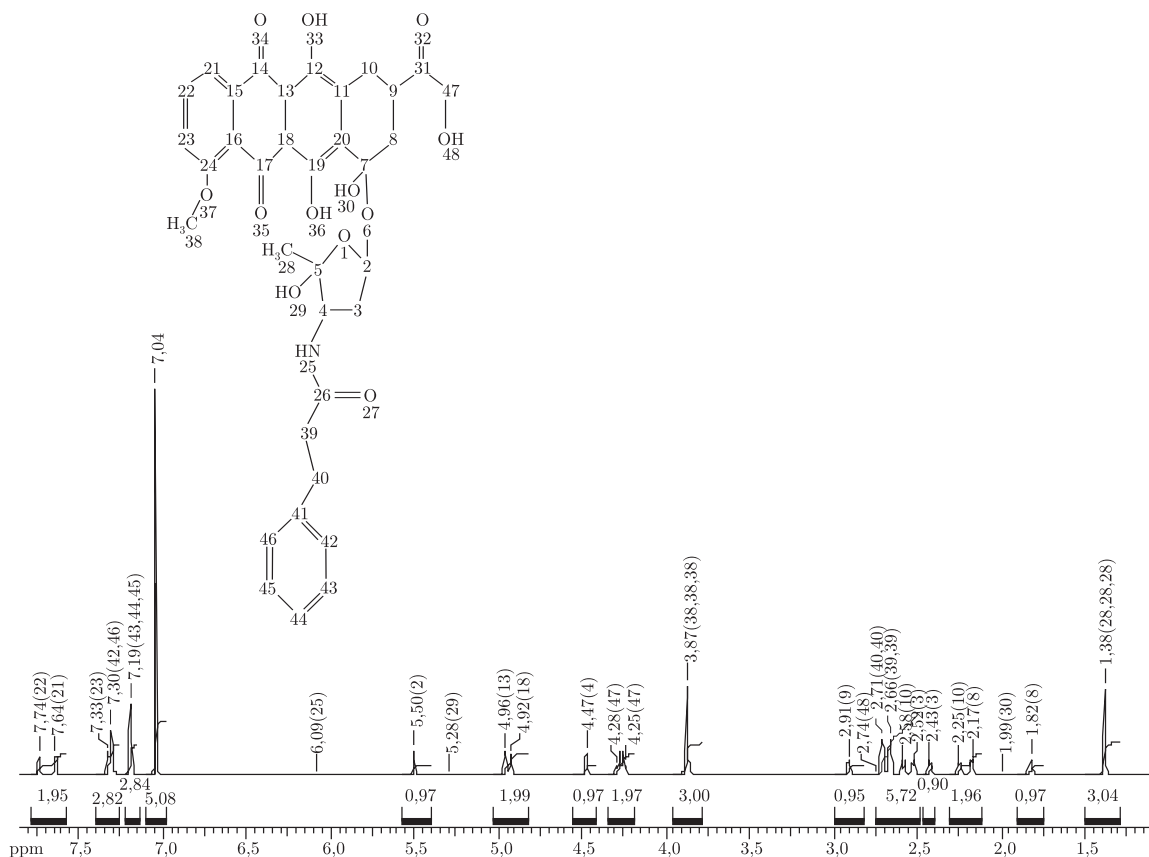


Рис. 1. ЯМР спектр продукту взаємодії доксорубіцину з фенілгліцидиловим ефіром

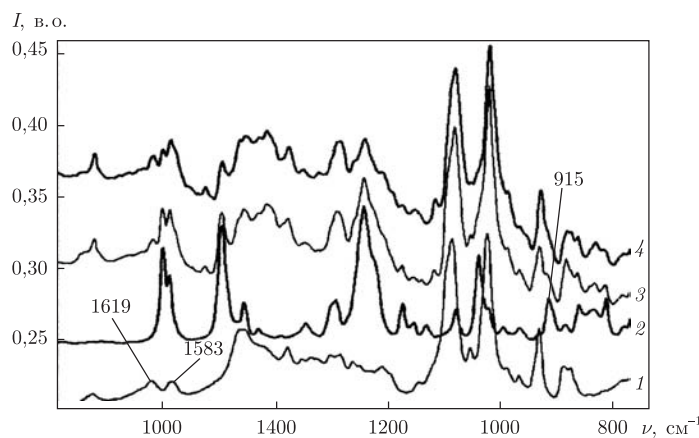


Рис. 2. ІЧ-спектри вихідних речовин і продукту реакції фенілгліцидилового ефіру і доксорубіцину: 1 – Докс; 2 – ФГЕ; 3 – ФГЕ + Докс на початку реакції; 4 – продукт реакції ФГЕ й Докс

Порівнюючи ІЧ-спектри продукту модельної реакції і вихідних речовин, спостерігали зміни інтенсивності смуг поглинання, що свідчить про хімічну взаємодію аміногруп препарату з епоксидними групами ФГЕ (рис. 2).

Спектр Докс в області $1500\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ має дві інтенсивні смуги 1619 cm^{-1} й 1583 cm^{-1} валентних коливань NH_2 -груп (див. криву 1 на рис. 2). Ці смуги відсутні в продукті реакції,

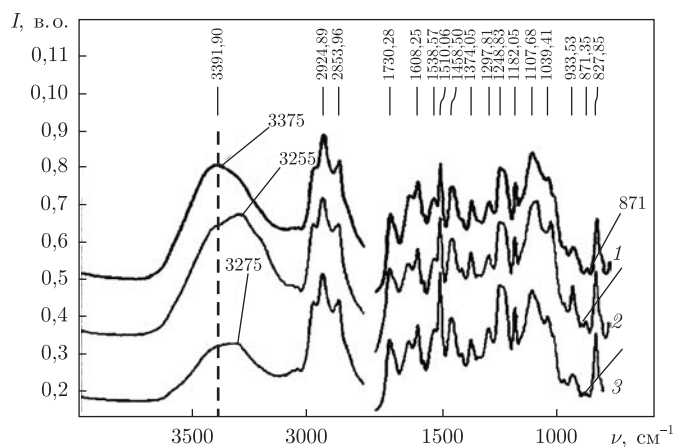


Рис. 3. ІЧ-спектри епоксиполіуретанових композиційних матеріалів, наповнених доксорубіцином і поліглідроксibuтиратом:

1 — ЕПУ (контроль); 2 — ЕПУ + 0,3% за масою ПГБ; 3 — ЕПУ + 0,3% за масою ПГБ + Докс

що свідчить про перетворення первинного аміну у вторинний (див. криві 3, 4). На спектрі ФГЕ присутня смуга 915 см^{-1} валентних коливань С–О зв'язків епоксидних груп (див. криву 2), але на спектрі продукту реакції ФГЕ з Докс (див. криві 3, 4) вона відсутня, що свідчить про розкриття епоксидного циклу. Поява широких смуг в області $1200\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ вказує на утворення додаткової кетонної групи С=О та CH_2 -групи у залишку ФГЕ (див. криві 3, 4).

Методом ІЧ спектроскопії досліджено структуру отриманих композитів: ЕПУ вихідний, наповнений ПГБ різної масової концентрації 0,1, 0,3, 0,6, 3,0%, а також Докс у кількості 0,29% за масою (рис. 3).

За результатами ІЧ спектроскопії встановлено (див. рис. 3), що введення наповнювачів до ЕПУ приводить до перерозподілу системи водневих зв'язків і часткової зміни структури полімеру. В області $800\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ при введенні Докс спостерігається зменшення інтенсивності смуги 871 см^{-1} , що відповідає за валентні коливання оксиранового циклу. Це вказує на взаємодію оксиранового циклу ЕПУ основи з аміногрупою Докс. При введенні ПГБ у композицію в кількості 0,3% за масою (див. криву 2) спостерігається перерозподіл інтенсивності смуги поглинання в області $3100\text{--}3600\text{ см}^{-1}$, чутливої до водневих зв'язків. Смуга при 3275 см^{-1} , яка характеризує валентні коливання асоційованих NH- й OH-груп при введенні ПГБ до 0,3% за масою збільшує свою інтенсивність і зсувається в бік менших частот ($\sim 3255\text{ см}^{-1}$), що говорить про виникнення більш зв'язаних водневими зв'язками груп NH й OH. Формується більш щита структура, що в свою чергу приводить до покращання фізико-механічних властивостей досліджуваних композицій. При введенні Докс у композицію смуга валентних коливань 3323 см^{-1} зсувається в область більших частот 3375 см^{-1} . Утворюються менш зв'язані водневими зв'язками групи NH й OH, що, вірогідно, пов'язано з перегрупуванням сітки міжмолекулярних водневих зв'язків в присутності Докс, його ковалентним зв'язуванням з ЕПУ-матрицею за оксирановим циклом.

При проведенні фізико-механічних досліджень встановлено, що міцність ЕПУ композицій залежно від ПГБ і Докс має нелінійний характер (табл. 1).

Доведено, що композиції, які містять Докс або ПГБ, мають нижчі значення міцності на розрив, ніж композиції, в яких присутні обидва наповнювачі. Введення до складу

Таблиця 1. Фізико-механічні показники композитних матеріалів залежно від складу

Зразок	Масовий склад композиції, %	Міцність на розрив, МПа	Відносне подовження, %
1	ЕПУ	18,7 ± 0,2	13,6 ± 0,3
2	1. ЕПУ + 0,1 ПГБ	8,2 ± 0,4	34,4 ± 0,3
3	2. ЕПУ + 0,3 ПГБ	7,4 ± 0,4	43,7 ± 0,2
4	3. ЕПУ + 0,6 ПГБ	6,7 ± 0,2	39,3 ± 0,5
5	4. ЕПУ + 3 ПГБ	8,5 ± 0,4	33,75 ± 0,4
6	ЕПУ + Докс 0,29	14,0 ± 0,6	7,0 ± 0,3
7	ЕПУ + Докс 0,29 + 0,1 ПГБ	17,0 ± 0,3	10,0 ± 0,4
8	ЕПУ + Докс 0,29 + 0,3 ПГБ	18,0 ± 0,1	8,8 ± 0,1
9	ЕПУ + Докс 0,29 + 0,6 ПГБ	10,0 ± 0,2	6,4 ± 0,3
10	ЕПУ + Докс 0,29 + 3,0 ПГБ	13,0 ± 0,3	6,6 ± 0,2

ЕПУ доксорубіцину призводить до зменшення міцності на розрив вихідного ЕПУ з 18,7 до 14,0 МПа. У композиціях, наповнених як ПГБ, так і доксорубіцином, цей показник підвищується. Максимальне значення міцності на розрив спостерігається для композицій з ПГБ у кількості 0,1 й 0,3% за масою та постійним вмістом Докс 0,29% за масою. При цьому зменшується відносне подовження в 1,4–2,1 раза, що може бути пов'язано з утворенням більш щільної структури композиційного матеріалу, яка зумовлює міцнісні властивості. В зразках ЕПУ з ПГБ, навпаки, спостерігається збільшення відносного подовження в порівнянні з контрольним зразком в 2,5–3,2 раза. Враховуючи отримані результати, введення ПГБ до складу ЕПУ у масових концентраціях 0,1 й 0,3% є найбільш оптимальними з точки зору розробки нових композиційних матеріалів для медицини з достатньою міцністю та еластичністю.

Зміни в ІЧ-спектрах отриманих зразків ЕПУ композиційних матеріалів, наповнених ПГБ й Докс, зумовлені перерозподілом та утворенням нових міжмолекулярних зв'язків, зокрема водневих, а також хімічною іммобілізацією доксорубіцину по аміногрупі. Отримані результати корелюють з даними фізико-механічних досліджень.

Таким чином, у результаті проведених досліджень вивчено вплив наповнювачів на фізико-механічні властивості отриманих ЕПУ композиційних матеріалів. Показано, що введення ПГБ до складу ЕПУ у масових концентраціях 0,1 й 0,3% є найбільш оптимальними з точки зору розробки нових композиційних матеріалів для виготовлення кісткових імплантатів, які б володіли достатньою міцністю та еластичністю.

На прикладі модельної реакції Докс з ФГЕ методами ЯМР й ІЧ спектроскопії підтверджено можливість хімічної іммобілізації Докс на ЕПУ носії взаємодією NH₂-групи аміноцукру даунозаміну Докс з оксирановою групою ЕД-20.

За результатами ІЧ спектроскопічних досліджень введення до складу епоксиполіуретану ПГБ та Докс приводить до змін у структурі полімеру за рахунок перерозподілу та утворення нових міжмолекулярних водневих зв'язків і ковалентного зв'язування лікарського препарату з полімерною матрицею, що, в свою чергу, впливає на кінцеві фізико-механічні властивості композита.

За своїми фізико-механічними властивостями досліджувані епоксиполіуретанові композиційні матеріали, які містять у своєму складі полі-3-гідроксибутират і доксорубіцин можуть бути використані для створення нових біологічно активних імплантатів кісткової тканини.

1. Галатенко Н. А., Куксін А. М., Рожнова Р. А., Астапенко О. О. Поліуретан-епоксидні композиції з підвищеними механічними властивостями для реконструктивних операцій у щелепно-лицьовій хірургії // Доп. НАН України. – 2007. – № 3. – С. 142–148.
2. Горбунова Н. О., Галатенко Н. А., Рожнова Р. А., Куксін А. М. Синтез та дослідження біоактивних наноструктурованих поліуретан-епоксидних композиційних матеріалів // Там само. – 2010. – № 2. – С. 144–148.
3. Brzeska Janik H., Kowalczyk M., Rutkowska M. Preliminary investigations of biocompatibility of polyurethanes based on synthetic polyhydroxybutyrate // Eng. of Biomater. – 2011. – **14**. – P. 106–108.
4. Resiak I., Rokicki G. Modyfikowane poliuretany do zastosowac medycznych // Polimery. – 2000. – No 9. – S. 592–602.
5. Рожнова Р. А., Галатенко Н. А., Замуліна Л. І. та ін. Вивчення біодеструкції полімерних лікарських форм з іммобілізованими нестероїдними протизапальними препаратами в модельних середовищах // Доп. НАН України. – 2006. – № 8. – С. 177–181.
6. Галатенко Н. А., Куксін А. М., Рожнова Р. А., Астапенко О. О. Біодеградуемий матеріал біоактивної дії на основі поліуретан-епоксидних композицій як носій лікарських речовин // Полімер. журн. – 2008. – **230**, № 2. – С. 169–173.
7. Brzeska J., Dacko P., Janeczek H. et al. Influence of synthetic polyhydroxybutyrate on selected properties of novel polyurethanes for medicine. Polyurethanes based on aliphatic diisocyanate in hard segments // Polimery. – 2011. – **1**. – P. 27–34.
8. Brzeska J., Janik H., Kowalczyk M., Rutkowska M. The properties of polyurethanes based on synthetic polyhydroxybutyrate for medical application // Bull. of the Polish Acad. of Sci.: Techn. Sci. – 2014. – **62**, No 1. – P. 56–60.
9. Ferreira M. J., Duarte N., Gyemant N. Interaction between doxorubicin and the resistance modifier stilbene on multidrug resistant mouse lymphoma and human breast cancer cells // Anticancer Res. – 2006. – **26**, No 5A. – P. 35–41.
10. Elbl L., Vasova I., Navratil M. et al. Late cardiotoxicity in patients with malignant lymphoma treated with doxorubicin chemotherapy // J. Vnitr Lek. – 2006. – **52**, No 4. – P. 328–38.
11. Ипатова О. М., Зыкова М. Г., Торховская Т. И. и др. Возможности использования фосфолипидной наносистемы с глицерилризиновой кислотой (Фосфоглив) для оптимизации лекарственных препаратов, на примере доксорубицина и будесонида // Биомед. химия. – 2009. – **55**, № 2. – С. 185–194.

*Інститут хімії високомолекулярних сполук
НАН України, Київ*

Надійшло до редакції 27.07.2014

С. А. Лукашевич, Р. А. Рожнова, Н. А. Галатенко, Г. А. Козлова

Епоксиполіуретановые композиционные материалы, наполненные полигидроксибутиратом и доксорубицином для изготовления костных имплантатов

На основе эпоксиполіуретановой (ЭПУ) композиции с использованием наполнителей полигидроксибутирата (ПГБ) и доксорубицина были получены новые биологически активные полимерные материалы, которые могут быть использованы как костные имплантаты. Изучено влияние наполнителей на физико-механические свойства полученных ЭПУ композиционных материалов и установлен оптимальный массовый состав ПГБ 0,1 и 0,3%. Методом ИК спектроскопии показано влияние наполнителей на структуру композиций. На примере модельной реакции доксорубицина с фенилглицидиловым эфиром показана возможность химической иммобилизации лекарственного препарата на ЭПУ носителе.

Epoxy polyurethane composites filled with polyhydroxybutyrate and doxorubicin for the manufacture of bone implants

On the basis of epoxy polyurethane (EPU) compositions of fillers (polyhydroxybutyrate) (PHB) and doxorubicin), the new biologically active polymer materials that can be used as bone implants are obtained. The effect of fillers on the physical and mechanical properties of the EPU composite materials is studied, and the optimum compositions of PHB to be 0.1 and 0.3 wt. % are determined. The method of IR spectroscopy shows the effect of fillers on the structure of the compositions. By the example of a model reaction of doxorubicin with phenyl glycidyl ether, the possibility of the chemical immobilization of the drug on the EPU carrier is shown.

Ю. В. Савельєв, Л. А. Марковська, О. Р. Ахранович,
О. О. Савельєва, Н. Й. Пархоменко, Л. П. Робота

Біодеградуючі пінополіуретани на основі природно відновлювальних компонентів

(Представлено членом-кореспондентом НАН України Ю. Ю. Керчею)

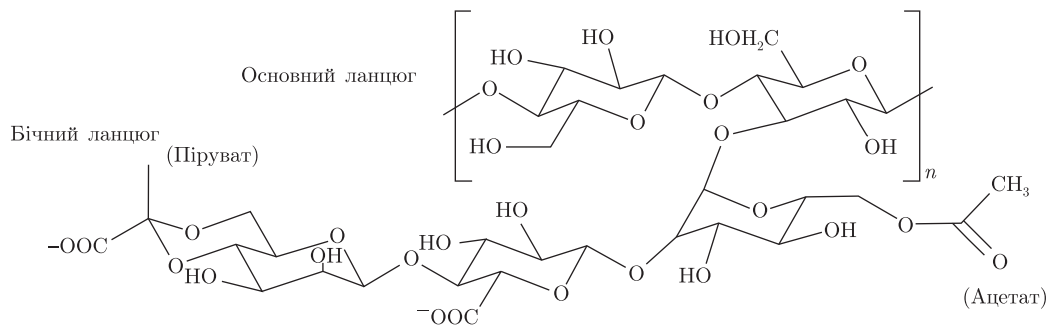
Синтезовані нові полімерні матеріали з використанням продуктів біотехнологічного походження — екзополісахаридів (ЕПС) ксантану і бактеріальної целюлози з масовим вмістом останніх від 2 до 50% із збереженням основних функціональних властивостей ППУ-матриці. Показано, що спосіб введення ЕПС до реакційної суміші при синтезі пінополіуретанів (ППУ) та його природа істотно впливають на структуру та систему міжмолекулярних взаємодій в ППУ, що є фактором регулювання функціональних властивостей цих полімерів.

Традиційні напрями утилізації полімерних матеріалів (вторинна переробка, спалювання або захоронення) не можуть бути використані повсюдно в силу багатьох їх недоліків і обмежень [1]. Отримання біодеградуючих полімерів забезпечується введенням до синтетичного полімеру природного компонента [2]. Вбудовування в архітектуру макромолекули природних сполук, “слабких ланцюгів” значно прискорює її деградацію та є перспективним методом надання макромолекулам здатності до руйнування [3]. Так, введення природних дисахаридів у макроланцюг при створенні пінополіуретанів (ППУ) ініціює процес деструкції під дією різних факторів навколишнього середовища [4, 5]. У роботі [6] запропоновано спосіб отримання деградуючих ППУ, у склад яких вводять природні полісахариди, що мають не менше двох реакційноздатних функціональних груп на елементарну комірку.

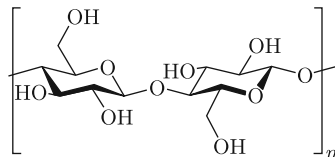
Мета даного дослідження — створення нових полімерних матеріалів поліфункціонального призначення, здатних до деградації під впливом факторів навколишнього середовища після закінчення терміну їх експлуатації з використанням продуктів біотехнологічного походження, що мають ряд переваг відносно полісахаридів рослинного походження, найважливішими з яких є кліматична та сезонна незалежність.

Пінополіуретани отримували на основі: етерів поліоксипропіленгликолю ММ від 2500 до 5003 (ПОПГ-2500, ПОПГ-3003, ПОПГ-3603–2П, ПОПГ-5003); естерів ММ 500, 800 й 2200 (П-7, ПДА-800, П-2200); 2,4(2,6)-толуїдендізоціанату (ТДІ): $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_3(\text{NCO})_2$; каталізаторів: октоата олова (ОО) і *трис*-(диметиламінометил)фенолу (УП-606/2); кремнієорганічного стабілізатора піни — блок-кополімеру полідиметилсилоксану й оксидів алкіленів (КЕП-2) і вазелінового масла; продуктів біотехнологічного походження — екзополісахаридів (ЕПС): ксантану (Кс) — Xanthan gum from *Xanthomonas campestris* (“Sigma”) ($\text{C}_{35}\text{H}_{49}\text{O}_{29}$)_n, ММ 2000000–50000000, що використовували в сухому (нативному) стані та у вигляді 15% водного гелю, формула якого

© Ю. В. Савельєв, Л. А. Марковська, О. Р. Ахранович, О. О. Савельєва, Н. Й. Пархоменко, Л. П. Робота, 2015



та кріогенно подрібненої бактеріальної целюлози (БЦ) (позаклітинний полімер β -1,4-глюкан, ступінь полімеризації 3750–6000), отриманої культивуванням симбіозу *Medusomyces gisevii* J. Lindau, формула якого



Пінополіуретани отримували змішуванням поліефірного компонента: суміш поліетерів і поліестерів ММ 500–5000, ОО, Н₂О, УП-606/2, вазелінового масла, КЕП-2 й ЕПС з ізоціанатним компонентом ТДІ. Спінювання здійснювалося за рахунок діоксиду вуглецю, що виділяється при взаємодії діізоціанату (ТДІ) з водою через стадію утворення та розкладу карбамінової кислоти.

Таким чином, синтезовано ППУ з масовим вмістом 2–8% БЦ(нативна) (ППУ/БЦ(нативна)), ППУ з масовим вмістом 12,5–50% сухого Кс(нативний) (ППУ/Кс(нативний)) і ППУ на основі ксантану у вигляді 15% водного гелю (ППУ/Кс(гель)) з масовим вмістом сухого Кс 23–51,2%. Об'єктом порівняння є ППУ без вмісту ЕПС (ППУ-матриця).

Наявність у пінополіуретанів на основі екзополісахаридів (ППУ/ЕПС) хімічного зв'язку між ЕПС і ТДІ встановлювали методом піролітичної мас-спектрометрії (ПМС) на мас-спектрометрі МХ-1321, згідно з публікацією [7].

Було визначено: фізико-механічні властивості, руйнівну напругу при розтяганні на розривній машині FU-1000 (Німеччина) [8], вологопоглинання і паропроникність [9].

Дослідження деградації ППУ здійснювали аналогічно методики [10], яка дозволяє моделювати процеси, що відбуваються в природних умовах. Зразки інкубували в контейнери з ґрунтом (рН 7,3; відносна вологість 60%, температура 12–25 °С) на термін від 30 до 120 діб. Аналіз мікрофлори ґрунту показав наявність грибів родів *Rhizopus*, *Aspergillus*, *Penicillium*. Біологічну активність ґрунту встановлювали за інтенсивністю розкладання лляного полотна [11]. Використаний ґрунт мав середню біологічну активність: втрата маси лляного полотна після 30-денної витримки становила 34,6%. Швидкість деградації контролювали за втратою маси зразків через певні проміжки часу.

Дію кислої та лужної середовищ визначали, витримуючи зразки ППУ в 0,1 н. розчинах НСІ й КОН відповідно впродовж 60-ти діб при 20–22 °С.

Аналіз температурної залежності загального іонного струму, що характеризує виділення летких продуктів термодеструкції ЕПС ксантану, показав, що його повний термічний розклад відбувається у вузькому інтервалі температур з максимальною інтенсивністю при 243 °С (крива 1 — Кс(нативний) на рис. 1, а). Крива 2 температурної залежності

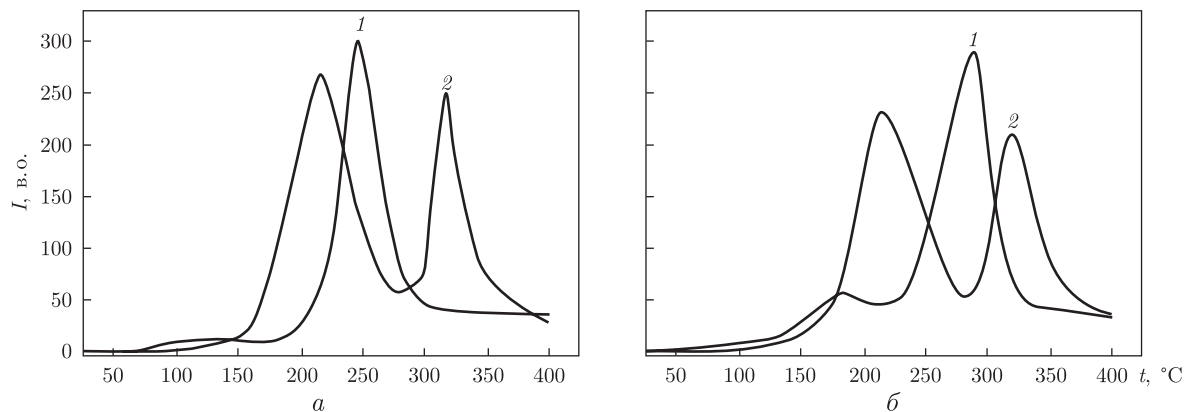


Рис. 1. Температурна залежність інтенсивності виділення летких продуктів термодеструкції: *a* — Кс(нативний) і ППУ/Кс(гель) (15%) відповідно криві 1 і 2; *б* — БЦ(нативна) і ППУ/БЦ(нативна) відповідно криві 1 і 2

загального іонного струму виділення летких продуктів термодеструкції ППУ/Кс(гель) показує, що його повний термічний розклад відбувається в дві стадії з відповідними максимумами на температурній залежності інтенсивності виділення летких продуктів в області температур 220 °С для першої стадії та 317 °С — для другої, тобто пік, який відповідає руйнуванню Кс, відсутній.

На кривій 2 температурної залежності загального іонного струму (рис. 1, б) виділення летких продуктів термодеструкції ППУ/БЦ з максимумами в області температур 220 і 320 °С пік розкладання БЦ(нативна) при 290 °С також відсутній (див. криву 1). Таким чином, на основі отриманих методом ПМС даних можна зробити висновок, що введення ЕПС у ППУ як у стані водних гелів, так і в нативному приводить до утворення внутрішньо- і міжмолекулярного водневого зв'язування між гідроксилами ЕПС й ТДІ, а також уретановими і сечовинними групами ППУ.

Результати дослідження фізико-механічних властивостей синтезованих ППУ/ЕПС демонструє табл. 1, з якої видно, що введення ЕПС ксантану в ППУ у нативному стані або в стані гелю по-різному впливає на міцність отриманого ППУ. Введення в ППУ ксантану у вигляді 15% гелю приводить до значного зменшення руйнівної напруги ППУ. Міцність ППУ/Кс(нативний) навіть дещо збільшується в порівнянні з контрольним зразком

Таблиця 1. Фізико-механічні властивості пінополіуретану

Зразок	Руйнівна напруга, МПа	Паропроникність, мг/(см ² · год)	Вологопоглинання, %
ППУ-матриця	0,230	4,35	0,03
ППУ + Кс(гель) 23%	0,070	4,25	1,60
ППУ + Кс(гель) 37%	0,065	4,36	1,84
ППУ + Кс(гель) 51%	0,058	4,50	2,30
ППУ + Кс(нативний) 12,5%	0,250	4,25	1,30
ППУ + Кс(нативний) 25%	0,255	4,52	1,45
ППУ + Кс(нативний) 37,5%	0,264	5,21	1,51
ППУ + Кс(нативний) 50,0%	0,285	6,00	1,54
ППУ + БЦ(нативна) 2%	0,240	4,58	0,37
ППУ + БЦ(нативна) 4%	0,250	5,23	0,38
ППУ + БЦ(нативна) 8%	0,259	5,03	0,38

ППУ-матриця (ППУ, що не містить ЕПС). Значно збільшується вологопоглинання і паропроникність ППУ із введенням Кс(нативний) і Кс(гель). Міцність ППУ/БЦ зростає із збільшенням кількості введеної БЦ(нативна), підвищується вологопоглинання і паропроникність.

Для дослідження деградації ППУ/ЕПС було піддано впливу різних факторів, що моделюють процеси навколишнього середовища: дії кислого та лужного середовищ та інкубування в ґрунт. Втрату маси зразками ППУ/Кс(гель) після впливу різних деструктивних факторів демонструє табл. 2, згідно даних якої бачимо, що внаслідок дії цих середовищ та інкубації в ґрунті зразки ППУ/Кс(гель) деградують значно більше, ніж зразок ППУ-матриця. Показано, що вже через 30 діб інкубації в ґрунті втрата маси зразками ППУ/Кс(гель) перевищує фактичний вміст Кс у ППУ. Втрата маси зразком ППУ-матриця після 4-місячної інкубації в ґрунті незначна (0,15%), а зразками ППУ/Кс(гель) становить 42,90–77,11%, ППУ/Кс(нативний) (25, 37,5, 50%) — 43,90, 45,7, 53,15%, ППУ/БЦ (2–8%) — 0% (див. табл. 2). Внаслідок дії кислого та лужного середовищ впродовж 60-ти діб відбувається фрагментація (руйнування) зразків ППУ/Кс(гель), а для зразків ППУ/Кс(нативний) (25, 37,5, 50%) втрата маси становить 21,0, 21,60, 30,9% та 9,65, 22,77, 31,0% відповідно (див. табл. 2). ППУ, що модифіковані 2 й 4% БЦ(нативна) після дії цих середовищ, мають більш низьку здатність до деградації в порівнянні з ППУ-матрицею, яка підвищується із збільшенням концентрації введеної нативної БЦ у ППУ і при вмісті 8% БЦ(нативна) в ППУ втрата маси становить 3,06 й 5,45% відповідно. Ці показники у 1,6 й 2,8 разів перевищують втрату маси зразком ППУ-матриця для відповідних умов.

Таким чином, створенні нові полімерні матеріали з використанням продуктів біотехнологічного походження — екзополісахаридів Кс і БЦ з масовим вмістом останніх від 2 до 50% із збереженням основних функціональних властивостей ППУ-матриці. Введення ЕПС у ППУ як у стані водних гелів, так і у нативному приводить до утворення внутрішньо- і міжмолекулярного водневого зв'язування між гідроксилами ЕПС і ТДІ, а також уретановими і сечовинними групами ППУ. ППУ, що модифіковані екзополісахаридом ксантаном як нативним, так і в стані гелю, є деградабельними в умовах навколишнього середовища. При цьому втрата маси полімерного зразка значно перевищує вміст Кс у ППУ/Кс, тобто ЕПС ініціює за цих умов процес деградації полімерів. Введення БЦ(нативна) в ППУ за певних

Таблиця 2. Визначення деградації пінополіуретану

Зразок	Втрата маси після 60 діб гідролізу (20 °С), %		Втрата маси після витримки в ґрунті, %			
	0,1 н. розчин НСІ	0,1 н. розчин КОН	1 міс. інкубації	2 міс. інкубації	3 міс. інкубації	4 міс. інкубації
ППУ-матриця	1,92	1,96	0,0	0,0	0,00	0,15
ППУ + Кс(гель) 23%	26,0	9,24	25,60	35,4	38,50	42,90
ППУ + Кс(гель) 37%	33,0	18,4	53,50	55,20	58,3	60,70
ППУ + Кс(гель) 51%	Фрагмент.	Фрагмент.	46,00	66,09	71,70	76,90
ППУ + Кс(нативний) 12,5%	8,25	7,93	11,50	12,30	14,80	16,80
ППУ + Кс(нативний) 25%	21,0	9,65	22,20	23,50	31,17	43,30
ППУ + Кс(нативний) 37,5%	21,60	22,77	40,50	43,50	44,27	45,70
ППУ + Кс(нативний) 50%	30,9	31,0	42,50	52,10	52,23	53,15
ППУ + БЦ(нативна) 2%	0,24	0,20	0	0	0	0
ППУ + БЦ(нативна) 4 %	0,98	0,61	0	0	0	0
ППУ + БЦ(нативна) 8%	3,06	5,45	0	0	0	0

умов ініціює процес деградації під дією кислого та лужного середовищ, але не ініціює процес деградації ППУ за умов інкубації в ґрунті.

Таким чином, спосіб введення ЕПС до реакційної суміші при синтезі ППУ та його природа істотно впливають на структуру та систему міжмолекулярних взаємодій в ППУ, що є фактором регулювання функціональних властивостей цих полімерів.

Роботу виконано в рамках цільової комплексної програми фундаментальних досліджень НАН України “Фундаментальні проблеми створення нових речовин і матеріалів хімічного виробництва” на 2012–2016 рр.

1. Shah A. A., Hasan F., Hameed A. et al. Biological degradation of plastics: a comprehensive review // Biotechnol. Adv. – 2008. – No 26. – P. 246–265.
2. Савельєв Ю. В., Веселов В. Я., Сухорукова С. А. та ін. Гібридні полімерні системи поліуретан полісахарид // Вопр. хімії и хім. технології. – 2003. – 25, № 6. – С. 100–103.
3. Varma A. J., Kennedy J. F., Galgali P. Synthetic polymers functionalized by carbohydrates: a review // Carbohydrate Polym. – 2004. – 56, No 4. – P. 429–445.
4. Пат. 37345 Україна, МПК C08G18/08, C08K3/34, C08K5/03, C08K5/06 Пінополіуретановий матеріал / Ю. В. Савельєв, Л. А. Марковська, О. О. Савельєва, Н. Й. Пархоменко. – Заявл. 09.03.2006; Опубл. 25.11.2008, Бюл. № 22.
5. Савельєв Ю. В., Янович І. В., Марковська Л. А. та ін. Створення нових лактозовмісних пінополіуретанів, здатних до деградації в навколишньому середовищі // Доп. НАН України. – 2011. – № 7. – С. 138–142.
6. Пат. 68668 Україна, МПК⁸ C 08 J 9/08, C 08 K 3/34, C 08 K 5/03, C 08 K 5/06. Пінополіуретановий матеріал / Ю. В. Савельєв, І. В. Янович, Л. А. Марковська, О. Р. Ахранович. – Заявл. 12.07.2011; Опубл. 10.04.2012, Бюл. № 7.
7. Хмельницький Р. А., Лукашенко І. М., Бродский Е. С. Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений. – Москва: Химия, 1980. – 280 с.
8. ГОСТ 29088–91. Материалы полимерные ячеистые эластичные. Определение условной прочности и относительного удлинения при разрыве.
9. ГОСТ 22900–78. Кожа искусственная и пленочные материалы. Методы определения паропрооницаемости и влагопоглощения.
10. Ермолович О. А., Макаревич А. В., Гончарова Е. П., Власова Г. М. Методы оценки биоразлагаемости полимерных материалов / Биотехнология. – 2005. – № 4. – С. 47–54.
11. Бабьева И. П., Зенова Г. М. Биология почв. – Москва: Изд-во Моск. ун-та, 1989. – 320 с.

*Інститут хімії високомолекулярних сполук
НАН України, Київ*

Надійшло до редакції 23.07.2014

**Ю. В. Савельєв, Л. А. Марковська, Е. Р. Ахранович, О. А. Савельєва,
Н. Й. Пархоменко, Л. П. Робота**

Биодеградирующие пенополиуретаны на основе природно возобновляемых компонентов

Синтезированы новые полимерные материалы с использованием продуктов биотехнологического происхождения — экзополисахаридов (ЭПС) ксантана и бактериальной целлюлозы с массовым содержанием последних от 2 до 50% при сохранении основных функциональных свойств ППУ-матрицы. Показано, что способ введения ЭПС в реакционную смесь при синтезе пенополиуретанов (ППУ) и его природа существенно влияют на структуру и систему межмолекулярных взаимодействий в ППУ, что является фактором регулирования функциональных свойств этих полимеров.

**Yu. V. Savelyev, L. A. Markovskaya, E. R. Akhranovich, O. A. Savelyeva,
N. I. Parkhomenko, L. P. Robota**

Biodegradable polyurethane foams based on naturally renewable components

New polymeric materials have been synthesized, by using natural products of the biotechnological origin – exopolysaccharides: xanthane and bacterial cellulose. Their contents are about 2–50 wt%. The basic functional properties of the polyurethane foam (PUF) matrix were not changed with increase of the natural compound content. It is shown that the method of incorporation of exopolysaccharides (EPS) into the reaction mixture, as well as the EPS origin, has a significant effect on the structure and intermolecular interactions in PUFs, allowing one to adjust the functional properties of these polymers.

Ю. О. Тітов, Н. М. Білявина, В. Я. Марків,
 член-кореспондент НАН України **М. С. Слободяник,**
В. В. Полубінський

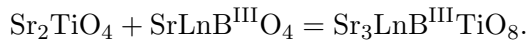
Шаруваті перовськіти $\text{Sr}_3\text{LnB}^{\text{III}}\text{TiO}_8$ ($\text{B}^{\text{III}} - \text{Sc, In}$)

Термообробкою шихти Sr_2TiO_4 й $\text{SrLnB}^{\text{III}}\text{O}_4$ ($\text{B}^{\text{III}} - \text{Sc, In}$) синтезовано скандатотитанати $\text{Sr}_3\text{LnScTiO}_8$ ($\text{Ln} - \text{La, Pr, Nd, Sm, Eu}$) та індатотитанати $\text{Sr}_3\text{LnInTiO}_8$ ($\text{Ln} - \text{La, Pr, Nd}$) з одношаровою шаруватою перовськітоподібною структурою (ШПС). Методом рентгенівської дифракції на порошках визначено ШПС $\text{Sr}_3\text{LnInTiO}_8$ ($\text{Ln} - \text{La, Pr, Nd}$). Встановлено належність їх ШПС до структурного типу SrLaInO_4 (пр. гр. $Pbca$). Значення факторів недостовірності R_B становлять 0,055 ($\text{Ln} - \text{La}$), 0,062 ($\text{Ln} - \text{Pr}$) та 0,058 ($\text{Ln} - \text{Nd}$). Проаналізовано особливості ШПС $\text{Sr}_3\text{LnB}^{\text{III}}\text{TiO}_8$ ($\text{B}^{\text{III}} - \text{Sc, In}$) та встановлено взаємозв'язки склад – будова ШПС.

Наявність ряду цінних властивостей у сполук Руддлесдена–Поппера із шаруватою перовськітоподібною структурою (ШПС) [1] обумовлює безсумнівну актуальність задачі синтезу нових представників цього сімейства. На відміну від численних одношарових сполук Руддлесдена–Поппера з атомами лужноземельних металів та рідкісноземельних елементів (РЗЕ) в А-позиції ШПС, кількість відомих сполук цього сімейства з різнотипними атомами в В-позиції ШПС на даний час дуже обмежена [2–5].

Мета даної роботи – синтез та визначення будови ШПС нових одношарових сполук Руддлесдена–Поппера загального складу $\text{Sr}_3\text{LnB}^{\text{III}}\text{TiO}_8$ ($\text{B}^{\text{III}} - \text{Sc, In}$).

Синтез полікристалічних зразків загального складу $\text{Sr}_3\text{LnB}^{\text{III}}\text{TiO}_8$ ($\text{B}^{\text{III}} - \text{Sc, In}$) проводився за керамічною технологією (двостадійна термообробка при 1570 К ($\tau = 3 + 3$ год) з проміжною перешихтовкою) із попередньо отриманих прекурсорів за рівнянням:



Титанат стронцію Sr_2TiO_4 синтезовано термообробкою спільноосаджених гідроксикарбонатів (СОГК) [6], скандати та індати $\text{SrLnB}^{\text{III}}\text{O}_4$ ($\text{B}^{\text{III}} - \text{Sc, In}$) – термообробкою спільнозакристалізованих нітратів [7, 8]. У випадку відсутності відповідної сполуки використовувався багатофазовий зразок валового складу $\text{SrLnB}^{\text{III}}\text{O}_4$ ($\text{B}^{\text{III}} - \text{Sc, In}$).

Рентгенівські дифракційні спектри полікристалічних зразків записували на дифрактометрі ДРОН-3 у дискретному режимі (крок сканування $0,03^\circ$, експозиція в точці 5 с) на мідному фільтрованому випромінюванні. Управління процесом зйомки та збором інформації, початкова обробка дифрактограм, а також структурні розрахунки виконано з використанням апаратно-програмного комплексу [9].

Рентгенофазовий аналіз отриманих зразків показав, що в досліджуваних системах утворюється обмежена область сполук $\text{Sr}_3\text{LnB}^{\text{III}}\text{TiO}_8$ з одношаровою ШПС: для індатотитанатів $\text{Sr}_3\text{LnInTiO}_8$ реалізується при $\text{Ln} - \text{La} - \text{Nd}$, а для скандатотитанатів $\text{Sr}_3\text{LnScTiO}_8$ – при $\text{Ln} - \text{La} - \text{Eu}$. Слід відзначити, що термооброблені при 1570 К зразки скандатотитанатів містили незначну ($\sim 5\%$) домішку неідентифікованих фаз(и). Підвищення температури термообробки до 1670 К дещо зменшували вміст домішок, однак для повного їх видалення, очевидно, необхідні температури значно вищі за 1670 К.

© Ю. О. Тітов, Н. М. Білявина, В. Я. Марків, М. С. Слободяник, В. В. Полубінський, 2015

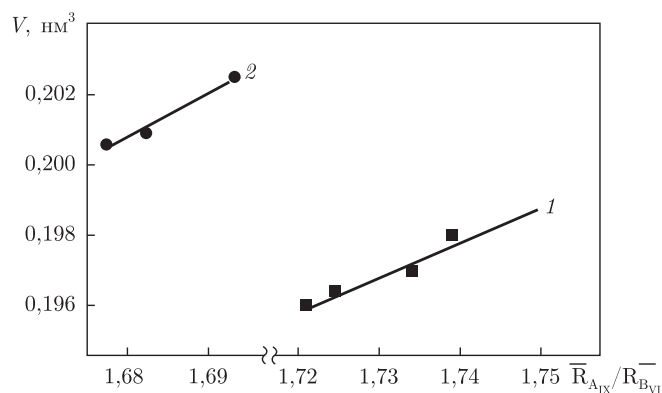


Рис. 1. Залежності об'ємів кристалічних ґраток $\text{Sr}_3\text{LnScTiO}_8$ (1) та $\text{Sr}_3\text{LnInTiO}_8$ (2) від співвідношення середніх кристалічних іонних радіусів атомів А- й В-позицій ШПС ($\bar{R}_{\text{AIX}}/\bar{R}_{\text{BVI}}$). [У роботі використано систему кристалічних іонних радіусів [10].]

Зразки валового складу $\text{Sr}_3\text{LnInTiO}_8$ (Ln — Sm, Eu) двофазові, містять фазу на основі Sr_2TiO_4 та фазу на основі SrLnInO_4 із структурою типу CaFe_2O_4 , а зразки валового складу $\text{Sr}_3\text{LnScTiO}_8$ (Ln — Gd, Tb) складаються з фази на основі $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ з двошаровою ШПС та фази із структурою перовськіту (на основі SrTiO_3).

Дифрактограми отриманих нових сполук $\text{Sr}_3\text{LnInTiO}_8$ (Ln — La, Pr, Nd) були проіндексовані в ромбічній сингонії. На дифрактограмах цих індатотитанатів присутні відбиття з hkl — будь-якими, 0kl з $k = 2n$, h0l з $l = 2n$, hk0 з $h = 2n$, h00, 0k0, 00l з h, k, l = 2n. Такий закон згасання відповідає центросиметричній просторовій групі (пр. гр.) Pбса. Відбиття одношарових скандатотитанатів $\text{Sr}_3\text{LnScTiO}_8$ (Ln — La–Eu) задовільно індексуються в тетрагональній сингонії (табл. 1). Аналіз величин параметрів кристалічних ґраток одношарових $\text{Sr}_3\text{LnB}^{\text{III}}\text{TiO}_8$ (B^{III} — Sc, In) показав прямо пропорційну залежність об'ємів їх елементарних комірок від співвідношення середніх кристалічних іонних радіусів атомів в А- й В-позиціях ШПС (рис. 1), причому основний внесок у зміну об'єму комірки зумовлює зміна періоду *c* (див. табл. 1).

Початкові координатні параметри атомів у ШПС $\text{Sr}_3\text{LnInTiO}_8$ (Ln — La, Pr, Nd) були оцінені, виходячи з відомих даних для ромбічних SrLnInO_4 (Ln — La, Pr) (пр. гр. Pбса) [11]. Зіставлення експериментальних та розрахованих інтенсивностей для таких моделей структури показало їх добру відповідність. Результати уточнення побудованих у пр. гр. Pбса моделей структури $\text{Sr}_3\text{LnInTiO}_8$ (Ln — La, Pr, Nd) демонструють табл. 2, 3. Уточнений при розрахунку структури склад сполук у межах похибки визначення відповідає експериментально заданому.

Основним структурним елементом ШПС $\text{Sr}_3\text{LnInTiO}_8$ (Ln — La, Pr, Nd) є зсунуті один відносно іншого на половину ребра перовськітового кубу двовимірні (нескінченні в напрямках осей *Y* й *Z*) перовськітоподібні блоки товщиною в один шар октаєдрів (In,Ti)O₆, які

Таблиця 1. Величини періодів кристалічних тетрагональних ґраток скандатотитанатів $\text{Sr}_3\text{LnScTiO}_8$

Склад	Періоди, нм	Склад	Періоди, нм
$\text{Sr}_3\text{LaScTiO}_8$	$a = 0,3963(1), c = 1,2650(5)$	$\text{Sr}_3\text{SmScTiO}_8$	$a = 0,3958(2), c = 1,2539(8)$
$\text{Sr}_3\text{PrScTiO}_8$	$a = 0,3966(2), c = 1,2587(7)$	$\text{Sr}_3\text{EuScTiO}_8$	$a = 0,3955(1), c = 1,2528(7)$
$\text{Sr}_3\text{NdScTiO}_8$	$a = 0,3960(2), c = 1,2565(9)$		

Таблиця 2. Кристалографічні дані $\text{Sr}_3\text{LnInTiO}_8$ (Ln – La, Pr, Nd) (пр. гр. Pbca (no 61))

Позиція	Атом	$\text{Sr}_3\text{LaInTiO}_8$			$\text{Sr}_3\text{PrInTiO}_8$			$\text{Sr}_3\text{NdInTiO}_8$		
		X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
8c	0,75Sr + 0,25Ln	0,1446(4)	-0,0036(3)	0,9918(5)	0,1459(4)	0,0073(3)	0,9901(5)	0,1453(4)	0,0034(3)	0,9967(5)
4b	0,5In + 0,5Ti	0,5	0	0	0,5	0	0	0,5	0	0
8c	O(1)	0,006(1)	0,282(2)	0,270(2)	0,029(1)	0,263(2)	0,245(2)	0,015(1)	0,270(2)	0,270(2)
8c	O(2)	0,334(2)	0,060(1)	0,006(1)	0,330(2)	0,015(1)	0,020(1)	0,321(2)	0,015(1)	0,050(1)
Періоди кристалічної ґратки, нм		$a = 1,26104(5)$ $b = 0,56679(5)$ $c = 0,56668(2)$			$a = 1,2535(4)$ $b = 0,5656(2)$ $c = 0,5666(3)$			$a = 1,2520(5)$ $b = 0,5655(2)$ $c = 0,5666(2)$		
Фактор недостовірності		$R_B = 0,055$			$R_B = 0,062$			$R_B = 0,058$		
Незалежні відбиття		244			178			167		
Загальний ізотропний В-фактор, нм^2		$3,43(3) \cdot 10^{-2}$ для атомів металів			$3,13(6) \cdot 10^{-2}$ для атомів металів			$2,14(4) \cdot 10^{-2}$ для атомів металів		
В-фактор, нм^2		$4,7(2) \cdot 10^{-2}$ для атомів оксигену			$2,8(2) \cdot 10^{-2}$ для атомів оксигену			$3,6(3) \cdot 10^{-2}$ для атомів оксигену		
Параметр текстури		0,875(5)			0,628(7) Вісь структури 100			—		
		Вісь структури 100			Вісь структури 100					

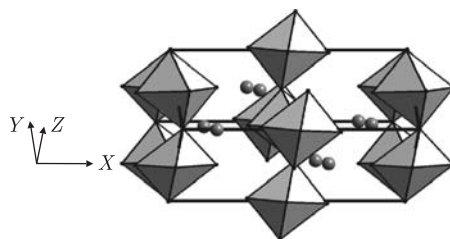


Рис. 2. Кристалічна структура $\text{Sr}_3\text{PrInTiO}_8$ у вигляді октаедрів $(\text{In,Ti})\text{O}_6$ і атомів Sr й Pr (кружки)

розділені міжблочним шаром з поліедрів $(\text{Sr,Ln})\text{O}_9$ та утримуються разом за допомогою зв'язків $(\text{In,Ti})-\text{O}-(\text{Sr,Ln})-\text{O}-(\text{In,Ti})$ (рис. 2).

Видовжені вздовж аксіальної осі X октаедри $(\text{In,Ti})\text{O}_6$ зв'язані чотирма спільними вершинами з сусідніми октаедрами того самого одношарового блока. В перовськітоподібних блоках ШПС $\text{Sr}_3\text{LnInTiO}_8$ ($\text{Ln} - \text{La, Pr, Nd}$) октаедри $(\text{In,Ti})\text{O}_6$ нахилені один до одного: $\angle \text{In}-\text{O}(1)-\text{In}$ знаходиться в межах $159(1)-167(1)^\circ$.

У ШПС $\text{Sr}_3\text{LnInTiO}_8$ атоми стронцію РЗЕ статистично розподілені в позиції $8c$ майже на границі перовськітоподібного блока. Вісім атомів оксигену поліедра $(\text{Sr,Ln})\text{O}_9$ (чотири $\text{O}(1)$ та чотири $\text{O}(2)$) належать до того самого блока, що й атоми (Sr,Ln) , а дев'ятий атом оксигену ($\text{O}(2)$) є аксіальним атомом октаедра $(\text{In,Ti})\text{O}_6$ суміжного перовськітоподібного блока. Довжина міжблочного зв'язку $(\text{Sr,Ln})-\text{O}(2)$ у ШПС $\text{Sr}_3\text{LnInTiO}_8$ наближається до мінімально відомих відстаней $\text{Sr}-\text{O}$ й $\text{Ln}-\text{O}$ та істотно зменшується зі збільшенням порядкового номера атома РЗЕ (див. табл. 3). При цьому довжини аксіальних (уздовж осі X) відстаней $(\text{In,Ti})-\text{O}(2)$ в октаедрах $(\text{In,Ti})\text{O}_6$ збільшуються з $0,212(2)$ нм у ШПС $\text{Sr}_3\text{LaInTiO}_8$ до $0,226(2)$ нм у ШПС $\text{Sr}_3\text{NdInTiO}_8$.

Таблиця 3. Основні міжатомні відстані та ступені деформації (Δ) поліедрів $(\text{Sr,Ln})\text{O}_9$ та $(\text{In,Ti})\text{O}_6$ в кристалічних структурах $\text{Sr}_3\text{LnInTiO}_8$

Ln-La		Ln-Pr		Ln-Nd	
Атом	Відстань, нм	Атом	Відстань, нм	Атом	Відстань, нм
$(\text{Sr,Ln})-\text{O}(2)$	0,242(1)*	$(\text{Sr,Pr})-\text{O}(2)$	0,231(1)*	$(\text{Sr,Nd})-\text{O}(2)$	0,222(1)*
$(\text{Sr,Ln})-\text{O}(2)$	0,249(1)	$(\text{Sr,Pr})-\text{O}(1)$	0,240(1)	$(\text{Sr,Nd})-\text{O}(1)$	0,244(1)
$(\text{Sr,Ln})-\text{O}(1)$	0,249(2)	$(\text{Sr,Pr})-\text{O}(1)$	0,252(2)	$(\text{Sr,Nd})-\text{O}(2)$	0,257(2)
$(\text{Sr,Ln})-\text{O}(1)$	0,263(1)	$(\text{Sr,Pr})-\text{O}(2)$	0,268(1)	$(\text{Sr,Nd})-\text{O}(1)$	0,271(1)
$(\text{Sr,Ln})-\text{O}(2)$	0,279(1)	$(\text{Sr,Pr})-\text{O}(2)$	0,281(1)	$(\text{Sr,Nd})-\text{O}(1)$	0,274(2)
$(\text{Sr,Ln})-\text{O}(1)$	0,286(2)	$(\text{Sr,Pr})-\text{O}(2)$	0,289(2)	$(\text{Sr,Nd})-\text{O}(2)$	0,281(2)
$(\text{Sr,Ln})-\text{O}(1)$	0,288(2)	$(\text{Sr,Pr})-\text{O}(1)$	0,299(2)	$(\text{Sr,Nd})-\text{O}(2)$	0,294(2)
$(\text{Sr,Ln})-\text{O}(2)$	0,294(2)	$(\text{Sr,Pr})-\text{O}(1)$	0,300(2)	$(\text{Sr,Nd})-\text{O}(1)$	0,295(3)
$(\text{Sr,Ln})-\text{O}(2)$	0,321(3)	$(\text{Sr,Pr})-\text{O}(2)$	0,302(3)	$(\text{Sr,Nd})-\text{O}(2)$	0,317(3)
$((\text{Sr,Ln})-\text{O})_{\text{сеп}}$	0,275	$((\text{Sr,Pr})-\text{O})_{\text{сеп}}$	0,274	$((\text{Sr,Nd})-\text{O})_{\text{сеп}}$	0,273
$\Delta(\text{Sr,Ln})\text{O}_9$	$79 \cdot 10^{-4}$	$\Delta(\text{Sr,Pr})\text{O}_9$	$87 \cdot 10^{-4}$	$\Delta(\text{Sr,Nd})\text{O}_9$	$99 \cdot 10^{-4}$
$(\text{In,Ti})-\text{O}(1)$	0,197(1)	$(\text{In,Ti})-\text{O}(1)$	0,196(1)	$(\text{In,Ti})-\text{O}(1)$	0,202(1)
$(\text{In,Ti})-\text{O}(1)$	0,206(1)	$(\text{In,Ti})-\text{O}(1)$	0,211(1)	—	—
$(\text{In,Ti})-\text{O}(2)$	0,212(2)	$(\text{In,Ti})-\text{O}(2)$	0,214(1)	$(\text{In,Ti})-\text{O}(2)$	0,226(2)
$((\text{In,Ti})-\text{O})_{\text{сеп}}$	0,205	$((\text{In,Ti})-\text{O})_{\text{сеп}}$	0,207	$((\text{In,Ti})-\text{O})_{\text{сеп}}$	0,210
$\Delta(\text{In,Ti})\text{O}_6$	$9 \cdot 10^{-4}$	$\Delta(\text{In,Ti})\text{O}_6$	$14 \cdot 10^{-4}$	$\Delta(\text{In,Ti})\text{O}_6$	$29 \cdot 10^{-4}$

*Міжблочний зв'язок; розрахунок ступенів деформації поліедрів $(\text{Sr,Ln})\text{O}_9$ й $(\text{In,Ti})\text{O}_6$ проводився за формулою: $\Delta = 1/n \sum [(R_i - \bar{R})/\bar{R}]^2$ (R_i — відстані $\text{Me}-\text{O}$, \bar{R} — середня відстань $\text{Me}-\text{O}$, n — координаційне число) [10].

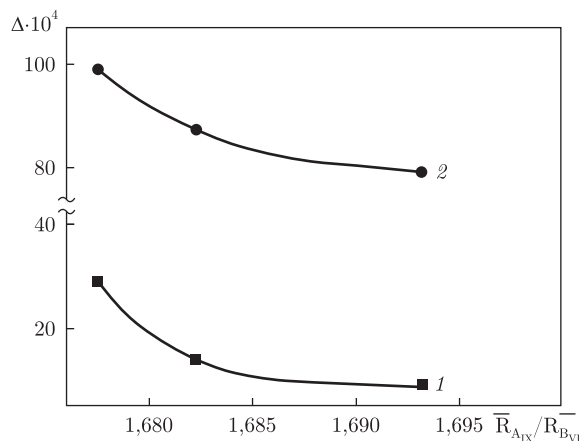


Рис. 3. Залежності ступенів деформації (Δ) поліедрів $(\text{In}, \text{Ti})\text{O}_6$ (1) та $(\text{Sr}, \text{Ln})\text{O}_9$ (2) у кристалічній структурі $\text{Sr}_3\text{LnInTiO}_8$ від співвідношення величин середніх іонних радіусів атомів А- й В-позицій ШПС $\bar{R}_{AIX}/\bar{R}_{BVI}$

Зіставлення величин ступенів деформації (Δ) міжблочних поліедрів $(\text{Sr}, \text{Ln})\text{O}_9$ у ШПС синтезованих нами індатотитанатів $\text{Sr}_3\text{LnInTiO}_8$ (див. табл. 3) з такими значеннями для одношарових сполук складів Sr_2TiO_4 (пр. гр. $I4/mmm$, $\Delta\text{SrO}_9 = 5 \cdot 10^{-4}$ [12] та зразків SrLnInO_4 (пр. гр. $P63ca$, $\Delta(\text{Sr}, \text{Ln})\text{O}_9 = (192-249) \cdot 10^{-4}$) [11] показав, що результатом входження великих атомів індію у В-позицію одношарової ШПС є поступове зростання ступеня деформації поліедрів AO_9 .

Досить значне зростання величин $\Delta(\text{Sr}, \text{Ln})\text{O}_9$ при зменшенні розміру атома РЗЕ (рис. 3), поряд зі скороченням довжини міжблочного зв'язку $(\text{Sr}, \text{Ln})-\text{O}(2)$ (див. табл. 3), є, очевидно, одним з головних факторів руйнації ШПС у ряду індатотитанатів $\text{Sr}_3\text{LnInTiO}_8$ при $\text{Ln}-\text{Sm}$.

Таким чином, у ході дослідження встановлено області існування $\text{Sr}_3\text{LnB}^{\text{III}}\text{TiO}_8$ ($\text{B}^{\text{III}} - \text{Sc}, \text{In}$) з одношаровою ШПС. У процесі термообробки еквімолярних сумішей $\text{Sr}_2\text{TiO}_4 + \text{SrLnB}^{\text{III}}\text{O}_4$ вперше синтезовано одношарові індатотитанати $\text{Sr}_3\text{LnInTiO}_8$ ($\text{Ln} - \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) й скандатотитанати $\text{Sr}_3\text{LnScTiO}_8$ ($\text{Ln} - \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$) й визначено кристалічну структуру і проаналізовано особливості будови одношарових індатотитанатів $\text{Sr}_3\text{LnInTiO}_8$ ($\text{Ln} - \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$).

1. Александров К. С., Безносиков Б. В. Перовскиты. Настоящее и будущее. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004. – 231 с.
2. Han D. K., Kim S. H., Hong K. P. et al. Crystal structure and magnetism of layered $\text{Ln}_2\text{Ca}_2\text{MnNiO}_8$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ and Gd) compounds // J. Sol. St. Chem. – 2004. – **177**, No 4./5. – P. 1078–1086.
3. Cussen E. J., Thomas M. F. The first layered analogue of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$; the structure and electronic properties of $\text{Sr}_4\text{FeMoO}_8$ // J. Mater. Chem. – 2004. – **15**. – P. 1084–1089.
4. Li Z., Li G., Sun J. et al. Structural and magnetic properties of Ruddlesden–Popper compounds in a double-perovskite family $\text{Sr}_n(\text{Fe}, \text{Ta})_n\text{O}_{3n}(\text{SrO})$ // Sol. St. Sci. – 2006. – No 9. – P. 1035–1040.
5. Тітов Ю. О., Білявина Н. М., Марків В. Я. та ін. Синтез та кристалічна структура шаруватих перовськітів $\text{Sr}_3\text{LnB}^{\text{III}}\text{SnO}_8$ ($\text{B}^{\text{III}} - \text{Sc}, \text{In}$) // Доп. НАН України. – 2014. – № 4. – С. 133–138.
6. Тітов Ю. О., Слободяник М. С., Краєвська Я. А. Особливості утворення і ізоморфізм сполук Руддлсдена–Попера типу $\text{Sr}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ ($\text{B} - \text{Sn}, \text{Ti}, n = 1, 2$) // Укр. хим. журн. – 2008. – **74**, № 7. – С. 17–22.
7. Тітов Ю. О., Слободяник М. С., Краєвська Я. А. Особливості механізмів утворення шаруватих індатів $\text{A}^{\text{II}}\text{La}_n\text{In}_n\text{O}_{3n+1}$ ($\text{A}^{\text{II}} - \text{Sr}, \text{Ba}$) із систем спільнозакристалізованих нітратів // Там само. – 2011. – **77**, № 6. – С. 73–76.

8. Титов Ю. О., Слободяник М. С., Краєвська Я. А., Чумак В. В. Особливості утворення шаруватих скандатів $(\text{SrO})(\text{LaScO}_3)_n$ із систем сумісноосаджених гідроксиоксалатів та закристалізованих нітратів // Там само. – 2008. – **74**, № 9. – С. 34–39.
9. Марків В. Я., Белявіна Н. М. Апаратно-програмний комплекс для дослідження полікристалічних речовин за їх дифракційними спектрами // Тез. доп. Другої міжнар. конф. “КФМ-97”, 14–16 жовт. 1997. – Львів: Вид-во наук. тов-ва ім. Т. Г. Шевченка, 1997. – С. 260–261.
10. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and halogenides // Acta Crystallogr. – 1976. – **A32**, No 5. – P. 751–767.
11. Титов Ю. О., Белявіна Н. М., Марків В. Я. та ін. Синтез і кристалічна структура BaLaInO_4 та SrLnInO_4 (Ln – La, Pr) // Доп. НАН України. – 2009. – № 10. – С. 160–166.
12. International Crystal Structure Database, card 20293.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 03.07.2014

Ю. А. Титов, Н. Н. Белявіна, В. Я. Марків,
член-корреспондент НАН України **Н. С. Слободяник, В. В. Полубинский**

Слоистые перовскиты $\text{Sr}_3\text{LnB}^{\text{III}}\text{TiO}_8$ (B^{III} — Sc, In)

*Термообработкой шихты Sr_2TiO_4 и $\text{SrLnB}^{\text{III}}\text{O}_4$ (B^{III} — Sc, In) синтезированы скандатотитанаты $\text{Sr}_3\text{LnScTiO}_8$ (Ln — La, Pr, Nd, Sm, Eu) и индатотитанаты $\text{Sr}_3\text{LnInTiO}_8$ (Ln — La, Pr, Nd) с однослойной слоистой перовскитоподобной структурой (СПС). Методом рентгеновской дифракции на порошках определена СПС $\text{Sr}_3\text{LnInTiO}_8$ (Ln — La, Pr, Nd). Установлена принадлежность их СПС к структурному типу SrLaInO_4 (пр. гр. *Pbca*). Значения факторов недостоверности R_B составляют 0,055 (Ln — La), 0,062 (Ln — Pr) и 0,058 (Ln — Nd). Проанализированы особенности СПС $\text{Sr}_3\text{LnB}^{\text{III}}\text{TiO}_8$ (B^{III} — Sc, In) и установлены взаимосвязи состав — строение СПС.*

Yu. A. Titov, N. M. Belyavina, V. Ya. Markiv,
Corresponding Member of the NAS of Ukraine **M. S. Slobodyanik, V. V. Polubinskii**

Layered perovskites $\text{Sr}_3\text{LnB}^{\text{III}}\text{TiO}_8$ (B^{III} — Sc, In)

*The scandatotitanates $\text{Sr}_3\text{LnScTiO}_8$ (Ln — La, Pr, Nd, Sm, Eu) and indatotitanates $\text{Sr}_3\text{LnInTiO}_8$ (Ln — La, Pr, Nd) with monoslab layered perovskite-like structures (LPS) have been synthesized by the thermal treatment of a mixture Sr_2TiO_4 and $\text{SrLnB}^{\text{III}}\text{O}_4$ (B^{III} — Sc, In). The LPS of $\text{Sr}_3\text{LnInTiO}_8$ (Ln — La, Pr, Nd) have been determined by X-ray powder diffraction. It is found that the LPS of $\text{Sr}_3\text{LnInTiO}_8$ (Ln — La, Pr, Nd) belong to the SrLaInO_4 -type structure (sp. gr. *Pbca*). The final R_B values are equal to 0.055 (Ln — La), 0.062 (Ln — Pr), and 0.058 (Ln — Nd). The peculiarities of LPS for $\text{Sr}_3\text{LnB}^{\text{III}}\text{TiO}_8$ (B^{III} — Sc, In) have been analyzed, and the correlations between their composition and the constitution of LPS are found.*



УДК 577.182.75:632.952+632.955

Л. О. Білявська, В. Є. Козирицька, Ю. В. Коломієць, О. А. Бабич,
член-кореспондент НАН України **Г. О. Іутинська**

Фітозахисні та рістрегулювальні властивості метаболітних препаратів на основі ґрунтових стрептоміцетів

Розроблені нові біопрепарати для рослинництва на основі метаболітів ґрунтових стрептоміцетів. Показано, що біопрепарати позитивно впливають на ризосферну мікробіоту і загальну біологічну активність ґрунту, пригнічують розвиток паразитичних фіто-нематод, стимулюють ріст томатів, підвищують урожай і його якість.

Зона кореневої системи рослин, за виразом S. McMillan [1], є “оазею активного життя у ґрунті”. Саме в кореневій зоні з найбільшою активністю виявляються як позитивні, так і негативні типи взаємовідношень мікроорганізмів з рослинами. Серед позитивних взаємозв’язків найістотнішим є оптимізація мікроорганізмами поживного режиму (NPK), а також постачання рослинам широкого спектра біологічно активних речовин — амінокислот, фосфоліпідів, моно-, ди- і тригліцеридів, стеринів, вільних жирних кислот, вітамінів, речовин фітогормональної природи і т. ін. [2]. Важливу захисну роль відіграють мікробні антибіотики різного напрямку дії — проти фітопатогенних бактерій, грибів, вірусів, паразитів [3]. Крім цього, метаболіти мікроорганізмів сприяють індукції резистентності рослин до хвороб, регуляції росту і розвитку [4].

Відповідальними за негативні взаємозв’язки з рослинами є мікроорганізми, які пригнічують ріст рослин, викликають розвиток патогенних процесів, що призводить до захворювань рослин та негативно діє на аборигенні корисні мікроорганізми [5].

Чисельність мікроорганізмів у ґрунті залежить від його генетичних особливостей, характеру рослинності, температури довкілля, вологості, забезпечення поживними елементами, а також наявності засобів захисту рослин від хвороб і шкідників [6]. Серед останніх можуть бути препарати як хімічного, так і біологічного походження, зокрема антипаразитарні препарати і регулятори росту рослин. Усі ці фактори діють не тільки на чисельність мікробного угруповання, але й на його якісний склад і активність.

У зв’язку з тим що останнім часом фітосанітарний і екологічний стан орних земель значно погіршився, пошук ефективних екологічно безпечних систем захисту рослин стає

© Л. О. Білявська, В. Є. Козирицька, Ю. В. Коломієць, О. А. Бабич, Г. О. Іутинська, 2015

нагальною необхідністю. Одним з найбільш перспективних є біологічний захист рослин, безпечний для людини і теплокровних тварин. Мікробні препарати не забруднюють довкілля, виявляють високу селективну дію, зручні у використанні [8].

Проведені спеціалістами Інституту мікробіології і вірусології ім. Д. К. Заболотного НАН України (ІМВ НАНУ) дослідження довели перспективність розробки комплексних препаратів на основі ґрунтових стрептоміцетів та їх метаболітів для контролю чисельності фітопатогенів та індукції стійкості рослин до бактеріальних і грибних захворювань, а також до шкідників, зокрема до паразитичних нематод рослин [7].

Ми ставили за мету дослідження біозахисної і фітостимулювальної дії на рослини томатів і ризосферну мікробіоту нових біопрепаратів на основі метаболітів ґрунтових стрептоміцетів.

Матеріали та методи досліджень. Об'єктами досліджень були нові метаболітні препарати, розроблені на основі етанольних екстрактів з біомаси ґрунтових стрептоміцетів, селекціонованих у відділі загальної і ґрунтової мікробіології ІМВ НАНУ [9]. На основі штаму *Streptomyces avermitilis* УКМ Ас-2179 розроблений препарат Аверком, що містить антипаразитарний антибіотик авермектин (100 мкг/мл) та комплекс метаболітів продуцента [10]. Модифікаціями цього препарату є Аверком нова-1 (50 мл Аверкому +50 мл супернатанту культуральної рідини продуцента +0,05 мМ саліцилової кислоти; загальний вміст авермектину 50 мкг/мл) і Аверком нова-2 (50 мл Аверкому +50 мл супернатанту культуральної рідини продуцента +0,01 мМ хітозану водорозчинного фірми "Sigma"; загальний вміст авермектину 50 мкг/мл). На основі метаболітів та біологічно активних речовин штаму *S. violaceus* УКМ Ас-2191 розроблений препарат Віолар, а на основі *S. netropsis* УКМ Ас-2186 — Фітовіт.

Продуценти вирощували на повноцінному соєвому ферментативному середовищі протягом 7 діб на роторних качалках (240 об./хв) у скляних колбах об'ємом 750 мл при температурі 28 ± 1 °С [10]. Етанольні екстракти з біомаси продуцентів отримували за методикою [7].

Біологічну дію розроблених біопрепаратів вивчали у досліді з рослинами томату сорту Санька, які вирощували за польових умов Лісостепу України на чорноземі типовому з 2,6% гумусу, рН 5,6, на природному нематодному фоні; під основний обробіток ґрунту був внесений гній (20 т/га). Біопрепарати застосовували для передпосівної обробки насіння томату (протягом 1 год), а також впродовж вегетації для обприскування рослин у фазі 4 листків і при видимих симптомах грибного ураження рослин (3 л робочої рідини на 100 м²). У контрольному варіанті проводили обробку насіння і рослин еквівалентною кількістю води. Дослід здійснювали в чотирьох повтореннях за схемою, наведеною в табл. 1.

Ґрунт для мікробіологічного аналізу відбирали перед початком дослідів, а також у фазах 4 листків і цвітіння–плодоношення в кореневій зоні рослин. Чисельність мікроорганізмів

Таблиця 1. Схема польового досліді з рослинами томату сорту Санька

Варіант обробки	Норма витрати препарату, мл/л води	
	замочування насіння	обприскування по вегетації
Контроль (вода)	—	—
Аверком	0,14	0,07
Аверком нова-1	0,26	0,13
Аверком нова-2	0,1	0,05
Віолар	0,5	0,25
Фітовіт	0,5	0,25

основних еколого-функціональних груп у ґрунті визначали згідно з [11] і виражали кількістю колоній утворюючих одиниць (КУО) в 1 г абсолютно сухого ґрунту. Біологічну активність ґрунту визначали згідно з [12] і виражали мг СО₂ на 1 г ґрунту за 1 год. Наявність та облік нематод у ґрунті проводили за Д. Д. Сигарьовою [13].

Біометричні показники рослин, розвиток хвороб, зібраний урожай та його якість оцінювали за загальноприйнятими методами агробіології [14].

Розрахунки і статистичну обробку отриманих даних виконували за допомогою комп'ютерних програм *Statistica* 6.0 та *Microsoft Excel* '00.

Результати та їх обговорення. Мікробіологічні аналізи засвідчили наявність у ґрунті представників основних еколого-функціональних груп мікроорганізмів, які відіграють важливу роль у трансформації сполук азоту, фосфору і вуглецю (табл. 2). Польовий ґрунт перед дослідом характеризувався досить значною кількістю педотрофних мікроорганізмів — до 287 млн КУО/г ґрунту, чисельність інших мікроорганізмів коливалась від 20 тис. до 32,5 млн/г ґрунту. Це свідчить про переважання в природному ценозі мікроорганізмів, які беруть участь у трансформації водорозчинної органічної речовини ґрунту.

Відомо, що коренева зона рослин є специфічним екоотопом, що характеризується надходженням корневих ексудатів, які стимулюють розвиток ризосферних мікроорганізмів [8]. Ми спостерігали зростання чисельності мікроорганізмів усіх досліджуваних груп у ризосфері рослин порівняно з вихідним ґрунтом перед дослідом. Слід зазначити, що підвищення кількості мікроорганізмів залежало від впливу біопрепаратів, якими обробляли рослини. Загалом у фазі 4 листків застосування біопрепаратів стимулювало розвиток мікроорганізмів основних еколого-функціональних груп, спостерігали достовірне збільшення кількості мікроорганізмів у ризосфері молодих рослин томату в 1,1–5,8 раза порівняно з контролем. Найбільше стимулювання мікрофлори виявлено за умов дії Аверкому нова-2. Чисельність педотрофних, амілолітичних, амоніфікувальних і целюлозоруйнівних мікроорганізмів у цьому варіанті достовірно збільшилась у 1,5–2,8 раза порівняно з контролем; найбільшою

Таблиця 2. Чисельність мікроорганізмів у ризосфері рослин томату сорту Санька за умови застосування біопрепаратів

Варіант обробки	Мікроорганізми, КУО/г ґрунту					
	Педотрофні, $N \cdot 10^6$	Амілолітичні, $N \cdot 10^6$	Амоніфікувальні, $N \cdot 10^6$	Азотфіксувальні, $N \cdot 10^6$	Фосфатмобілізувальні, $N \cdot 10^6$	Целюлозоруйнівні, $N \cdot 10^3$
Ґрунт перед дослідом	287,3 ± 2,8	32,5 ± 1,7	1,9 ± 1,7	11,0 ± 1,1	24,7 ± 1,7	20,1 ± 1,5
Фаза 4 листків						
Контроль (вода)	797,3 ± 9,4	54,8 ± 2,1	3,3 ± 0,6	33,7 ± 1,9	41,0 ± 1,9	33,7 ± 1,7
Аверком	873,1 ± 9,8	73,4 ± 2,7	4,8 ± 0,7	93,2 ± 3,2	89,8 ± 3,2	47,6 ± 2,3
Аверком нова-1	818,4 ± 9,5	70,6 ± 2,8	6,6 ± 0,9	75,2 ± 2,9	68,0 ± 2,7	43,6 ± 2,2
Аверком нова-2	1164,5 ± 11,4	156,0 ± 4,2	7,8 ± 0,9	196,3 ± 4,7	160,6 ± 4,2	49,4 ± 2,3
Віолар	976,2 ± 10,4	94,4 ± 3,2	10,6 ± 1,1	76,5 ± 2,9	90,4 ± 3,2	51,9 ± 2,4
Фітовіт	824,2 ± 9,6	75,0 ± 2,9	12,2 ± 1,2	75,0 ± 2,9	97,2 ± 3,3	54,0 ± 2,5
Фаза цвітіння–плодоношення						
Контроль (вода)	840,4 ± 9,6	85,1 ± 3,1	40,9 ± 2,1	64,3 ± 2,7	47,4 ± 2,3	61,0 ± 2,6
Аверком	955,5 ± 10,3	122,9 ± 3,7	59,1 ± 2,6	222,6 ± 5,0	107,3 ± 3,5	86,5 ± 3,1
Аверком нова-1	876,7 ± 9,9	105,1 ± 3,4	80,6 ± 2,9	141,4 ± 3,9	70,1 ± 2,8	73,7 ± 2,9
Аверком нова-2	1292,3 ± 11,9	299,7 ± 5,8	103,0 ± 3,4	358,8 ± 6,3	244,7 ± 5,2	102,3 ± 3,4
Віолар	1078,4 ± 10,9	202,0 ± 4,7	134,3 ± 3,9	171,1 ± 4,4	114,2 ± 3,4	103,0 ± 3,3
Фітовіт	974,9 ± 10,4	142,3 ± 4,0	134,3 ± 3,9	160,7 ± 4,2	108,4 ± 3,5	101,1 ± 3,2

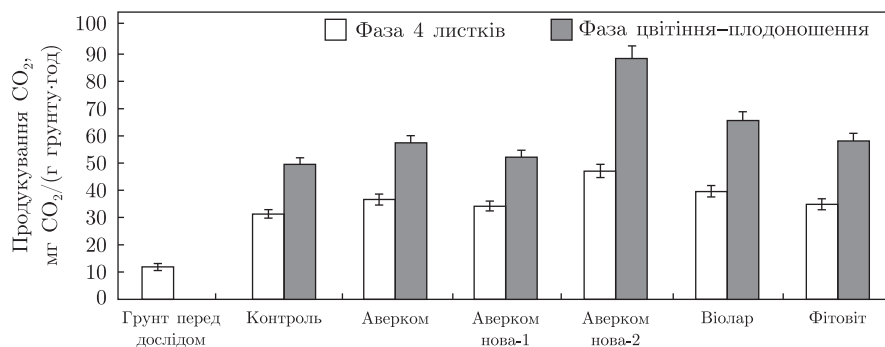


Рис. 1. Респірація ризосферного ґрунту рослин томату сорту Санька

мірою зростає кількість агрономічно корисних азотфіксувальних і фосфатмобілізувальних бактерій — у 5,8 і 3,9 рази відповідно порівняно з варіантом без застосування біопрепаратів. У фазі цвітіння-плодоношення також відмічали значну стимулювальну дію біопрепаратів — чисельність мікроорганізмів у ризосфері оброблених біопрепаратами рослин була в 1,2–5,5 рази вищою порівняно з контролем. У цій фазі найбільшу кількість мікроорганізмів виявляли в ризосфері рослин варіанта, коли застосовували Аверком нова-2.

Зростання чисельності мікроорганізмів у кореневій зоні рослин за умов застосування біопрепаратів можна пояснити як безпосередньо їх дією на мікробіоту, так і опосередковано через стимуляцію розвитку рослин і збільшення ними кількості корневих ексудатів.

Загальновизнаним показником біологічної активності ґрунту є активність респірації (емісії CO₂), яка зумовлена біологічним окисненням органічної речовини ґрунтовими організмами, у тому числі і мікроорганізмами [12]. Респірація польового ґрунту перед дослідом становила лише 11,85 мкг CO₂ / (г ґрунту · год) (рис. 1). У ризосфері молодих рослин томату (фаза 4 листків), які не були оброблені препаратами, продукування CO₂ сягнуло 31,30 мкг CO₂ / (г ґрунту · год), тобто збільшилося в 2,6 рази порівняно з ґрунтом перед дослідом. Під впливом біопрепаратів респірація ризосферного ґрунту рослин томату коливалася від 34,10 до 47,00 мкг CO₂ / (г ґрунту · год) залежно від варіанта дослідження, тобто збільшилася на 9–50% відносно контролю. Найактивніше продукування CO₂ відбувалося у варіанті з Аверкомом нова-2 — у 1,5 рази більше за контроль та у 1,2–1,4 рази більше за дію інших препаратів, що співвідноситься з високою кількістю мікроорганізмів у ризосферному ґрунті цього варіанта. Позитивну дію біопрепаратів на загальну біологічну активність було відмічено і у фазі цвітіння-плодоношення рослин.

При нематологічному обстеженні ризосферного ґрунту у фазі цвітіння-плодоношення встановлено наявність паразитичних нематод рослин (фітогельмінтів), паразитичних нематод грибів (мікогельмінтів) і сапробіонтних видів (табл. 3). Всього в ризосферному ґрунті контрольних рослин у фазі цвітіння-плодоношення виявлено 140 особин чотирьох видів фітогельмінтів, 25 особин двох видів мікогельмінтів і 155 особин дев'яти видів сапробіонтних нематод.

Кількість фітогельмінтів за умови застосування біопрепаратів різко зменшилася: представники *Heterodera* sp. не виявлені в жодному варіанті дослідження, а особини *Pratylenchus pratensis* виявлені лише у варіанті, коли застосовувався Аверком нова-1, причому їх кількість знизилася у 8 разів порівняно з контролем; представники *Paratylenchus nanus* виявилися чутливими лише до Аверкому, а представники *Ditylenchus destructor* були найбільш резистентними до дії біопрепаратів.

Видовий склад мікогельмінтів при застосуванні біопрепаратів поповнився новими видами, які не були виявлені в контрольному ґрунті. За умов дії Аверкому було виявлено лише представників *Aglenchus agricola* — 5 особин/100 г ґрунту, за умов дії Аверкому нова-1, крім *Aglenchus agricola* (30 особин), були присутні *Aphelenchus avenae* (80 особин), *Aphelenchoides asteroicaudatus* та *Caenorhabditis elegans* (по 10 особин). При обробці Аверкомом нова-2 у ґрунті були наявні усі згадані вище види нематод, за винятком *Aphelenchoides bicaudatus*, представники якого, до речі, були знайдені в контрольному ґрунті. У варіантах із застосуванням Віолару і Фітовіту було виявлено лише три види мікогельмінтів — *Aglenchus agricola* (по 30 та 15 особин відповідно), *Aphelenchus avenae* (по 60 та 65 особин) та *Caenorhabditis elegans* (по 15 та 55 особин). Появу нових видів мікогельмінтів у ґрунті за умов застосування біопрепаратів можна пояснити дією біологічно активних компонентів останніх, які, вірогідно, сприяли пробудженню від спокою і розвитку представників цих видів. Треба відзначити, що мікогельмінти — типові мікофаги, які живуть за рахунок здорових, неушкоджених грибів, проколюючи стінку міцелію і висмоктуючи його вміст. Тим самим вони можуть інгібувати розвиток фітопатогенних грибів, сприяючи підвищенню біологічної ефективності застосування біопрепаратів.

Що стосується сапробіонтних нематод, які не мають шкідливого впливу на рослини, то пригнічуюча дія на них біопрепаратів була менш виражена. Аверком більшою мірою, ніж інші препарати, пригнічував розвиток у ґрунті сапробіонтних нематод.

Біопрепарати позитивно впливали на ріст і розвиток рослин, особливо на ранніх етапах їхнього розвитку. Так, у фазі 4 листків вони сприяли збільшенню маси і довжини рослин у 1,2–7,6 раза порівняно з контролем. У фазі цвітіння–плодоношення біометричні показники оброблених біопрепаратами рослин не набагато відрізнялися від контрольних.

У всіх варіантах досліду у фазі цвітіння–плодоношення було помічено зараження рослин фітофторозом. Ступінь розвитку захворювання контрольних рослин сягав 19,97%. Під дією біопрепаратів Аверком нова-2, Віолар і Фітовіт кількість рослин, уражених фітофторозом, знизилася у 2,7, 6,9 і 11,4 раза відповідно.

Таблиця 3. Чисельність нематод у ризосферному ґрунті томатів сорту Санька у фазі цвітіння–плодоношення

Вид нематод	Кількість нематод, особин / 100 г ґрунту					
	Контроль (вода)	Аверком	Аверком нова-1	Аверком нова-2	Віолар	Фітовіт
Фітогельмінти						
<i>Ditylenchus destructor</i>	65	25	45	45	70	20
<i>Pratylenchus pratensis</i>	40	0	5	0	0	0
<i>Paratylenchus nanus</i>	30	0	15	5	10	10
<i>Heterodera sp.</i>	5	0	0	0	0	0
Усього	140	25	65	50	80	30
Мікогельмінти						
<i>Aglenchus agricola</i>	0	5	30	10	30	15
<i>Aphelenchus avenae</i>	20	0	80	35	60	65
<i>Aphelenchoides bicaudatus</i>	5	0	0	0	0	0
<i>Aphelenchoides asteroicaudatus</i>	0	0	10	5	0	0
<i>Caenorhabditis elegans</i>	0	0	10	5	15	55
Усього	25	5	130	55	105	135
Сапробіонти (усього)	155	30	140	85	80	105

Таблиця 4. Вплив біопрепаратів на основні біохімічні показники плодів томату сорту Санька

Варіант обробки	Урожай плодів томатів, кг/м ²	Суха речовина, %	Цукри (сума), %	Смаковий індекс, бали	Вітамін С, мг.%	β -каротин, мг.%	Нітрати, мг/кг сирої маси
Контроль	2,26	4,41	4,74	4,68	47,0	0,70	5,85
Аверком	2,13	4,88	6,32	6,37	49,6	1,22	2,21
Аверком нова-1	2,10	4,38	8,81	8,95	52,4	1,30	1,73
Аверком нова-2	2,79	4,95	6,61	5,84	51,9	1,25	4,09
Віолар	3,75	5,37	6,54	7,58	47,3	1,65	2,46
Фітовіт	3,5	5,00	7,59	6,38	48,3	1,38	1,95
НІР ₀₅	0,12	0,30	0,06	1,02	0,4	0,23	0,5

Урожай, зібраний з рослин томату сорту Санька, які обробляли біопрепаратами, перевищував урожай рослин контролю на 23–66% (табл. 4). Найбільший урожай було зібрано при застосуванні Віолару (375 ц/га) та Фітовіту (350 ц/га).

Вагоме значення для виробництва продукції томату мають технологічні заходи, які впливають не лише на кількісні показники врожаю, але й на якість отриманої продукції. Ряд дослідників вказують на позитивний вплив препаратів із рістрегулювальними властивостями на біохімічні характеристики плодів томату — зниження вмісту нітратів та підвищення вмісту сухої речовини, цукрів і вітаміну С [8, 14].

Аналіз якості плодів томатів показав, що у результаті біопрепаратів підвищувався вміст сухої речовини, особливо істотно при використанні Віолару — до 5,37%, що перевищило контроль у 1,2 рази. Редуруючі цукри складають значну частину сухої речовини плодів томату. Нами найвищі показники вмісту загального цукру встановлено при використанні Аверкому нова-1 і Фітовіту — 8,81 та 7,59%, що більше за контроль на 4,07 та 2,85%. Істотної різниці за кількістю органічних кислот у плодах у різних варіантах дослідження не виявлено. Біопрепарати позитивно впливали на смакові властивості (цукрово-кислотний коефіцієнт) плодів томату, а також сприяли підвищенню вмісту вітаміну С і β -каротину в плодах.

Застосування біопрепаратів сприяло зниженню вмісту нітратів на 1,76–4,12 мг/кг сирої маси порівняно з контролем. Кількість нітратів у плодах не перевищувала допустимі норми та відповідала Державному стандарту України [15]. Відмічено значне зниження кількості нітратів у варіанті з використанням Аверкому нова-1.

Таким чином, досліджені авермектинвмісні препарати — Аверком і його модифікації Аверком нова-1 і Аверком нова-2, а також нові біопрепарати Віолар і Фітовіт стимулюють розвиток і активність агрономічно важливих мікроорганізмів у ризосфері рослин томату, знижують чисельність фітонематод у ґрунті і рівень захворювання рослин фітофторозом, сприяють росту, розвитку і урожайності рослин томату та підвищують якісні характеристики отриманої продукції.

1. *McMillan S.* Promoting growth with PGPR // *Canad. Organ. Growth Grower.* – 2007. – No 9. – P. 32–34.
2. *Bloemberg G. V., Lugtenberg B. J.* Molecular basis of plant growth promotion and biocontrol by rhizobacteria // *Curr. Opin. Plant Biol.* – 2001. – 4, Iss. 4. – P. 343–350.
3. *Sessitsch A., Reiter B., Berg G.* Endophytic bacterial communities of field-grown potato plants and their plant growth-promoting and antagonistic abilities // *Can. J. Microbiol.* – 2004. – 50. – P. 239–249.
4. *Ramamoorthy V., Viswanathan R., Raguchander T. et al.* Induction of systemic resistance by plant growth-promoting rhizobacteria in crop plants against pests and diseases // *Crop Prot.* – 2001. – 20. – P. 1–11.
5. *Goode M. J., Sasser M.* Prevention—the key to controlling bacterial spot and bacterial speck of tomato // *Plant Dis.* – 1980. – 64. – P. 831–834.

6. *Compant S., Duffy B., Nowak J. et al.* Use of plant growth-promoting bacteria for biocontrol of plant diseases: principles, mechanisms of action, and future prospects // *Appl. Environ. Microbiol.* – 2005. – **71**, No 9. – P. 4951–4959.
7. *Iutynska G.* Elaboration of natural polyfunctional preparations with antiparasitic and biostimulating properties for plant growing // *Microbiol. J.* – 2012. – **74**, No 4. – P. 3–12.
8. *Иутинская Г. А., Пономаренко С. П., Андреюк Е. И. и др.* Биорегуляция микробно-растительных систем / Под ред. Г. А. Иутинской, С. П. Пономаренко. – Киев: Ничлава, 2010. – 464 с.
9. *Белявская Л. А., Копылов Е. П., Шаховнина Е. А., Козырицкая В. Е., Иутинская Г. А.* Стрептомицеты – перспективные продуценты биопестицидов // *Современная микология в России: Тез. докл. III съезда микологов России.* – Москва: Национальная академия микологии, 2012. – С. 332–333.
10. *Пат. 69639* Україна, МПК С12N 1/20, С12P 17/02, С12P 17/18, С12P 19/62, С12R 1/465. Штам *Streptomyces avermitilis* – продуцент авермектинів, речовин антипаразитарної дії / Г. О. Іутинська, В. Є. Козиріцька, О. В. Валагурова, М. С. Муквич, Л. О. Білявська, Т. В. Петрук. – Опубл. 15.08.2006, Бюл. № 8.
11. *Методы почвенной микробиологии и биохимии* / Под ред. Д. Г. Звягинцева. – Москва: Изд-во Моск. ун-та, 1991. – 303 с.
12. *Alef K., Nannipieri P.* Soil respiration // *Methods in applied soil microbiology and biochemistry.* – New York: Acad. Press, 1995. – P. 214–218.
13. *Сигарева Д. Д.* Методические указания по выявлению и учету паразитических нематод полевых культур. – Киев: Урожай, 1986. – 41 с.
14. *Методика дослідної справи в овочівництві і баштанництві* / За ред. Г. Л. Бондаренка, К. І. Яковенка. – Харків: Основа, 2001. – 369 с.
15. *ДСТУ 3246–95.* Томати свіжі. Технічні умови. – Введ. 01.01.1997.

*Інститут мікробіології і вірусології
ім. Д. К. Заболотного НАН України, Київ
Національний університет біоресурсів
і природокористування України, Київ*

Надійшло до редакції 21.08.2014

Л. А. Белявская, В. Е. Козырицкая, Ю. В. Коломиец, А. А. Бабич,
член-корреспондент НАН Украины **Г. А. Иутинская**

Фитозащитные и рострегулирующие свойства метаболитных препаратов на основе почвенных стрептомицетов

Разработаны новые биопрепараты для растениеводства на основе метаболитов почвенных стрептомицетов. Показано, что биопрепараты положительно влияют на ризосферную микробиоту и общую биологическую активность почвы, подавляют развитие паразитических фитонематод, стимулируют рост томатов, повышают урожай и его качество.

L. O. Biliavska, V. E. Kozyrtska, Yu. V. Kolomiets, A. G. Babich,
Corresponding Member of the NAS of Ukraine **G. O. Iutynska**

Phytoprotective and growth-regulatory properties of metabolic bioformulations on the base of soil streptomycetes

New bioformulations for the plant growing on the base of metabolites of soil streptomycetes are developed. It is shown that new bioformulations have a positive impact on rhizosphere microbiota and the general biological activity of soil, suppress the development of plant parasitic nematodes, stimulate the growth of tomatoes, and increase the yield and its quality.

А. М. Берестяна, академік НАН України Д. М. Гродзинський

Зміни метилування транскрибованої та сателітної ділянок геному в ході старіння сім'ядольних листків *Linum usitatissimum*, опроміненого рентгенівською радіацією

*Досліджено вплив рентгенівського опромінення на статус метилування ДНК сім'ядольних листків *Linum usitatissimum* в процесі старіння. Встановлено зміни профілю метилування у функціонально різних частинах геному як при опроміненні певними дозами, так і в процесі старіння. Розглянуто гіпотетичні механізми епігенетичної відповіді на дію іонізуючої радіації.*

Процеси метилування та деметилування ДНК еукаріот безпосередньо задіяні не тільки в механізмах регуляції експресії генів у ході росту, диференціювання, старіння клітин, а й у відповідних реакціях на стресові впливи. Вплив абіотичного стресу на епігеном монокарпічних рослин ще належним чином не вивчено. Однак відомо, що абіотичні фактори можуть викликати гіпо- та гіперметилування сайтспецифічних ділянок ДНК, що позначається на активності генів.

Такі абіотичні стреси, як посуха, засоленість ґрунтів, перепади температур, УФ-В, УФ-С, іонізуюча радіація та окислення впливають на різні процеси в клітинах і викликають через ланцюжок метаболічних реакцій зміни експресії генів, а також активують механізми стресової відповіді. Імовірно, це здійснюється за допомогою епігенетичних змін таких, як ацетилювання гістонів, метилування промоторів або кодуєчих областей генів. Модифікації структури хроматину впливають на доступність транскрипційного апарату, факторів транскрипції, РНК-полімерази, нуклеосомної ДНК та визначають рівень експресії генів у відповідь на дію стимулу від оточуючого середовища. Відомо, що профіль метилування ДНК, модифікація гістонів, вміст міРНК та активність ДНК-метилтрансфераз відрізняються на різних стадіях онтогенезу рослини і при дії різних видів абіотичного стресу [1, 2].

В умовах глобального порушення клімату, зростання абіотичних стресів, зокрема короткохвильового та іонізуючого випромінювань, актуальним є дослідження онтогенетичних реакцій епігеному рослин у контексті радіаційно-індукованого старіння [3, 4]. Аналіз диференціального метилування ДНК листків опромінених рослин на різних стадіях онтогенезу може привести до більш повного розуміння процесів епігенетичної регуляції старіння.

Матеріали та методи. Досліджували дію рентгенівського опромінення на епігеном сім'ядольних листків *Linum usitatissimum* в процесі їх онтогенезу. Насіння *L. usitatissimum* опромінювали в дозах 10, 20, 50, 100 Гр на рентгенівській установці РУМ-17. Рослини вирощували, відбирали сім'ядольні листки на різних стадіях їх онтогенезу: С1, С2, С3, С4 — умовно позначених як стадії, на яких відбувається морфологічно та біохімічно значущі зміни структури листка, зокрема пожовтіння 0, 5, 25–50, 50–70% відповідно. Біоматеріал використовували для виділення ДНК та подальшого аналізу патернів метилування. ДНК виділяли за допомогою СТАБ-методу. Виділені препарати ДНК, концентрація яких становила 1–3 мкг/мкл, гідролізували рестриктазами *MspI*, *HpaII*, *SmaI*, *EcoRI*.

© А. М. Берестяна, Д. М. Гродзинський, 2015

Рестрикцію сумарної ДНК проводили у два етапи. На першому етапі ДНК досліджуваних зразків інкубували з ферментом рестрикції *EcoRI*, що не містив у складі свого сайту впізнавання CpG-динуклеотиди, а впізнавав та розщеплював послідовність 5'-GAATTC-3', яка зустрічається досить рідко. Рестриктазу брали в реакцію з 10-кратним надлишком (1 мкг ДНК — 10 од. акт. ферменту) та інкубували з ДНК в ампліфікаторі “Терцик” (Росія) у відповідних буферах протягом 16 год при температурах, вказаних виробником реагенту. На другому етапі обробки метилчутливими рестриктазами відбирали половину обробленої ДНК в реакцію з 5-кратним надлишком (1 мкг ДНК — 5 од. акт. ферменту) та інкубували протягом 2–3 год з рестриктазами, чутливими до статусу метилування CpG-динуклеотидів (*MspI*, *HpaII*, *SmaI*). Рестрикцію зупиняли нагріванням до визначеної для кожного ферменту температури. Для кожного ферменту підбирали умови та концентрацію, необхідні для повного гідролізу ДНК. У подальшому аналізі використовували аліквоту рестрикованої ДНК в ампліфікації з відповідними праймерами.

Дизайн праймерів, використаних у роботі, був виконаний за допомогою програми Primer3 (v.0.4.0) на основі нуклеотидних послідовностей, зареєстрованих в GenBank. Для оцінки структури праймерів використовувалася програма Oligo 4.1 Primer Analysis Software. Склад праймерів: ITS1 — 5'-TCC GTA GGT GAA CCT GCG G-3', ITS4 — 5'-TCC TCC GCT TAT TGA TAT GC-3', ISSR-(AG)₈T, (AG)₈CT.

Досліджували епігеном методом метилчутливої ПЛР. Використовували попередньо оброблену рестриктазами ДНК. Ампліфікували послідовності рибосомних внутрішніх транскрибованих спейсерів (ITS — internal transcribed spacer) в суміші (25 мкл), яка містила 50 нг ДНК, по 0,2 мкм розчину кожного з праймерів ITS1, ITS4, 2,0 од. акт. Taq ДНК-полімерази (Fermentas), 2,5 мкл 10-кратного буфера для полімерази (Fermentas), 0,1 мМ кожного з dNTP (Fermentas), 2,5 мМ MgCl₂ (Fermentas). Ампліфікацію виконували на ампліфікаторі “Терцик” (Росія). Режим ампліфікації: денатурацію ДНК здійснювали при 94 °С протягом 1,5 хв, після чого проводили 5 циклів ампліфікації в режимі 94 °С — 10 с, 68 °С — 10 с, 72 °С — 20 с та 40 циклів ампліфікації в режимі 94 °С — 5 с, 68 °С — 5 с, 72 °С — 5 с; завершували ампліфікацію при 72 °С протягом 5 хв.

Також досліджували мікросателітні ділянки ДНК з використанням праймерів ISSR (inter-simple sequence repeat). Реакційна суміш для ISSR-ПЛР (50 мкл) містила 1,25 од. акт. Taq ДНК-полімерази, 5 мкл 10-кратного буфера, 4 мМ MgCl₂, 0,2 мМ кожного dNTP, 0,5 мкм праймера, 1,5 мкг сумарної ДНК, обробленої рестриктазами. Режим ампліфікації: денатурацію ДНК здійснювали при 94 °С протягом 5 хв, 40 циклів; подальшу денатурацію проводили при 94 °С — 45 с, відпал — при 52 °С — 45 с, елонгацію — при 72 °С — 90 с, кінцеву елонгацію — при 72 °С 7 хв. ПЛР-продукти розділяли шляхом електрофорезу в агарозному гелі.

З метою виявлення змін епігенетичного патерну в різних у функціональному відношенні одиницях геному під дією опромінення в ході онтогенезу сім'ядольних листків *L. usitatissimum* проведено аналіз статусу метилування ділянок внутрішнього транскрибованого спейсера (ITS) гена рибосомної РНК та сателітної ДНК (ISSR).

Результати та обговорення. Перед постановкою ампліфікації продуктів рестрикції проводили ампліфікацію сумарної ДНК, що дало можливість оцінити її вихідний стан. Як буде зазначено нижче, ампліфікація з продуктами рестрикції дає значущі відмінності між контролем та дослідними варіантами, а також між самими варіантами опромінення різними дозами. Структура нативної ДНК при ампліфікації як з праймерами до транскрибованої області, так і до сателітної ДНК була незмінною, що вказує на відсутність пошкоджень пер-



Рис. 1. Електрофореграма продуктів ПЛР нативної ДНК з ITS- (а) та ISSR-праймерами (б) у зразках, опромінених рентгенівською радіацією.
 М — маркер молекулярної маси 100 bp DNA Ladder. К — контроль. Доза опромінення: 1 — 10 Гр; 2 — 20 Гр; 3 — 50 Гр; 4 — 100 Гр

винної структури ДНК. На рис. 1 наведені електрофореграми контролю нативності ДНК опромінених зразків з ITS та ISSR-праймерами. Для всіх варіантів досліду спостерігався однаковий результат. Відмінностей між контролем та опроміненими варіантами не виявлено, що свідчить про відсутність значущої фрагментації ДНК, зумовленої впливом опромінення. Це дає можливість говорити про зміни епігенетичного характеру, що відбуваються в транскрибованій та сателітній ділянках геному на фоні незмінної генетичної структури.

Розглянемо епігенетичні зміни, що відбуваються в транскрибованій ділянці геному при опроміненні рентгенівською радіацією. Електрофореграми ампліфікації ITS-праймерів з продуктами рестрикції показують відмінності в профілі метилування контрольних та опромінених рентгенівською радіацією зразків. Найбільш явні відмінності спостерігаються між контролем та варіантами опромінення в дозах 50 і 100 Гр (рис. 2). На електрофореграмах видно, що у зразках, які опромінено дозами 50 та 100 Гр, присутня більша кількість продуктів реакції, ніж в інших зразках. Вплив даних доз виражається в появі нових метильованих сайтів. Спрощення спектра ампліконів на стадії С4 свідчить про зменшення числа сайтів метилчутливих рестриктаз у процесі старіння.

Вибір транскрибованого спейсера (ITS) гена рибосомної РНК пов'язаний з тим, що локуси рДНК є типовим прикладом повторюваної послідовності, яка містить гіпо- та гіперметильовані сайти. У нормі рДНК гіпометильована, але в мінливих умовах можуть спостерігатися процеси гіперметилування. Послідовності рибосомних генів є хорошими мішенями для метилування *de novo*. Цим, можливо, пояснюється підвищення статусу метилування у відповідь на дію опромінення, яке ми спостерігали. Під дією стресу може відбуватися компартменталізація рДНК з утворенням інактивованих ділянок. Незрозумілою залишається роль метилування в сателітах, тобто в послідовностях, які ніколи не транскрибуються та беруть участь в утворенні конститутивного гетерохроматину [5–7].

Сателітна ДНК належить до області гетерохроматину та є більш метильованою порівняно з транскрибованою ДНК. Виявляється сателітна ДНК у вигляді тандемно розташованих багаторазово повторюваних послідовностей, довжина її варіює від декількох сотень до двох п. н. Послідовність та кількість повторів варіює навіть усередині одного виду. Сателітна ДНК — найбільш нестабільний компонент геному з високою швидкістю молекулярної еволюції. Значний рівень метилування у рослин обумовлений наявністю великої кількості сателітних послідовностей в гетерохроматині, оскільки саме сателіти найбільше метильовані [8–10].

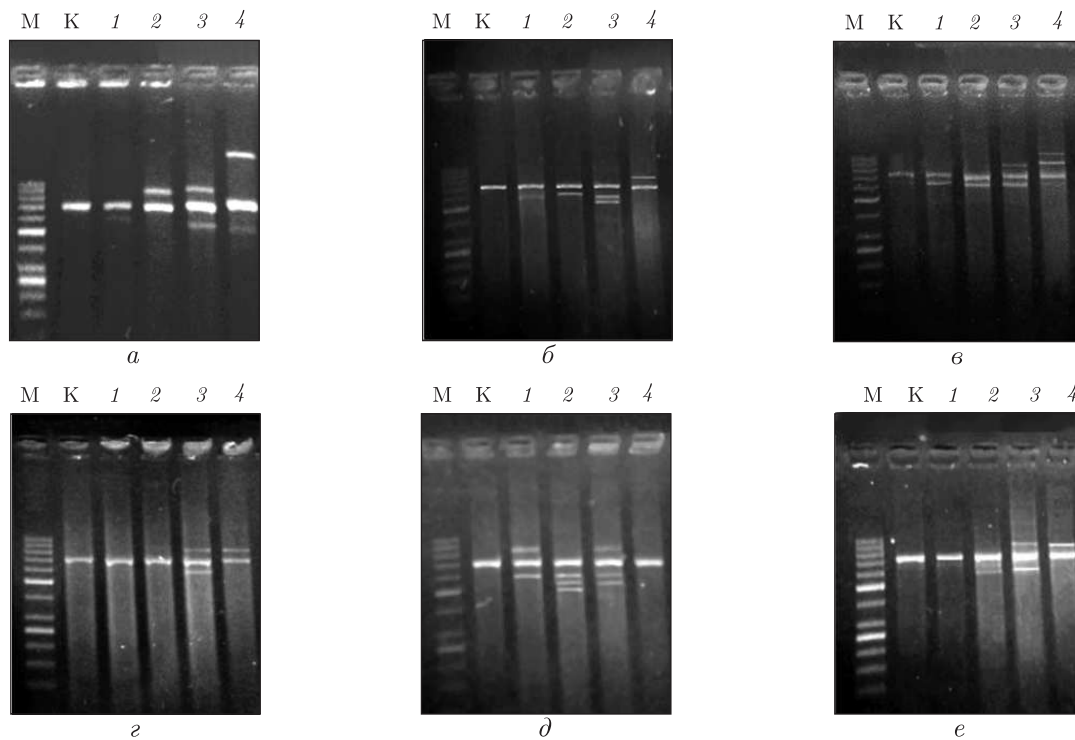


Рис. 2. Електрофореграми продуктів ампліфікації рестриктів ДНК з ITS-праймерами: *a, б* — *HpaII* (*a* — стадія С1; *б* — стадія С4); *в, г* — *MspI* (*в* — стадія С1; *г* — стадія С4); *д, е* — *SmaI* (*д* — стадія С1; *е* — стадія С4).

М — маркер молекулярної маси 100 бр DNA Ladder. К — контроль. Доза опромінення: 1 — 10 Гр; 2 — 20 Гр; 3 — 50 Гр; 4 — 100 Гр

Існує припущення, що високий ступінь метилювання сателітів необхідний для інактивації надлишкового геному. Метилювання сателітів інактивує транспозони, впливає на ДНК-ДНК взаємодії, запобігає рекомбінації між гомологічними сателітами, сприяє утворенню третинної структури хроматину, що обумовлює компактний стан гетерохроматину. У рослин з великим геномом сателіти, представлені сотнями тисяч одиниць, розсіяні по різних хромосомах. Незважаючи на те що сателітна ДНК не кодує білки, не бере участі безпосередньо в регуляції експресії структурних генів, їй приписується роль контролю механізмів генної активності [8].

Розглянемо зміни, що відбуваються в сателітній ділянці ДНК сім'ядольних листків *Linum usitatissimum* при опроміненні рентгеновською радіацією в зазначених вище дозах. Ми досліджували статус метилювання мікросателітних послідовностей, для чого застосовували ISSR-маркери при ампліфікації фрагментів ДНК, рестрикованих метилчутливими ретриктазами. Проводили порівняння за принципом поліморфізму довжин ампліфікованих фрагментів, перевіряли стабільність прояву тих чи інших ампліконів шляхом кілько-разового повторення ампліфікації з тим самим праймером на тому самому опроміненому рослинному матеріалі. Використані ISSR-праймери складаються з тандемних коротких нуклеотидних повторів та одного або декількох селективних нуклеотидів на 3'-кінці праймера. Дані маркери мають високу відтворюваність та точність результатів. Зазвичай у дослідженнях епігенетичного статусу ДНК класичний ISSR-аналіз не застосовується. Проте в поєднанні з метилчутливими рестриктазами метод виявився придатним для аналізу ста-

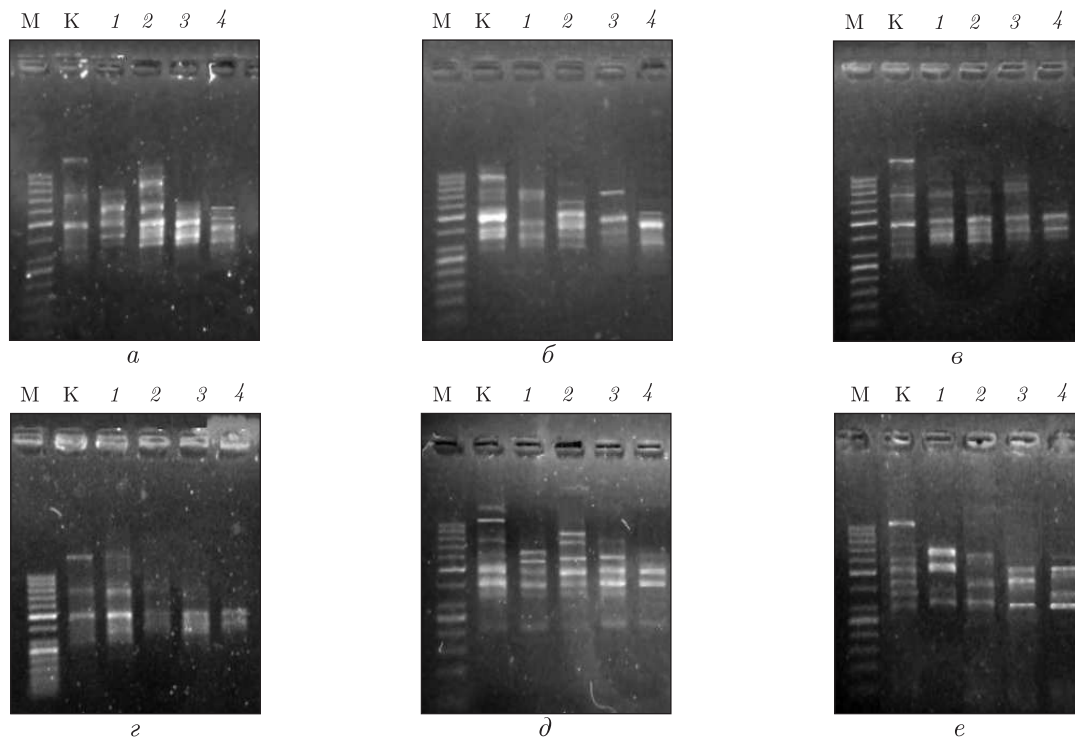


Рис. 3. Електрофореграми продуктів ампліфікації рестриктів ДНК з ISSR-праймерами: *a, б* — *HpaII* (*a* — стадія С1, *б* — стадія С4); *в, г* — *MspI* (*в* — стадія С1; *г* — стадія С4); *д, е* — *SmaI* (*д* — стадія С1; *е* — стадія С4).

М — маркер молекулярної маси 100 бр DNA Ladder. К — контроль. Доза опромінення: 1 — 10 Гр, 2 — 20 Гр, 3 — 50 Гр, 4 — 100 Гр

тусу метилування мікросателітних послідовностей досліджуваного нами модельного організму.

Електрофореграма ампліконів сателітної ДНК свідчить про помітну відмінність їх спектра не тільки для контрольних та дослідних зразків, а й у межах варіантів опромінення різними дозами. Зміни пов'язані зі зникненням ампліконів в опроміненіх зразках. Цей результат не суперечить даним про достатній рівень нативності досліджуваної ДНК.

При ампліфікації *HpaII*-рестриктів ДНК з ISSR-праймерами у варіантах опромінення дозами 50 та 100 Гр спостерігається менше продуктів реакції, ніж у варіантах опромінення іншими дозами та контролі (рис. 3 *a, б*). На стадії С4 зменшення кількості ампліконів відбувається рівномірно у всіх зразках. Для *MspI*-рестриктів відмічається зменшення спектра ампліфікації по дозах та стадіях старіння (див. рис. 3, *в, г*). Для *SmaI*-рестриктів маємо аналогічний результат (див. рис. 3, *д, е*). Найбільш явними відмінностями є між контролем та варіантом опромінення 100 Гр.

Порівняння ISSR-спектрів зразків, опроміненіх різними дозами іонізуючого випромінювання, показало зменшення ампліфікованих фрагментів при збільшенні дози опромінення. Це свідчить про зменшення числа метильованих мікросателітних ділянок під дією даних видів опромінення. Ефект, який ми спостерігаємо, імовірно, обумовлений процесами деметилування сателітної ДНК. Одні механізми беруть участь у віковому деметилуванні ДНК, інші — в стресіндукованому деметилуванні. Причому цей процес повинен відбуватися швидше, ніж включення в ДНК нових метильних груп за допомогою ферменту ДНК-метилази.

Різні дози випромінювання викликають або епігенетичний сайленсінг шляхом метилування, деацетилювання гістонів, або, навпаки, — деметилювання, що супроводжується зростанням геномної нестабільності. Після гострого або хронічного опромінення відбувається зменшення радіочутливості рослин. Адаптація до іонізуючого випромінювання залежить від структурних та функціональних характеристик рослини, рівня клітинної активності під час опромінення та ступеня експресії ферментів, що запобігають пошкодженню ДНК. Реакції у відповідь на дію радіації включають первинні пошкодження структур клітинних компонентів, вторинні порушення процесів у клітині, запуск адаптаційних механізмів, відновлення пошкоджень. Однак адаптація відбувається тільки за умови радіаційного навантаження, яке не торкається стабільності та життєдіяльності структур рослинного організму [11].

Дослідження транскрибованих та сателітних ділянок геному сім'ядольних листків *L. usitatissimum* також показало зменшення метильованих сайтів у процесі старіння, що узгоджується з відомим феноменом залежного від віку деметилювання геному еукаріот. Залишається невідомим питання про те, який з процесів є первинним — деметилювання ДНК, що індукуює загибель клітин, чи інші процеси, які запускають програму клітинної загибелі, що викликає різке відокремлення метильних груп від ДНК [12]. В останньому випадку падіння рівня метилування можна розглядати як ранній показник апоптозу, при якому активується Mg^{2+} -залежна ендонуклеаза, що вилучає з ДНК сайти, які містять 5-метилцитозин. Виходячи з цього, деметилювання є індукованим процесом у ході апоптотичних реакцій. Однак, як видно на прикладах інших живих організмів, деметилювання являє собою феномен старіння на рівні ДНК. Дослідження зародків *Xenopus* показало, що втрата метилування ДНК в соматичних клітинах запускає механізм апоптозу за допомогою білка p53, який активує каскад протеолітичних ферментів [13].

Концепція вибіркового метилування генів підтверджена низкою літературних даних. Відомо, що під час проростання насіння рослин відбувається диференційне метилування сайтспецифічних послідовностей на фоні глобальної зміни рівня метилування ДНК. Так, наприклад, у геномі пшениці в період проростання спостерігається зниження рівня метилування в унікальних послідовностях ДНК [14]. У геномі *S. latifolia* високий рівень метилування ДНК присутній в апікальних меристемах пагона та кореня, середній — у сім'ядолях. Послідовне деметилювання ДНК починається з клітин ендосперму потім продовжується в клітинах гіпокотила та поширюється на сім'ядолі. За змістом модифікованих цитозинів ДНК генеративних органів достовірно відрізняється від ДНК вегетативних органів таких, як пагін та листя. Так, рівень метилування ДНК кореня моркви вищий, ніж сім'ядоль, метилування сім'ядоль вище, ніж генеративних органів. ДНК томатів у процесі онтогенезу також властива варіабельність метилування в різних органах. При проростанні *Arabidopsis* змінюється рівень метилування повторюваних послідовностей рДНК. Диференціальному метилуванню підпадають внутрішні залишки цитозину в CpCpGpG-сайтах, хоча рівень модифікації зовнішніх не змінюється. На пізніших стадіях відбувається гіперметилування даних повторів та зниження експресії генів 5S рРНК. Є дані, що в центромерних повторах ДНК насіння та проростків *Arabidopsis* рівень метилування менший, ніж у зрілих листках. Гіпометилування, можливо, є наслідком переходу від стану метаболічного спокою насіння до стану активно зростаючих проростків [15].

Таким чином, отримані дані про вплив рентгенівського опромінення на епігенетичний аспект старіння сім'ядольних листків *L. usitatissimum* свідчать про зміну профілю метилування в різних частинах геному як при дії певних доз опромінення, так і в процесі старіння.

Реакція на опромінення транскрибованої та сателітної ділянок геному була різною. Вивчено показники метилування сумарної ДНК, патернів сайтспецифічних послідовностей генів та сателітних ділянок. Встановлено збільшення числа метильованих сайтів у транскрибованій ділянці при дії високих доз рентгенівського опромінення. У сателітній ділянці, навпаки, із збільшенням доз опромінення зменшувалося число модифікованих сайтів. Імовірно, у відповідь на дію опромінення стресові реакції характеризуються процесами тотального гіпометилування сателітної ДНК на фоні оборотного гіперметилування окремих транскрибованих послідовностей. Можливо, це пов'язано з тим, що при гіпометилуванні активуються гени, які в нормі не активні, а при оборотному метилуванні пригнічуються гени, які повинні експресуватися. Отримані дані не суперечать показникам високого рівня нативності ДНК. На кінцевій стадії онтогенезу, як в транскрибованій, так і в сателітній областях геному, відбувалася різка зміна профілю метилування, що виражалось у спрощенні кількості продуктів ампліфікації в контрольних та дослідних зразках. У цьому відношенні реакція функціонально різних областей геному була аналогічною.

1. Sklensky D., Davies P. Resource partitioning to male and female flowers of *Spinacia oleracea* L. in relation to whole-plant monocarpic senescence // J. Exp. Bot. – 2011. – **62**, No 12. – P. 4323–4336.
2. Viswanathan C., Zhu J. RNA-directed DNA methylation and demethylation in plants // Sci. China. Ser. C: Life Sci. – 2009. – **52**, No 4. – P. 331–343.
3. Downen R., Pelizzola M., Schmitz R. Widespread dynamic DNA methylation in response to biotic stress // Proc. Nat. Acad. Sci. – 2012. – **109**, No 32. – P. 12858–12859.
4. Koturbash J., Rugo R., Hendricks C. et al. Irradiation induces DNA damage and modulates epigenetic effectors in distant bystander tissue in vivo // Oncogene. – 2006. – **25**. – P. 4267–4275.
5. Chen S., Yao H., Han J. et al. Validation of the ITS2 region as a novel DNA barcode for identifying medicinal plant species // PLoS One. – 2010. – **5**, No 1. – e8613.
6. Schultz J., Maisel S., Gerlach D. et al. A common core of secondary structure of the internal transcribed spacer 2 (ITS2) throughout the Eukaryota // RNA. – 2005. – **11**. – P. 361–364.
7. Rogers S. O., Bendich A. J. Ribosomal RNA genes in plants: Variability in copy number and in the intergenic spacer // Plant Mol. Biol. – 1987. – **9**. – P. 509–520.
8. Хемлебен В., Беридзе Т. Г., Бахман Л. Сателлитные ДНК // Успехи биол. химии. – 2003. – **43**. – С. 267–306.
9. Гостимский С. А., Кокаева З. Г., Боброва В. К. Использование молекулярных маркеров для анализа генома растений // Генетика. – 1999. – **35**. – С. 1538–1549.
10. Ugarkovic D. Functional elements residing within satellite DNAs // Eur. Mol. Biol. Organiz. – 2005. – **6**, No 11. – P. 1035–1039.
11. Mazzi E. A., Soliman K. F. Basic concepts of epigenetics. Impact of environmental signals on gene expression // Epigenetics. – 2012. – **7**, No 2. – P. 119–130.
12. Бердишев Г. Д., Коротаев Г. К., Ванюшин Б. Ф. и др. Исследование нуклеотидного состава ДНК в соматических тканях нерестующей горбуши // Цитология и генетика. – 1967. – **1**, № 3. – С. 56–60.
13. Vanyushin B. F., Ashapkin V. V. DNA Methylation in Plants. – New York: Nova Science, 2011. – 152 p.
14. Юсуфов А. Г. Биология старения цветковых растений. – Махачкала: Изд-во ДГУ, 1992. – 201 с.
15. Ming C., Shaolei L., Meng Y. Epigenetic performers in plants // Development, Growth and Differentiation. – 2010. – **52**, No 6. – P. 555–566.

Институт клеточной биологии и генетической инженерии НАН Украины, Киев

Надійшло до редакції 08.08.2014

А. Н. Берестяная, академик НАН Украины Д. М. Гродзинский

Изменения метилирования транскрибируемого и сателлитного участков генома в ходе старения семядольных листьев *Linum usitatissimum*, облученного рентгеновской радиацией

*Исследовано воздействие рентгеновского облучения на статус метилирования ДНК семядольных листьев *Linum usitatissimum* в процессе старения. Установлены изменения профиля метилирования в функционально разных частях генома как при определенных дозах облучения, так и в процессе старения. Рассмотрены гипотетические механизмы эпигенетического ответа на действие ионизирующей радиации.*

A. M. Berestyana, Academician of the NAS of Ukraine D. M. Grodzinsky

Changes in methylation of transcribed and satellite areas of the genome during aging the cotyledon leaves of *Linum usitatissimum* exposed to X-ray radiation

*The effect of X-irradiation on the DNA methylation status of cotyledon leaves *Linum usitatissimum* in the aging is studied. The changes in the methylation profile of functionally different parts of the genome at certain doses and in the process of aging are found. Hypothetical epigenetic mechanisms of response to ionizing radiation are considered.*

Академік НАН України **І. М. Вишневський, І. П. Дрозд,
А. І. Липська, А. Д. Фурса**

Камерні моделі в радіобіології

Проаналізовано можливість застосування камерних моделей до опису метаболічних процесів, що відбуваються в організмі ссавців. Показано, що камерна модель має стійкі розв'язки і може однозначно описувати процеси у відкритих системах, якими є живі організми. Для опису кінетики ^{137}Cs в організмі лабораторних щурів запропоновано 11-камерну модель. Для кожної з камер експериментально визначено функції утримання ізотопу цезію, за допомогою яких теоретично визначені біокінетичні константи, необхідні для розрахунку поглинутих доз в органах і тканинах організму.

Для дослідження у різноманітних системах складних процесів, що змінюються з плином часу, застосовують математичні моделі, які описуються диференціальними рівняннями (або системами диференціальних рівнянь). Рівняння складаються на підставі фізичних, хімічних чи біологічних законів, що діють у системі. Розв'язки таких систем рівнянь є функціями часу і, отже, описують зміни в часі процесів, що відбуваються в середині модельованих об'єктів. Моделі діляться на два основних типи:

1) *із зосередженими параметрами* — у вигляді звичайних диференціальних рівнянь. Ці моделі дійсні для опису процесів, які не залежать від координат (зосереджені в точці);

2) *з розподіленими параметрами* — у вигляді диференціальних рівнянь у частинних похідних. Їх розв'язки залежать як від часу, так і від координат області розв'язку.

Рівняння класифікуються за кількістю координат області розв'язку на *одновимірні, двовимірні* (на площині), *тривимірні* (просторові).

У багатьох випадках при математичному моделюванні процеси в системах, що вивчаються, описуються досить складними системами рівнянь, які, як правило, не допускають аналітичних розв'язків. Їх доводиться розв'язувати наближено, шляхом дискретизації за часом і просторовими координатами, тобто за допомогою побудови *просторово-часових сіток*.

Поділкі сітки за часом зазвичай називають *часовими шарами*. Координатні сітки складаються з *вузлів* — фіксованих значень координат, в яких і обчислюються значення функцій розв'язку. Інтервал часу між часовими шарами називають *кроком за часом*, а інтервал між вузлами координат — *кроком за координатою*. Вибір зазначених вище значень кроку є фундаментальною математичною задачею апроксимації (наближення) диференціальних рівнянь різницевиими рівняннями і докладно обговорюється в класичних роботах з області математики. Це завдання є принципово важливим з тієї причини, що точність отриманого розв'язку найістотнішим чином залежить від вибору кроку сітки. Взагалі кажучи, для підвищення точності крок слід зменшувати (але при цьому зростає час розв'язання). При виборі завищеного кроку може виникнути явище, назване втратою стійкості розв'язку. При цьому функція розв'язку поводить себе вкрай нерегулярним чином. Вибір кроку для отримання стійкого розв'язку також детально обговорюється в спеціальній літературі [1].

Моделі та методи аналізу просторово-часових структур. Організація екологічних та біохімічних систем дозволяє зробити декомпозицію їх математичного моделювання на кількісний опис кінетичних процесів локальної взаємодії компонент і процесів перене-

сення, переміщення компонент у просторі. Математичним апаратом дослідження кінетичних процесів у локальних (зосереджених) системах є теорія звичайних диференціальних рівнянь. Добре розроблені якісні і чисельні методи дослідження дають можливість вивчати стаціонарні і коливальні режими, множинні рівноваги та інші динамічні особливості.

Для дослідження застосовують стандартні методи теорії стійкості та теорії бифуркацій, огляд яких дано в [1] і докладніше в [2]. Для систем малої розмірності ($n = 1, 2$) аналітичні методи розроблені настільки добре, що потреба в чисельному аналізі відпадає. Однак застосування систем більшої розмірності містить низку проблемних моментів.

Найпростіший спосіб урахування в моделі просторової структури системи полягає в розбитті досліджуваного об'єкта на декілька елементів — камер. При цьому просторовий розподіл всередині кожної камери вважається однорідним, локальні процеси описуються кінетичними рівняннями, а обмін між камерами — константами транспорту (перенесення), залежними від попарних співвідношень векторів стану різних камер. Такого роду моделі та системи отримали назву *камерних*. Стан камерної системи описується набором векторів. Камерна система описується системою звичайних диференціальних рівнянь, проте розмірність її вища, ніж кінетичної. Відповідно, і аналіз її більш складний. Внаслідок безперервності просторового розподілу біологічних систем необхідним є використання диференціальних рівнянь у частинних похідних.

У результаті зміни якого-небудь фізичного параметра основний розв'язок може втратити стійкість і система перейде в новий стійкий стан. Межа в просторі параметрів, що розділяє області стійкості і нестійкості основного режиму, може містити ділянки двох видів:

Безпечні межі, досить мале порушення яких тягне за собою дуже малі зміни стану системи. При стрибкоподібній зміні усталених режимів (при переході через небезпечну межу) будемо говорити про “жорстке” народження нового режиму.

Небезпечні межі, найменше порушення яких переводить систему в новий стан. Плавне виникнення нового режиму (при переході через безпечну межу) називають “м'яким” народженням. Метод лінеаризації в задачі стійкості, узагальнюючий результати Ляпунова для широкого класу диференціальних рівнянь у частинних похідних, розроблено та обґрунтовано В. І. Юдовічем [3].

Подальше просування в розумінні динаміки модельованих процесів пов'язане з дослідженням повних нелінійних рівнянь моделі. Аналітичні методи (теорія розгалуження розв'язків нелінійних рівнянь) дають можливість досліджувати м'яке та/або жорстке виникнення нових режимів поблизу межі стійкості. Далеко від межі стійкості доводиться використовувати чисельні методи. Застосовують багатокроковий метод інтегрування типу Адамса, сіткові методи, методи розкладу в ряди Фур'є в поєднанні з чисельним інтегруванням.

Камерні моделі в радіобіології. При проведенні радіобіологічних досліджень важливим є коректне визначення величин та динаміки формування доз опромінення біологічних об'єктів. Слід зазначити, що питання дозиметричного супроводу радіобіологічних досліджень ще далеко від його вирішення. Для дозиметрії, пов'язаної з опроміненням людей, існує достатньо методичних розробок щодо розрахунків доз внутрішнього та зовнішнього опромінення, які викладені в публікаціях Міжнародної комісії з радіаційного захисту. Для дозиметрії, пов'язаної з експериментальними радіобіологічними дослідженнями, подібних усталених методик не існує. Тому дослідники змушені визначати дози опромінення, використовуючи різні моделі, які ґрунтуються на відомостях про поглинання іонізуючого випромінювання біологічною тканиною, враховуючи особливості кінетики радіоактивних речовин в організмі піддослідних тварин.

Метою цього дослідження було обґрунтування можливості застосування камерних моделей до конкретних біологічних систем (щурів) для описування процесів кінетики радіонуклідів цезію у різних камерах (органах, тканинах) та визначення біокінетичних констант їхнього перенесення між цими органами. Ці константи визначають швидкість обміну радіонуклідів між різними органами, функції яких в живих організмах взаємопов'язані між собою. При застосуванні камерного аналізу до біологічних систем найважливішою задачею є вибір та обґрунтування коректності структурних схем камерних моделей кінетики радіонуклідів. Правильність та однозначність цього вибору визначає правильність та однозначність інтерпретації експериментальних даних.

У загальному вигляді система лінійних диференціальних рівнянь першого порядку, складених на основі балансу активностей в органах, для n -камерної моделі, яка описує кінетику радіонукліда в закритій біологічній системі, має вигляд [4]

$$\frac{dq_i(t)}{dt} = \sum_{j,j \neq i}^{n-1} q_j(t)\lambda_{ji} - \sum_{j,j \neq i}^{n-1} \lambda_{ij}q_j(t), \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad (1)$$

де $q_i(t)$ — вміст радіонукліда (Бк) в камері i в момент часу t ; λ_{ji} , λ_{ij} — константи швидкості перенесення радіоактивної речовини з камери j в камеру i і навпаки, доба⁻¹. Швидкості прямого і зворотного перенесення різняться. Перша сума правої частини (1) характеризує надходження активності в камеру i від всіх інших камер, тоді як друга сума (зі знаком мінус) характеризує відтік її в інші камери. Фактично рівняння (1) описує зміну вмісту радіонуклідів для кожної камери в момент часу t , тобто їх рівняння балансу. Реальні біологічні системи завжди відкриті. Для них характерним є наявність зовнішнього джерела надходження радіонукліда в певну камеру (чи камери) та органів виведення його із системи в зовнішнє середовище. Система диференціальних рівнянь (1) зазвичай розв'язується чисельно з початковими умовами — значеннями $q_i(t)$ в момент часу $t = 0$, тобто задаються величини $q_i(0)$.

У табл. 1 наведено отриману експериментальним шляхом динаміку накопичення ізоотопу ¹³⁷Cs в органах і тканинах щурів за умов його тривалого надходження до організму [5]. Саме ці дані і використовували для пошуку значень біокінетичних констант.

Блок-схему камерної моделі, яка описує кінетику цезію і використовувалася в нашому дослідженні, зображено на рис. 1. Це 11-камерна модель з тривалим надходженням радіо-

Таблиця 1. Вміст ¹³⁷Cs в органах та тканинах лабораторних щурів (Бк) за умов хронічного перорального надходження 15 кБк/добу ізоотопу до організму

Орган чи тканина	Термін надходження ізоотопу, доби					
	0,021	0,125	1	8	22	45
Кров	75 ± 15	115 ± 18	90 ± 16	375 ± 50	645 ± 80	1350 ± 125
М'язи	540 ± 65	1680 ± 185	4800 ± 310	48600 ± 1950	82650 ± 3200	94500 ± 2850
Печінка	720 ± 75	1290 ± 120	1395 ± 125	5550 ± 510	5805 ± 540	6000 ± 485
Нирки	585 ± 70	675 ± 75	240 ± 38	975 ± 98	1575 ± 140	3705 ± 260
Легені	52 ± 10	78 ± 16	150 ± 25	615 ± 77	960 ± 105	2100 ± 170
Селезінка	24 ± 5	34 ± 6	105 ± 17	330 ± 40	690 ± 77	1260 ± 120
Сім'яники	60 ± 11	75 ± 13	120 ± 21	1380 ± 125	2400 ± 190	6450 ± 410
Кишечник	3135 ± 260	3000 ± 230	2445 ± 210	9390 ± 550	12000 ± 610	12000 ± 600
Шлунок	9165 ± 540	5835 ± 360	300 ± 45	795 ± 95	1230 ± 110	3615 ± 260
Шкіра	225 ± 35	360 ± 50	1500 ± 143	7650 ± 425	14010 ± 750	15000 ± 770
Все тіло	14581 ± 730	13142 ± 660	11145 ± 600	75660 ± 3000	121965 ± 3600	145980 ± 4350

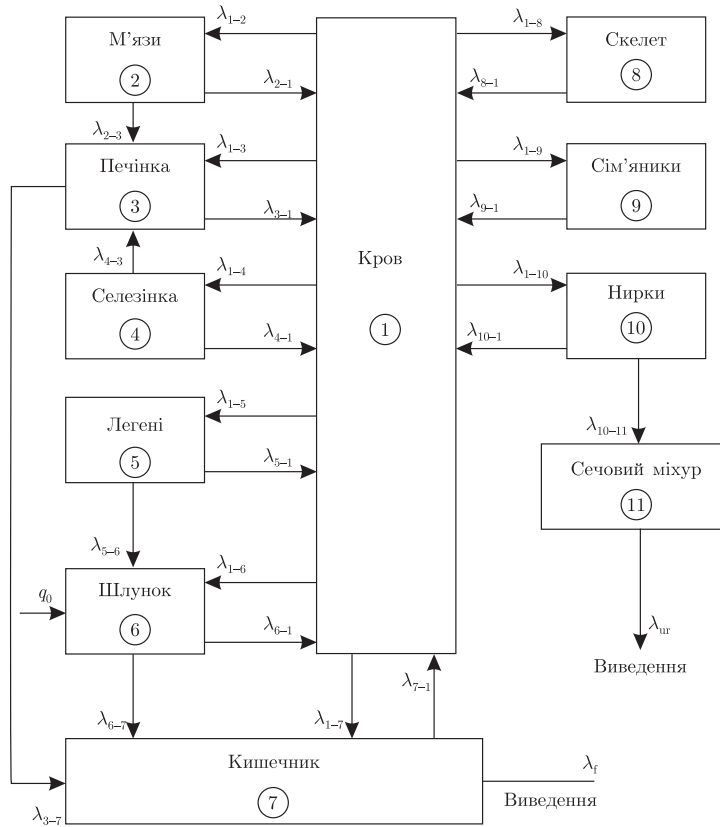


Рис. 1. Блок-схема моделі кінетики цезію в організмі лабораторних щурів

нуклідів безпосередньо в шлунок. Тут q_0 — активність, яка щоденно надходить до організму пероральним шляхом; λ_{ij} — біокінетичні константи переходу ізотопу з камери i у камеру j (доба⁻¹), які підлягають визначенню; $\lambda_{ур}$ і λ_f — експериментально визначені швидкості щоденного виведення активності із сечею і фекаліями відповідно (доба⁻¹).

Для отримання конкретних значень біокінетичних констант за даних умов надходження радіонуклідів до організму розв'язували систему диференціальних рівнянь першого порядку (2), вигляд якої безпосередньо впливає зі структури наведеної на рис. 1 блок-схеми моделі [5]:

$$\begin{aligned}
 \frac{dq_1}{dt} &= q_2\lambda_{21} + q_3\lambda_{31} + q_4\lambda_{41} + q_5\lambda_{51} + q_6\lambda_{61} + q_7\lambda_{71} + q_8\lambda_{81} + q_9\lambda_{91} + q_{10}\lambda_{10-1} - \\
 &\quad - q_1(\lambda_{12} + \lambda_{13} + \lambda_{14} + \lambda_{15} + \lambda_{16} + \lambda_{17} + \lambda_{18} + \lambda_{19} + \lambda_{1-10}), \\
 \frac{dq_2}{dt} &= q_1\lambda_{12} - q_2\lambda_{21}, \quad \frac{dq_3}{dt} = q_1\lambda_{13} - q_3\lambda_{31} - q_3\lambda_{37}, \quad \frac{dq_4}{dt} = q_1\lambda_{14} - q_4\lambda_{41}, \\
 \frac{dq_5}{dt} &= q_1\lambda_{15} - q_5\lambda_{51} - q_5\lambda_{56}, \quad \frac{dq_6}{dt} = q_0 + q_1\lambda_{16} + q_5\lambda_{56} - q_6\lambda_{61} - q_6\lambda_{67}, \\
 \frac{dq_7}{dt} &= q_1\lambda_{17} + q_3\lambda_{37} + q_6\lambda_{67} - q_7\lambda_{71} - q_7\lambda_f, \quad \frac{dq_8}{dt} = q_1\lambda_{18} - q_8\lambda_{81}, \\
 \frac{dq_9}{dt} &= q_1\lambda_{19} - q_9\lambda_{91}, \quad \frac{dq_{10}}{dt} = q_1\lambda_{1-10} - q_{10}\lambda_{10-1} - q_{10}\lambda_{10-11}, \quad \frac{dq_{11}}{dt} = q_{10}\lambda_{10-11} - q_{11}\lambda_{ур},
 \end{aligned} \tag{2}$$

де $q_0 = 15000$ Бк — активність, яка щоденно надходить до організму пероральним шляхом до шлунка; λ_{ur} , λ_f — швидкість, з якою активність щоденно виводиться із сечею та фекаліями. Для спрощення зовнішнього вигляду системи диференціальних рівнянь (2) явна залежність величин $q_i(t)$ від t не показана. Для пошуку біокінетичних констант був розроблений досить складний програмний комп'ютерний комплекс на мові FORTRAN, який дозволив шляхом послідовних наближень і повністю автоматично визначити з прийнятною точністю значення констант λ_{ij} для цезію в організмі щурів.

В табл. 2 наведені результати розв'язання системи диференціальних рівнянь (2) (значення біокінетичних констант радіонуклідів ^{137}Cs , які задовільно описують експериментально отримані дані щодо їх накопичення в органах і тканинах організму щурів).

Опишемо процедуру розв'язування системи диференціальних рівнянь (2). Зауважимо, що отримати розв'язки цієї системи рівнянь в аналітичному вигляді неможливо, оскільки кількість невідомих майже удвічі перевищує кількість рівнянь. Але це можна реалізувати чисельними методами, які ґрунтовно описані в прикладній математиці. Для розв'язування системи рівнянь (2) в чисельному вигляді використовували метод Рунге–Кутта (інтегрування систем зв'язаних диференціальних рівнянь першого порядку з початковими граничними умовами в момент $t = 0$) [6]. У нашому випадку початкова умова для камери “шлунок” задається рівністю $q_6(0) = q_0$. Для інших камер $q_i(0) = 0$, $i \neq 6$. За початкові значення біокінетичних констант на першому кроці ітераційної процедури брали довільні значення з інтервалу чисел від 1 до 10. Потім для кожної камери будували і мінімізували функціонал $\chi^2(\lambda_{ij})$ у вигляді суми квадратів різниць теоретичних і експериментальних значень вмісту радіонуклідів (із табл. 1). Враховували також похибки експериментальних значень. При цьому всі змінні, які не належать до камери, що розглядається, фіксували. Перебиралися послідовно всі камери, причому порядок їх перебору не мав значення. Отримані значення λ_{ij} після повного циклу перебору вважали результатами першої ітерації. Процедуру повторювали багаторазово. Після 10–15 ітерацій значення шуканих констант стабілізувалися, після чого ітерації припинялися, а отримані значення біокінетичних констант вважали остаточною (див. табл. 2). Такий ітераційний метод дає можливість автоматично отримувати значення біокінетичних констант для кожної з камер, на відміну від процедури мінімізації функціонала за всіма параметрами λ_{ij} одночасно, де через велику розмірність простору спостерігається багато локальних мінімумів функціонала і в підсумку результат виявляється неоднозначним.

На рис. 2 подано результати експериментальних і розрахункових даних, ступінь їх узгодження. За умов тривалого надходження вміст цезію в м'язовій тканині спочатку зростає

Таблиця 2. Значення біокінетичних констант (λ_{ij}) за умов тривалого перорального надходження ^{137}Cs до організму щурів

Біокінетична константа	Значення λ_{ij}	Біокінетична константа	Значення λ_{ij}	Біокінетична константа	Значення λ_{ij}
λ_{1-2}	11,342	λ_{1-10}	8,061	λ_{9-1}	0,467
λ_{1-3}	3,470	λ_{2-1}	0,221	λ_{10-1}	0,990
λ_{1-4}	0,236	λ_{3-1}	0,880	λ_{3-7}	0,286
λ_{1-5}	0,269	λ_{4-1}	0,622	λ_{5-6}	0,252
λ_{1-6}	0,987	λ_{5-1}	0,277	λ_{10-11}	11,598
λ_{1-7}	6,934	λ_{6-1}	0,991	λ_{6-7}	8,162
λ_{1-8}	2,319	λ_{7-1}	2,479	λ_f	0,115
λ_{1-9}	0,632	λ_{8-1}	0,290	λ_{ur}	6,930

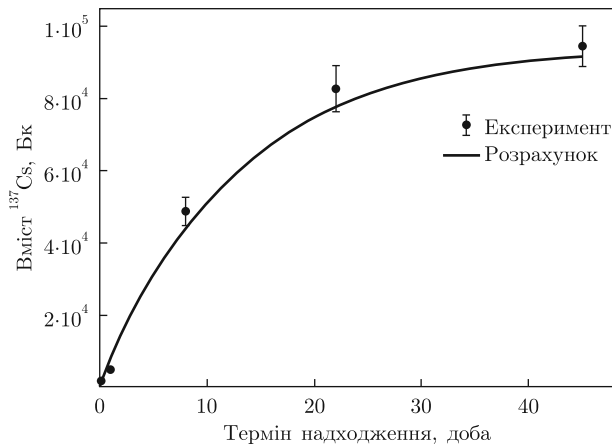


Рис. 2. Розрахований і фактичний вміст цезію в м'язовій тканині щурів за умов щоденного перорального надходження 15 кБк ізотопу

з часом, потім поступово досягає своєї насиченості і на певному рівні фактично стабілізується. На цьому рівні у тканині досягається баланс швидкості надходження і виведення радіонуклідів.

Кінетика накопичення радіоактивного цезію в інших органах щурів має аналогічний характер, тому в даній роботі не наводиться. У м'язах накопичується максимальна кількість цезію, тому вони вибрані нами для ілюстрації кінетики його накопичення.

Інтегруючи залежності $q_i(t)$ за часом і враховуючи ефективну енергію радіонукліда, можна розрахувати дози внутрішнього опромінення органів і тканин щурів. Для зручності одержані чисельним методом $q_i(t)$ можуть бути апроксимовані елементарними функціями.

Зауважимо, що при виконанні аналогічних робіт раніше при розв'язуванні системи диференціальних рівнянь (2) усі ітерації автори проводили рутинними ручними або напівавтоматизованими методами [7–9]. На це витрачалось до декількох днів безперервної роботи за комп'ютером. За допомогою даного програмного комплексу всю процедуру визначення біокінетичних констант з мінімальною похибкою можна виконати за декілька десятків секунд, що свідчить про її ефективність.

Підсумовуючи викладений матеріал, можна стверджувати, що розглянута камерна модель є перспективним інструментом, який може бути застосований для опису і прогнозування динаміки накопичення, утримання та виведення радіонуклідів з організмів будь-яких тварин, зокрема і сільськогосподарських. Це є особливо актуальним у регіонах, що потерпіли від аварії на Чорнобильській АЕС, де ведеться сільськогосподарське виробництво, зокрема тваринництво.

У роботі для випадку тривалого надходження радіонуклідів цезію до організму лабораторних щурів було використано метод Рунге–Кутта та застосовано адаптаційний алгоритм, завдяки чому шляхом послідовних наближень знайдено оптимальний розв'язок. За цим алгоритмом створено комп'ютерну програму на мові FORTRAN, за допомогою якої з прийнятною точністю визначено біокінетичні константи, необхідні для описування кінетики радіонуклідів в організмі. Застосування розробленої програми дає можливість значно підвищити експресність, точність і достовірність визначення доз внутрішнього опромінення ссавців.

Слід відзначити важливість прогностичного значення даної розробки. Визначивши біокінетичні константи для певного радіонукліда, можна за відомою величиною активності

$q_i(t)$, що міститься в деякому i -му органі або тканині в момент часу t , оцінити, яким буде рівень радіоактивності в інших органах і тканинах організму.

1. *Николис Г., Пригожин И.* Самоорганизация в неравновесных системах. – Москва: Мир, 1979. – 512 с.
2. *Андронов А. А., Витт А. А., Хайкин С. Э.* Теория колебаний. – 2-е изд., перераб. – Москва: Наука, 1981. – 918 с.
3. *Юдович В. И.* Математическое моделирование естественных наук. – Ростов-на Дону: Лань, 2011. – 336 с.
4. *Дрозд І. П., Липська А. І., Гриневич Ю. П., Мінчук Г. Я.* Дослідження кінетики обміну $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ та формування поглинутих доз при його одноразовому надходженні до організму щурів у модельному експерименті // Зб. наук. пр. Інституту ядерних досліджень. – 2003. – № 1(9). – С. 97–105.
5. *Липська А. І.* Дозоутворення, природа ранніх та ризики віддалених ефектів у тварин за тривалої дії радіонуклідів чорнобильського викиду: Дис. ... д-ра біол. наук. Спец. 03.00.01 – радіобіологія. – Київ, 2008. – С. 1–382.
6. *Numerical Recipes in Fortran 90.* – 2nd ed. – Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1996.
7. *Дрозд І. П., Липська А. І.* Дослідження кінетики ізотопів ^{137}Cs та $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ в організмі лабораторних щурів // Наук. вісн. Ужгород. ун-ту. Сер. Біологія. – 2010. – 27. – С. 223–230.
8. *Липська А. І., Дрозд І. П.* Особливості дозоутворення та методи розрахунку доз при внутрішньому надходженні ^{137}Cs до організму щурів // Ядерна фізика та енергетика. – 2008. – № 1(23). – С. 78–87.
9. *Липська А. І., Дрозд І. П.* Формування доз опромінення за перорального надходження стронцію до організму щурів // Проблеми Чорнобильської зони відчуження. – 2006. – Вип. 8. – С. 169–178.

Інститут ядерних досліджень НАН України, Київ

Надійшло до редакції 08.10.2014

Академик НАН Украины **И. Н. Вишнеvский, И. П. Дрозд, А. И. Липская, А. Д. Фурса**

Камерные модели в радиобиологии

Проанализирована возможность применения камерных моделей к описанию метаболических процессов, происходящих в организме млекопитающих. Показано, что камерная модель имеет устойчивые решения и может однозначно описывать процессы в открытых системах, какими являются живые организмы. Для описания кинетики ^{137}Cs в организме лабораторных крыс предложена 11-камерная модель. Для каждой из камер экспериментально определены функции удержания изотопа цезия, с помощью которых теоретически определены биокинетические константы, необходимые для расчета поглощенных доз в органах и тканях организма.

Academician of the NAS of Ukraine **I. M. Vyshnevskiy, I. P. Drozd, A. I. Lypska, A. D. Foursat**

Chamber models in radiobiology

The possibility of using the chamber models for the description of metabolic processes in mammal's organisms is analyzed. It has been shown that the chamber models have sustainable solutions and can definitely describe the processes in open systems such as living organisms. The 11-chamber model is proposed to describe the kinetics of ^{137}Cs in laboratory rats' organisms. The functions of the cesium isotope retention are experimentally determined for each of the chambers, and then they are used for the theoretical determination of biokinetic constants, which are necessary for the calculation of the absorbed dose in organs and tissues of organisms.



УДК 577.17.05

М. В. Деревянчук, О. И. Грабельных, Р. П. Литвиновская,
В. К. Войников, А. Л. Савчук,
академик НАН Беларуси В. А. Хрипач, В. С. Кравец

Роль brassinosterоидов в адаптации функционирования митохондрий растений *in vivo* при действии абиотических стрессов

(Представлено академиком НАН Украины А. И. Вовком)

*Изучено *in vivo* влияние brassinosterоидов (БС) на активность транспорта электронов митохондрий при действии солевого стресса. Показано, что снижение эндогенного уровня БС ингибитором биосинтеза гормона, brassinазолом, уменьшает интенсивность дыхания клеток. Установлено, что БС активируют клеточное дыхание и основные энзиматические системы антиоксидантной защиты — каталазу, гваякольную пероксидазу, супероксиддисмутазу, а также способствуют повышению уровня осмопротекторов и скавенджероv АФК — глутатиона и пролина. Полученные результаты свидетельствуют о вовлечении БС в регуляцию метаболизма АФК и гомеостаза митохондрий при действии абиотического стресса.*

Браassinosterоиды (БС) — новый класс фитогормонов, которые регулируют ключевые этапы роста и развития растений и процессы адаптации к действию стрессовых факторов. БС распознаются на поверхности клетки с помощью комплекса рецепторных киназ BRI1 и WAK1 и инициируют трансдукцию сигналов, механизм которой включает каскад процессов аутофосфорилирования и трансфосфорилирования субстратов, играющих важную роль в реализации регуляторной функции БС в росте и развитии растений [1]. Менее детально описаны механизмы сигнализации БС в процессах адаптации метаболизма клеток растений к действию стрессов. Показано, что обработка экзогенными БС повышает устойчивость растений к ряду биотических и абиотических стрессов, которые связаны с нарушениями процессов метаболизма АФК [2, 3]. АФК, в том числе H₂O₂, участвуют в регуляции ответа растений на действие ряда стрессов [4] и часто выступают в роли вторичного

© М. В. Деревянчук, О. И. Грабельных, Р. П. Литвиновская, В. К. Войников, А. Л. Савчук, В. А. Хрипач, В. С. Кравец, 2015

мессенджера [5]. БС тесно связаны с метаболизмом и сигнализацией АФК. В частности, известно, что при действии БС в условиях холодового стресса у растений *Cucumis sativus* активируются процессы образования супероксид-аниона и пероксида водорода [6]. Добавление ингибиторов НАДФН-оксидазы или ингибитора биосинтеза БС, брассиназола, приводит к снижению уровня АФК. Вместе с этим БС индуцируют экспрессию ряда генов, которые вовлекаются в регуляцию метаболизма АФК — *cat*, *pod*, *gpx*, *sAPX* [7], препятствуя развитию оксидативного стресса. Учитывая тесное взаимодействие АФК и БС при регуляции клеточных процессов, мы исследовали влияние БС на клеточное дыхание и генерацию АФК в митохондриях. Регуляция этого процесса позволяет снизить риск развития оксидативного стресса и повысить энергетический гомеостаз клетки в условиях действия стрессов.

Материалы и методы исследования. *Объект исследования.* Объектом исследования были растения *Arabidopsis thaliana col1* дикого типа, трансгенные растения *bak1-1* и *bri1-6* с мутациями в генах ВАК1 и ВR11 киназ рецепторного комплекса БС, что обуславливает их низкую чувствительность к действию БС, *det2* со сниженным эндогенным уровнем БС. Для исследования дыхательных процессов растения выращивались на твердой питательной среде Мурашига–Скуга с 1% сахарозы с добавлением в среду соли NaCl и гормонов. Измерения проводили на 18-е сутки выращивания на питательной среде. Для исследования активности антиоксидантных систем растения выращивались в грунте 21 сутки. На 22-е сутки растения были обработаны раствором ЭБЛ (10^{-8} М, 50 мл на каждые 100 г субстрата с 3–4 растениями) и раствором маннитола (50 мл 300 мМ на 100 г субстрата). Использованные реактивы: брассиназол (ТСI-Еугоре, Германия), 24-эпибрассинолид (ЭБЛ), химически синтезированный в лаборатории химии стероидов в Институте биоорганической химии НАН Беларуси, остальные реактивы были производства России и Украины квалификации “х. ч.”.

Определение активности ферментов антиоксидантной системы. Экстракция растительного материала (500 мг) проводилась в 100 мМ фосфатном буфере (рН 7,0) с 0,1 мМ ЭДТА и 1% поливинилпилиролидона (ПВП). Гомогенат центрифугировали при 5000 г в течение 10 мин. Активность супероксиддисмутазы (SOD; ЕС 1.15.1.1) определяли по способности подавлять фотохимическое восстановление нитросиним тетразолиевым [8]. Активность каталазы (САТ; ЕС 1.11.1.6) и гваякольной пероксидазы (GPX; ЕС 1.11.1.7) определяли методами [9] и [4] с модификациями.

Концентрацию эндогенного пероксида водорода определяли согласно методу [10].

Содержание белка определяли по методу Бредфорда [11].

Содержание пролина определяли по методу Бейтса [12].

Определение активности дыхательной цепи митохондрий. Измерения проводили на полярографе Охуграф (Hansatech Instruments, Великобритания) с кислородным электродом Кларка. Данные снимали с ячейки объемом 1 мл с буфером 5 мМ Tris/HCl, рН 6,0, насыщенным воздухом при 25 °С. Навеска составляла 40 мг ткани листьев растений *Arabidopsis thaliana*. Интенсивность поглощения кислорода тканями оценивали с помощью растворов KCN (ингибитор цитохромной оксидазы) и салицилат гидроксамовой кислоты (ингибитор альтернативной оксидазы) в конечных концентрациях 1 и 3 мМ соответственно. Интенсивность дыхания рассчитывали по формуле: $V_t = V_{alt} + V_{cyt} + V_{res}$, где V_t — общая интенсивность дыхания, V_{cyt} — максимальная активность цитохромной оксидазы, V_{alt} — максимальная активность альтернативного пути, V_{res} — интенсивность остаточного дыхания. Уровень остаточного дыхания был в интервале 3–5%.

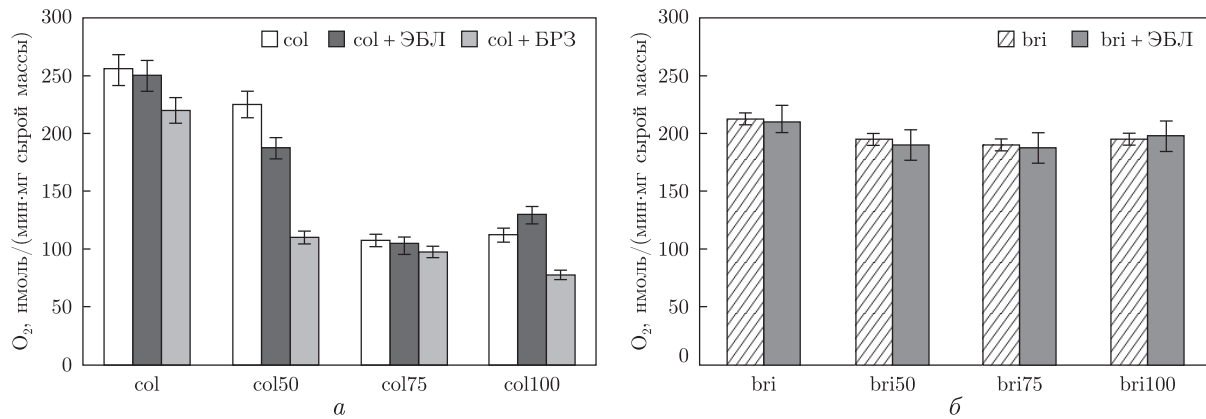


Рис. 1. Влияние ЭБЛ на интенсивность поглощения кислорода в растениях дикого типа (а) и в трансгенных растениях *bri1-6* (б). col — растения дикого типа; bri — трансгенные *bri1-6* растения; col50, bri50 — растения арабидопсиса в условиях стресса 50 мМ NaCl; col75, bri75 — растения арабидопсиса в условиях стресса 75 мМ NaCl; col100, bri100 — растения арабидопсиса в условиях стресса 100 мМ NaCl; ЭБЛ — 24-эпибрасинолид (10 нМ); БРЗ — брасиназол (1 мкМ)

Результаты исследований и обсуждение. Для достижения поставленной задачи мы применили трансгенные формы арабидопсиса в сочетании с ингибитором синтеза БС в клетках, что позволило выявить роль БС в регуляции активности митохондрий растений *in vivo* при действии абиотического стресса. Митохондрии являются одним из основных источников АФК клеток растений, которые формируются в процессе транспорта электронов по дыхательной цепи. Абиотические стрессы, в том числе солевой и осмотический, способны влиять на функционирование митохондрий, нарушая гомеостаз дыхательной цепи и индуцируя генерацию АФК.

В процессе увеличения концентрации соли в растворе происходило угнетение потребления кислорода тканями арабидопсиса, наиболее выраженное при продолжительном сильном солевом стрессе (100 мМ NaCl). Мы установили, что снижение активности биосинтеза БС в опытах с применением ингибитора их биосинтеза, брасиназолом, увеличивало чувствительность дыхания растений к солевому стрессу, с другой стороны, экзогенно введенные в среду БС предотвращали снижение активности дыхания тканей растений (рис. 1). В трансгенных растениях *bri1-6* со сниженной чувствительностью к исследованным гормонам не было обнаружено статистически достоверного влияния БС на дыхание тканей, что свидетельствует о специфичности реализации БС посредством рецепторной киназы BRI1 (см. рис. 1). Интересно, что эти трансгенные растения характеризовались более высокой интенсивностью поглощения кислорода при действии умеренного стресса по сравнению с *col1* растениями (см. рис. 1). Известно, что изменение интенсивности дыхания *in vivo* при действии стресса может в равной мере как увеличиваться, так и уменьшаться [13]. При более сильном и продолжительном стрессе клетка может снижать интенсивность дыхания тканей, а при кратковременных стрессах — наоборот, активировать дыхание для обеспечения энергией метаболизма клеток [13]. При этом увеличение активности дыхательной цепи повышает риск генерации АФК, что, в свою очередь, может нарушить функции электрон-транспортной цепи. В связи с этим нами была изучена активность антиоксидантных систем клетки при действии БС в условиях абиотического стресса. Проведенные исследования свидетельствуют о том, что ЭБЛ активизировал системы антиоксидантной защиты —

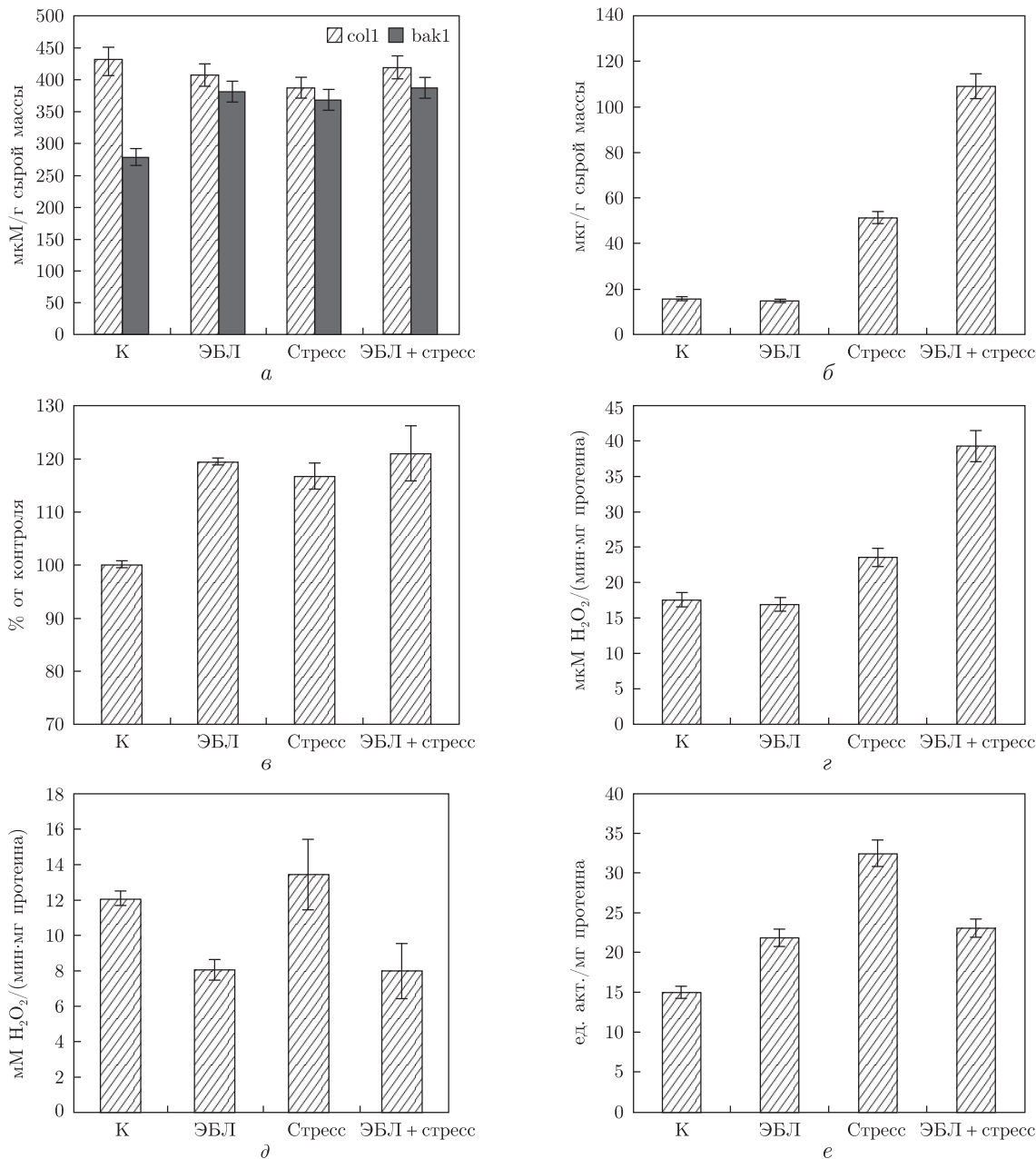


Рис. 2. Активность антиоксидантных систем, содержание пролина, глутатиона, пероксида водорода после 2 сут действия стресса (маннитол 300 мМ). а – H₂O₂ (мкМ/г сырой массы); б – пролин (мкг/г сырой массы); в – глутатион (% от контроля); г – каталаза (мкМ H₂O₂/(мин · мг протеина)); д – гваякольная пероксидаза (мМ H₂O₂/(мин · мг протеина)); е – супероксиддисмутаза (СОД, ед. акт. / мг протеина). К – контроль; ЭБЛ – 24-эпибрассинолид (10⁻⁸ М); Стресс – 300 мМ маннитол; ЭБЛ + стресс – 24-эпибрассинолид (10⁻⁸ М) + 300 мМ маннитол

каталазу и супероксиддисмутазу и несколько снижал активность гваякольной пероксидазы (рис. 2), что, возможно, связано с реакцией разложения пероксида водорода и образования высокотоксичных гидроксильных радикалов. БС увеличивали уровень естественного осмопротектора пролина и антиоксиданта глутатиона, который в растениях арабидопсиса

находится преимущественно в митохондриях (см. рис. 2). Метаболизм АФК тесно связан также с глутатионом и пролином, так как известно, что АФК, в частности пероксид водорода, стимулируют аккумуляцию глутатиона в вакуолях растений [14], а пролин, как и глицинбетаин, также может выступать в роли скавенджеров АФК [15]. Оксидативный стресс способен приводить к быстрому окислению глутатиона в митохондриях и повреждению органелл.

Таким образом, наши исследования показали, что модулирование уровня БС в растениях способно влиять на интенсивность дыхания клеток растений при действии абиотических стрессов, и этот процесс опосредован рецептором к БС. Увеличение уровня глутатиона и пролина, а также активация энзиматических антиоксидантов свидетельствует о перепрограммировании клетки для снижения риска оксидативного стресса в связи с увеличением активности клеточного дыхания и возможной генерацией АФК при нарушениях в работе комплексов электрон-транспортной цепи. Эти результаты могут указывать на вовлечение БС в регуляцию активности дыхательной цепи и антиоксидантных систем, что приводит к реорганизации метаболизма растений для роста и развития при действии стрессовых факторов.

Работа выполнена при поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований Украины (проект № 54.4/026-2013), НАН Украины (проект № 2.1.10.32-10) и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект №X13K-094).

1. Kim M. H., Kim Y., Kim J. W. et al. Identification of arabidopsis BAK1-associating Receptor-like kinase 1 (BARK1) and characterization of its gene expression and brassinosteroid-regulated root phenotypes // Plant Cell Physiol. – 2013. – **54**. – P. 1620–1634.
2. Nakashita H., Yasuda M., Nitta T. et al. Brassinosteroid functions in a broad range of disease resistance in tobacco and rice // Plant J. – 2003. – **33**. – P. 887–898.
3. Kagale S., Divi U., Krochko J. et al. Brassinosteroid confers tolerance in *Arabidopsis thaliana* and *Brassica napus* to a range of abiotic stresses // Planta. – 2007. – **225**. – P. 353–364.
4. de Azevedo Neto A. D., Prisco J. T., Enéas-Filho J. et al. Effect of salt stress on antioxidative enzymes and lipid peroxidation in leaves and roots of salt-tolerant and salt-sensitive maize genotypes // Environ. Exp. Bot. – 2006. – **56**. – P. 87–94.
5. Miller G. A. D., Suzuki N., Ciftci-Yilmaz S. et al. Reactive oxygen species homeostasis and signalling during drought and salinity stresses // Plant Cell Environ. – 2010. – **33**. – P. 453–467.
6. Xia X.-J., Wang Y.-J., Zhou Y.-H. et al. Reactive oxygen species are involved in brassinosteroid-induced stress tolerance in cucumber // Plant Physiol. – 2009. – **150**. – P. 801–814.
7. Goda H., Sawa S., Asami T. et al. Comprehensive comparison of auxin-regulated and brassinosteroid-regulated genes in arabidopsis // Ibid. – 2004. – **134**. – P. 1555–1573.
8. Rathore R., Zheng Y. M., Niu C. F. et al. Hypoxia activates NADPH oxidase to increase [ROS]_i and [Ca²⁺]_i through the mitochondrial ROS-PKCε signaling axis in pulmonary artery smooth muscle cells // Free Radic. Biol. Med. – 2008. – **45**. – P. 1223–1231.
9. Monnet F., Bordas F., Deluchat V. et al. Toxicity of copper excess on the lichen *Dermatocarpon luridum*: Antioxidant enzyme activities // Chemosphere. – 2006. – **65**. – P. 1806–1813.
10. Rhee S., Chang T.-S., Jeong W. et al. Methods for detection and measurement of hydrogen peroxide inside and outside of cells // Mol. Cells. – 2010. – **29**. – P. 539–549.
11. Bradford M. M. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding // Anal. Biochem. – 1976. – **72**. – P. 248–254.
12. Bates L. S., Waldren R. P., Teare I. D. Rapid determination of free proline for water-stress studies // Plant Soil. – 1973. – **39**. – P. 205–207.
13. Jacoby R. P., Taylor N. L., Millar A. H. The role of mitochondrial respiration in salinity tolerance // Trends Plant Sci. – 2011. – **16**. – P. 614–623.
14. Queval G., Jaillard D., Zechmann B. et al. Increased intracellular H₂O₂ availability preferentially drives glutathione accumulation in vacuoles and chloroplasts // Plant, Cell & Environment. – 2011. – **34**. – P. 21–32.

15. Smirnova N., Cumbes Q. J. Hydroxyl radical scavenging activity of compatible solutes // *Phytochemistry*. – 1989. – 28. – P. 1057–1060.

*Институт биоорганической химии
и нефтехимии НАН Украины, Киев
Институт биоорганической химии
НАН Беларуси, Минск
Сибирский институт физиологии
и биохимии растений РАН, Иркутск*

Поступило в редакцию 11.09.2014

**М. В. Дерев'янчук, О. І. Грабельних, Р. П. Литвіновська, В. К. Войніков,
А. Л. Савчук, академік НАН Білорусі В. О. Хрипач, В. С. Кравець**

Роль брасиностероїдів у процесі адаптації функціонування мітохондрій рослин *in vivo* при дії абіотичних стресів

*Вивчено вплив брасиностероїдів (БС) на активацію транспорту електронів мітохондрій *in vivo* при дії сольового стресу. Показано, що зниження ендогенного рівня БС інгібітором біосинтезу гормону, брасиназолом, пригнічує дихання клітин. Встановлено, що БС активують клітинне дихання і основні ензиматичні системи антиоксидантного захисту — каталазу, гваякольну пероксидазу, супероксиддисмутазу, а також сприяють підвищенню рівня осмопротекторів і скавенджерів АФК — глутатіону і проліну. Отримані результати свідчать про залучення БС до регуляції метаболізму АФК і гомеостазу мітохондрій при дії абіотичного стресу.*

**M. V. Derevyanchuk, O. I. Grabelnyh, R. P. Litvinovskaya, V. K. Voinikov,
A. L. Sauchuk, Academician of the NAS of Belarus V. A. Khripach, V. S. Kravets**

Role of brassinosteroids in the adaptation of plant mitochondria functioning *in vivo* under abiotic stress conditions

The role of brassinosteroids (BRs) in the activation of the mitochondrial electron transport chain under salt stress conditions is investigated. Lowering the endogenous BRs level with the inhibitor of hormone biosynthesis, brassinazole, decreases the cell respiration. We have demonstrated that BRs activate cell respiration and key cellular enzymatic antioxidant systems (catalase, guaiacol peroxidase, superoxide dismutase) and promote the accumulation of osmoprotectors and scavengers of reactive oxygen species (ROS) — glutathione and proline. Our results indicate that BRs may be involved in the regulation of ROS metabolism and mitochondria homeostasis under the abiotic stress condition.



УДК 577.352.5:576.524

М. О. Анікеєва, С. Л. Розанова, С. Є. Коваленко, О. І. Гордієнко,
член-кореспондент НАН України Є. О. Гордієнко

Вплив катіонів Ca^{2+} і Mg^{2+} на поверхневий заряд еритроцитів і лактобактерій *Streptococcus thermophilus* та їх адгезійну взаємодію

*Запропоновано просту і доступну модель адгезії лактобактерій на еритроцитах людини. Досліджено вплив двовалентних катіонів (Ca^{2+} і Mg^{2+}) на поверхневий заряд еритроцитів і лактобактерій *S. thermophilus* та їх адгезійну взаємодію. Показано, що, незважаючи на зовнішньо схожий односпрямований вплив катіонів Ca^{2+} і Mg^{2+} на адгезію лактобактерій *S. thermophilus* на еритроцитах людини, причини такого впливу різняться. Якщо іони Ca^{2+} впливають на поверхневий заряд еритроцитів, не змінюючи його у *S. thermophilus*, то іони Mg^{2+} , навпаки, впливають на поверхневий заряд лактобактерій та не змінюють його в еритроцитів. Цей результат підтверджує думку, що в даному випадку двовалентні катіони впливають на другу необоротну стадію адгезійного процесу, а не на фізичні взаємодії на першій оборотній стадії.*

У попередніх роботах [1, 2] нами було показано, що вплив таких фізико-хімічних характеристик середовища, як рН та іонна сила, на адгезію лактобактерій *Streptococcus thermophilus* на еритроцитах людини можна пояснити на підставі розширеної теорії Дерягіна–Ландау–Фервея–Овербека (ДЛФО) [3, 4]. Як показали наші дослідження, показник адгезії істотно залежить від рН середовища та є максимальним при фізіологічному для еритроцитів значенні. При фізіологічних значеннях рН показник адгезії був найбільшим у фізіологічному сольовому розчині. Зменшення іонної сили середовища спричиняло вірогідне зменшення адгезії. Згідно з теорією підвищення концентрації електроліту призводить або до зниження електростатичного потенціалу поверхні внаслідок адсорбції протиіонів, або до стискання дифузного іонного шару, або до того та іншого одночасно, що у будь-якому разі супроводжується зниженням бар'єра відштовхування. При досягненні певної концентрації електроліту сили притягання стають домінуючими на всіх відстанях [3].

У наших експериментах бактерії інкубували з еритроцитами протягом 30 хв. Отже, отримані дані відображають результат кінцевої (необоротної) стадії адгезії. Проте характер перебігу першої стадії прикріплення мікроорганізмів до еритроцитів, безумовно, впливає на кінцевий результат. За загальною фізико-хімічною точкою зору початкова, швидка

© М. О. Анікеєва, С. Л. Розанова, С. Є. Коваленко, О. І. Гордієнко, Є. О. Гордієнко, 2015

фаза мікробної адгезії опосередкована неспецифічними взаємодіями з характеристиками далекої дії, у тому числі силами Ліфшица–Ван-дер-Ваальса, електростатичними силами, кислотно-лужними та гідрофобними взаємодіями [4]. Бактерії можуть мати численні адгезини для різних субстратів, зазвичай лектини або лектиноподібні білки чи вуглеводи, частини поверхневих полімерних структур, які включають капсули, ворсинки або пілі. Проте в багатьох роботах стверджується, що ці структурні особливості мають менше значення на початкових стадіях процесу прикріплення, ніж термодинамічні чинники. Результати низки детальних досліджень свідчать на користь цього твердження [5].

Теорія ДЛФО не передбачає значних змін характеру розподілу електростатичного потенціалу поверхні навіть при повній заміні в розчинах електроліту одновалентних катіонів на двовалентні при дії однакової іонної сили, зменшується лише величина протяжності дифузного шару протиіонів $1/\chi$, де χ — обернена дебаївська довжина. У випадку 1–1 електроліту $\chi^2 = 8\pi e^2 n_1 / \varepsilon kT$, у випадку 2–1 електроліту $\chi^2 = 24\pi e^2 n_2 / \varepsilon kT$ (де ε — діелектрична проникність середовища, e — елементарний заряд, n_1 та n_2 — концентрація іона) [3], що повинно було б привести до полегшення адгезії у другому випадку. Оскільки використані нами близькі до фізіологічних концентрації двовалентних катіонів Ca^{2+} та Mg^{2+} були значно меншими за концентрацію Na^+ і неістотно впливали на іонну силу розчину та протяжність дифузного шару протиіонів, можна вважати, що електростатична складова розклинювального тиску при цьому істотно не змінювалася. Що стосується структурної складової, то збільшення концентрації електролітів зменшує радіус дії відштовхуючих структурних сил і приводить до більш різкого їх спаду, що також повинно полегшити адгезію.

Проте отримані результати показали значний вплив двовалентних катіонів на показник адгезії у напрямку його зменшення. Такий результат можна пояснити впливом двовалентних катіонів на другому (необоротному) етапі адгезійного процесу. Значна кількість великих білків, залучених у взаємодію клітина–поверхня і клітина–клітина містять кальцієзв'язувальні домени [6, 7]. Однак, як свідчать результати дослідження впливу Ca^{2+} і Mg^{2+} на адгезію *S. thermophilus* на еритроцитах людини [2], адгезійні молекули, що беруть участь у даному процесі, не є Ca^{2+} - або Mg^{2+} -залежними, тобто не активуються цими катіонами. На це вказує однаковий негативний вплив цих катіонів на адгезію. Отриманий результат, очевидно, є наслідком впливу двовалентних катіонів на ліганди та/або рецептори і не пов'язаний з їх активацією.

Для подальшого вивчення цього питання нами було проведено дослідження впливу двовалентних катіонів (Ca^{2+} і Mg^{2+}) на поверхневий заряд еритроцитів та лактобактерій *S. thermophilus*.

Матеріали і методи. Розчини готували на деіонізованому бідистиляті.

Еритроцити виділяли з донорської крові людини, двічі відмивали фізіологічним розчином на 0,1 М фосфатному буфері, рН 7,4, і осаджували центрифугуванням при 2000 об/хв. Висушені бактеріальні клітини *S. thermophilus* суспендували у фізіологічному розчині з додаванням 5% глюкози та інкубували при 37 °С протягом 30 хв, відмивали в буферному фізіологічному розчині та осаджували центрифугуванням при 6000 об/хв. Осад обох видів клітин ресуспендували у співвідношенні 1 : 2 у буферному розчині з визначеними фізико-хімічними характеристиками.

Суспензії обох видів клітин змішували у співвідношенні 1 : 1 та інкубували при 37 °С протягом 30 хв, струшуючи суспензію кожні 5 хв. Адгезію бактеріальних клітин на еритроцитах людини спостерігали за допомогою мікроскопа Axio Observer Z1 (масляно-імерсійний об'єктив х63). Для підрахунку кількості адгезованих бактерій фіксували п'ять різних полів

зору до та після механічного струсу зразка. У кожному полі зору підраховували кількість адгезованих бактерій на кожному еритроциті та розраховували середнє значення кількості адгезованих бактерій на одному еритроциті — показник адгезії.

Заряд на еритроцитах оцінювали за допомогою катіонного барвника альціанового синього (Alcian blue 8GX) (АС) [8]. 50 мг АС повністю розчиняли в 1 мл 100% етанолу. Розчин барвника фільтрували через паперовий фільтр і розбавляли у 100 разів у фосфатному буферному розчині або відповідному експериментальному розчині, отримуючи кінцеву концентрацію етанолу 1%. Для визначення реальної концентрації АС у розчині після фільтрації враховували його втрати на стінках бюкса, в якому розчиняли барвник, та втрати АС і розчинника (спирту) шляхом зважування бюкса та фільтра до приготування і фільтрації розчину та після фільтрації, а також фільтра після його висихання. Безпосередньо перед використанням розчину кожного разу його оптичну щільність вимірювали на спектрофотометрі (Pye Unicam SP 8000, Велика Британія) на 650 нм.

В експериментах по оцінюванню поверхневого заряду еритроцитів використовували таку ж концентрацію клітин, як і в роботі [8]. Для оцінки поверхневого заряду лактобактерій *S. thermophilus* була підібрана оптимальна кількість клітин 10 мг/мл, що відповідало їх концентрації $5 \cdot 10^9$ кл./мл.

0,1 мл суспензії еритроцитів ($1,25 \cdot 10^9$ кл./мл) або бактеріальних клітин ($5 \cdot 10^9$ кл./мл) змішували з 2 мл кінцевого розчину АС. Суміш інкубували 30 хв при 37 °С. Після виділення клітин центрифугуванням залишок АС визначали на спектрофотометрі за оптичною щільністю при 650 нм. Кількість зв'язаного АС на клітину розраховували за різницею між оптичною густиною початкового розчину АС і супернатанту. Вона виражалась в нанограмах на 10^6 клітин. Експерименти виконували у п'яти повторях.

Результати та обговорення. Проведені дослідження показали, що зв'язування катіонного барвника АС з еритроцитами вірогідно не змінювалося в дослідженому діапазоні рН розчину (5,8–8,0) та іонної сили (0,15–0,025 М NaCl) (дані не наводяться). Натомість, введення в середовище фізіологічних концентрацій катіонів Ca^{2+} призвело до вірогідного зменшення кількості зв'язаного АС еритроцитами. При цьому зміни цієї характеристики корелюють зі змінами показника адгезії з коефіцієнтом кореляції $r = 0,935$ (табл. 1). Водночас зв'язування АС з клітинами *S. thermophilus* вірогідно не змінювалося у дослідженому діапазоні концентрацій іонів Ca^{2+} (див. табл. 1).

За умов введення в середовище Mg^{2+} кількість зв'язування барвника еритроцитами вірогідно не змінювалася, тоді як у досліді з *S. thermophilus* спостерігалось вірогідне зменшення кількості зв'язаного АС, що корелює зі змінами в адгезії з коефіцієнтом кореляції

Таблиця 1. Показник адгезії бактеріальних клітин *S. thermophilus* на еритроцитах людини та зв'язування клітинами АС в залежності від концентрації іонів Ca^{2+} в середовищі інкубації

Концентрація Ca^{2+} , %	Показник адгезії	Кількість зв'язаного АС	
		еритроцитами, нг/10 ⁶ ер.	лактобактеріями, нг/10 ⁶ <i>S. thermophilus</i>
0,00 (контроль)	2,21 ± 0,87	220,8 ± 4	444,1 ± 8,7
0,01	0,97 ± 0,84*	180,98 ± 11,5 [×]	432 ± 10,8
0,02	1,57 ± 0,96*	195,1 ± 6,3 [×]	435 ± 9,7
0,03	1,4 ± 0,84*	199,9 ± 9,7 [×]	443 ± 11
0,04	1,17 ± 0,86*	196,3 ± 12,5 [×]	428 ± 10,2

*, [×] Дані вірогідно відрізняються від контролю, $p < 0,01$.

$r = 0,98$ (табл. 2). Отримані результати щодо впливу іонів Mg^{2+} узгоджуються з даними [8] про те, що $MgCl_2$ не змінює прикріплення АС до еритроцитів.

Відомо, що електростатичні сили можуть впливати на початкову стадію бактеріальної адгезії, а також є важливими для молекулярних процесів розпізнавання, у тому числі Ca^{2+} -зв'язування і міжклітинної адгезії. Роль двовалентних катіонів, зокрема кальцію, у процесах життєдіяльності є дуже складною і не може бути зведена до примітивного односпрямованого впливу в тих чи інших процесах. Ca^{2+} регулює багато біологічних процесів через взаємодії з білками, що мають різні конформаційні, динамічні і металозв'язувальні властивості. Він, зокрема, впливає на багатоклітинну поведінку різних мікроорганізмів. Значна кількість великих білків, залучених у взаємодію клітина–поверхня і клітина–клітина містять кальцієзв'язувальні домени [6, 7]. Кальцій пов'язаний з різноманітними біологічними процесами в бактеріях, але дані щодо його ролі в розвитку біоплівки суперечливі. Зокрема, у роботі [6] показано, що кальцій викликає прискорене утворення біоплівки *Pseudomonas putida*, а також у інших мікроорганізмів, наприклад *Xylophaga fastidiosa* [9] або *Vibrio vulnificus* [10]. У *Staphylococcus aureus*, навпаки, Ca^{2+} викликає пригнічення утворення біоплівки і міжклітинну адгезію для ліній, де присутній великий адгезин *Vap*. Цей білок містить чотири кальцієзв'язувальних елемента; при їх мутації пригнічувальний ефект Ca^{2+} втрачається [7]. Отже, кальцій, може регулювати утворення біоплівки в протилежних напрямках у різних бактерій, тобто як посилювати, так і послаблювати адгезійні процеси. Молекулярне підґрунтя його ролі залишається нез'ясованим.

В експериментах на моделі культуральних клітин Сасо-2 (що є добре описаною клітинною моделлю, створеною від аденокарциноми товстої кишки людини) [11] досліджено адгезійну здатність 25 ліній лактобактерій. На думку авторів, дослідження механізму бактерійної адгезії дуже б полегшилось при використанні відповідної моделі клітинної культури. Ідеальним було б використання ізольованих ентероцитів, але людська кишкова тканина не є легкодоступною. Більше того, слабка життєздатність ізольованих ентероцитів людини і варіації між ентероцитами різних донорів призводять до підвищення варіабельності результатів при вивченні бактерійної адгезії *in vitro*. Автори роботи [11] показали, що серед досліджених лактобактерій тільки *Lactobacillus acidophilus* людини лінії LB, лінія ізоляту курчати С2, лінії ізоляту свині РА3 і РА19 і *L. casei* лінії GG мали високу кальцієнезалежну здатність до зв'язування з диференційованими клітинами Сасо-2 в культурі. Те, що здатність лактобактерій адгезувати до диференційованих клітин Сасо-2 значно варіює для різних ліній, показує, на думку авторів, що адгезійні властивості не є універсальною особливістю лактобактерій. Автори вважають, що адгезія лактобактерій до кишкових клі-

Таблиця 2. Показник адгезії бактеріальних клітин *S. thermophilus* на еритроцитах людини та зв'язування клітинами АС в залежності від концентрації іонів Mg^{2+} в середовищі інкубації

Концентрація Mg^{2+} , %	Показник адгезії	Кількість зв'язаного АС	
		еритроцитами, нг/10 ⁶ ер.	лактобактеріями, нг/10 ⁶ <i>S. thermophilus</i>
0,00 (контроль)	2,21 ± 0,87	220,8 ± 4	444,1 ± 8,7
0,01	1,08 ± 0,82*	214,5 ± 8,5	384 ± 12,9 [×]
0,02	1,22 ± 0,83*	218,2 ± 7,7	385,8 ± 11,3 [×]
0,03	1,37 ± 0,85*	209,3 ± 11,5	405,4 ± 8,4 [×]
0,04	1,62 ± 0,91*	220,1 ± 6,9	419,8 ± 9,9 [×]

*, [×] Дані вірогідно відрізняються від даних для контролю, $p < 0,01$.

тин, якій сприяють двовалентні катіони кальцію, відмінна від адгезії, що має місце при відсутності катіонів.

Про різний вплив іонів кальцію та магнію на адгезію різних ліній лактобактерій повідомляється в роботі [12]. За даними цієї роботи, додавання Ca^{2+} спричиняло істотне ($p < 0,05$) підвищення адгезії ліній *L. acidophilus* GK20, *L. paracasei* GK74 і *P. pentosaceus* MLK67. Найбільший ефект спостерігався для *L. acidophilus* GK20 і *L. paracasei* GK74, для яких адгезія підвищувалася на 31,70 і 22,19% відповідно порівняно з контролем. Проте адгезійна здатність *L. plantarum* GK81 і *L. brevis* MLK27 не відрізнялася від контролю при додаванні кальцію. Не спостерігалось істотної зміни в адгезії усіх досліджених ліній при додаванні Mg^{2+} іонів.

Різний вплив Ca^{2+} та Mg^{2+} іонів на різні адгезійні молекули може бути пов'язаний з різним іонним радіусом цих молекул. Так, у роботі [13] показано, що центральною особливістю взаємодії інтегрину CD11b/CD18 з фізіологічними лігандами є мономодальне зв'язування карбоксилату ліганду з Mg^{2+} іоном на залежному від іона металу адгезійному сайті (metal ion-dependent adhesion site — MIDAS) в А-доміні інтегрину. Ця взаємодія стабілізує А-доміні у високоспорідненому стані, який відрізняється від пасивного низькоспорідненого стану змінами третинної структури в домені, що завершується клітинною адгезією. З двох двовалентних катіонів Mg^{2+} і Ca^{2+} , яких більш ніж достатньо в периферійній крові, восьмигранне оточення біля MIDAS ідеально відповідає вимогам для закріплення Mg^{2+} . Було показано, що пристосування більшого Ca^{2+} (іонний радіус 1,0 Å) порівняно з Mg^{2+} (іонний радіус 0,72 Å) у восьмигранному оточенні MIDAS є термодинамічно несприятливим і призводило б до істотної структурної перебудови оточення і зменшення спорідненості для природних лігандів.

Отже, отримані нами результати свідчать про те, що, незважаючи на зовнішньо схожий односпрямований вплив катіонів Ca^{2+} і Mg^{2+} на адгезію лактобактерій *S. thermophilus* на еритроцитах людини, причини такого впливу різняться. Якщо іони Ca^{2+} впливають на поверхневий заряд еритроцитів, не змінюючи його у *S. thermophilus*, то іони Mg^{2+} , навпаки, впливають на поверхневий заряд лактобактерій та не змінюють його у еритроцитів. Цей результат ще раз підтверджує висловлену нами думку, що в даному випадку двовалентні катіони впливають на другу необоротну стадію адгезійного процесу, а не на фізичні взаємодії на першій оборотній стадії.

Крім того, ми запропонували просту і доступну модель адгезії лактобактерій на еритроцитах людини, яка ґрунтується на тому, що ті ж самі вуглеводні частини рецепторів, що і на цільових тканинах, які використовуються як місця прикріплення великої кількості і широкої різноманітності мікробних патогенів і їх токсинів, а також дружніх бактерій [14], часто знаходяться в таких же глікосполуках, білках, або сіалоглікопротеїнах клітинних мембран в інших місцях, крім цільової тканини або органу. Так, еритроцити демонструють величезну різноманітність складних глікопротеїнів, глікофінголіпідів і гангліозидів, які ідентичні або близькі до рецепторів адгезину на епітеліальних клітинах [15]. Отже, еритроцити є зручним джерелом клітин ссавців, які мають велику кількість експонованих складних вуглеводів, що представляють потенційно споріднені вуглеводні послідовності для бактерійних адгезинів.

1. Anikieieva M., Gordiyenko O. Influence of medium pH and ionic strength of a medium on the adhesion of *Streptococcus thermophilus* microorganisms to human erythrocytes // Periodicum biologorum. – 2014. – 116, No 1. – P. 89–93.

2. Аникеева М. О., Коваленко І. Ф., Коваленко С. Є., Гордієнко О. І. Вплив одно- та двовалентних катіонів на адгезію *Streptococcus thermophilus* на еритроцитах людини // Біофіз. вісн. – 2014. – **31**, № 1. – С. 35–41.
3. Israelachvili J. Intermolecular and Surface forces. – 3rd ed. – Burlington: Academic Press, 2011. – 674 p.
4. Bos R., van der Mei H. C., Busscher H. J. Physico-chemistry of initial microbial adhesive interactions – its mechanisms and methods for study // FEMS Microbiol. Rev. – 1999. – **23**. – P. 179–230.
5. An Y. H., Friedman R. J. Concise review of mechanisms of bacterial adhesion to biomaterials surfaces // J. Biomed. Mat. – 1998. – **43**. – P. 338–348.
6. Martinez-Gil M., Romero D., Kolter R., Espinosa-Urgela M. Calcium causes multimerization of the large adhesion LapF and modulates biofilm formation by *Pseudomonas putida* // J. Bacteriol. – 2012. – **194**, No 24. – P. 6782–6789.
7. Arrizubieta M. J., Toledo-Arana A., Amorena B. et al. Calcium inhibits Bap-dependent multicellular behavior in *Staphylococcus aureus* // J. Bacteriol. – 2004. – **186**. – P. 7490–7498.
8. Gambaro G., Baggio B., Cicerello E. et al. Abnormal erythrocyte charge in diabetes mellitus. Link with microalbuminuria // Diabetes. – 1988. – **37**. – P. 745–748.
9. Cruz L. F., Cobine P. A., De La Fuente L. Calcium increases surface attachment, biofilm formation, and twitching motility in *Xylella fastidiosa* // Appl. Environ. Microbiol. – 2012. – **78**. – P. 1321–1331.
10. Garrison-Schilling K. L. Calcium promotes exopolysaccharide phase variation and biofilm formation of the resulting phase variants in the human pathogen *Vibrio vulnificus* // Environ. Microbiol. – 2011. – **13**. – P. 643–654.
11. Chauviere G., Coconnier M.-H., Kerneis S. et al. Adhesion of human *Lactobacillus acidophilus* strain LB to human enterocyte-like Caco-2 cells // J. Gen. Microbiol. – 1992. – **138**. – P. 1689–1696.
12. Lim S.-M., Ahn D.-H. Factors affecting adhesion of lactic acid bacteria to Caco-2 cells and inhibitory effect on infection of *Salmonella typhimurium* // J. Microbiol. Biotechnol. – 2012. – **22**, No 12. – P. 1731–1739.
13. Mahalingam B., Ajroud K., Alonso J. L. et al. Stable coordination of the inhibitory Ca²⁺ ion at the metal ion-dependent adhesion site in integrin CD11b/CD18 by an antibody-derived ligand aspartate: implications for integrin regulation and structure-based drug design // J. Immunology. – 2011. – **187**. – P. 6393–6401.
14. Gagneux P., Cheriyan M., Hurtado-Ziola N. et al. Human-specific regulation of α 2-6-linked sialic acids // J. Biol. Chem. – 2003. – **278**, No 48. – P. 48245–48250.
15. Evans D. G., Evans D. J. Adhesion properties of *Helicobacter pylori* // Methods in Enzymology. – 1995. – **253**. – P. 336–360.

Інститут проблем кріобіології та кріомедицини
НАН України, Харків

Надійшло до редакції 08.09.2014

М. А. Аникеева, С. Л. Розанова, С. Е. Коваленко, О. І. Гордієнко,
член-корреспондент НАН України Е. А. Гордієнко

Влияние катионов Ca²⁺ и Mg²⁺ на поверхностный заряд эритроцитов и лактобактерий *Streptococcus thermophilus* и их адгезивное взаимодействие

Предложена простая и доступная модель адгезии лактобактерий на эритроцитах человека. Исследовано влияние двухвалентных катионов (Ca²⁺ и Mg²⁺) на поверхностный заряд эритроцитов и лактобактерий *S. thermophilus* и их адгезивное взаимодействие. Показано, что, несмотря на внешне похожее однонаправленное влияние катионов Ca²⁺ и Mg²⁺ на адгезию лактобактерий *S. thermophilus* на эритроцитах человека, причины такого влияния различаются. Если ионы Ca²⁺ влияют на поверхностный заряд эритроцитов, не изменяя его у *S. thermophilus*, то ионы Mg²⁺, наоборот, влияют на поверхностный заряд лактобактерий и не изменяют его у эритроцитов. Этот результат подтверждает мнение, что в данном случае двухвалентные катионы влияют на вторую необратимую стадию адгезивного процесса, а не на физические взаимодействия на первой обратимой стадии.

M. A. Anikieieva, S. L. Rozanova, S. Ye. Kovalenko, O. I. Gordiyenko,
Corresponding Member of the NAS of Ukraine E. A. Gordiyenko

Effect of Ca^{2+} and Mg^{2+} cations on surface charges of erythrocytes and lactobacilli *Streptococcus thermophilus* and their adhesive interaction

*We propose a simple accessible model of lactobacilli adhesion to human erythrocytes. The effects of divalent (Ca^{2+} , Mg^{2+}) cations on the surface charge of erythrocytes and lactobacilli *S. thermophilus* and their adhesive interaction have been studied. We have shown that, despite the similar unidirectional influence of Ca^{2+} and Mg^{2+} cations on lactobacillus *S. thermophilus* adhesion to human erythrocytes, the underlying causes of these influences are different. While the Ca^{2+} ions affect erythrocyte's surface charge but do not change it in *S. thermophilus*, the Mg^{2+} ions, on the contrary, influence the lactobacilli surface charge and do not affect the charge of erythrocytes. This result supports the assumption that, in this case, the divalent cations affect the second irreversible stage of the adhesive process rather than the physical interactions of the first reversible stage.*



УДК 544.546+544.723.21

Ю. В. Бондарь

**Синтез нового адсорбента на основе
полиакрилонитрильных волокон с осажденным слоем
ферроцианида калия–меди для селективного
извлечения цезия из загрязненных вод**

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины Г. В. Лисиченко)

Синтезирован новый композитный адсорбент путем in situ осаждения слоя ферроцианида калия–меди на поверхность модифицированных полиакрилонитрильных волокон. Синтезированный адсорбент показал высокую скорость сорбции и селективность по отношению к ионам цезия при сорбции из высокоминерализованных растворов.

Устойчивое развитие топливно-энергетического комплекса неразрывно связано с решением проблемы обращения с радиоактивными отходами, изучением поведения радионуклидов в природной среде, а также с проведением реабилитационных мероприятий на загрязненных территориях. Особую актуальность при решении поставленных задач приобретает разработка и внедрение в практику новых сорбционных материалов для селективного извлечения радионуклидов из загрязненных природных и технологических вод, изучение их физико-химических и сорбционных свойств.

Среди известных природных и синтетических неорганических сорбентов наибольшую эффективность при выделении радиоизотопов цезия (Cs-134, Cs-137) продемонстрировали нерастворимые двойные ферроцианиды (ФЦ) переходных металлов (Fe, Cu, Co, Zn и др.) с общей формулой $M_{2n}^I M_{2-n}^{II} [Fe(Cn)_6]$ [1]. Высокая эффективность и селективность ферроцианидов сохранялась при извлечении Cs из высокоминерализованных растворов в широком диапазоне pH. Однако проведенные эксперименты по очистке жидких радиоактивных отходов (ЖРО) выявили существенные недостатки ферроцианидов, связанные с низкой механической стойкостью и пептизацией мелкокристаллических ФЦ в водных растворах [1]. Чтобы преодолеть эти недостатки был предложен синтез композитных адсорбентов путем осаждения или внедрения микрочастиц ФЦ на/в твердые матрицы.

В качестве матриц исследовались как неорганические (силикагель [2], цеолиты [3], гидроксиды титана и циркония [4, 5], глины [6] и др.), так и органические материалы [7–9]. Выбор матрицы определялся, как правило, активностью загрязненных вод и стратегией последующего обращения с использованными адсорбентами.

© Ю. В. Бондарь, 2015

Для определения (и выделения) радиоизотопов цезия в природных и промышленных водах, в питьевой и морской воде, в молоке и других растворах как в лабораторных, так и полевых условиях было разработано и внедрено в коммерческую практику несколько видов композитных органо-неорганических адсорбентов с ферроцианидной фазой. Компания TrisKem International (Ренн, Франция) предлагает гранулированный композитный адсорбент на основе полиакрилонитрила с микрочастицами ферроцианида калия–никеля [10]. Научно-производственное предприятие «Экосорб» (Екатеринбург, Россия) предлагает гранулированный целлюлозно-неорганический сорбент АНФЕЖ[®] с активной фазой ферроцианида калия–железа [11, 12]. Проведенные эксперименты продемонстрировали простоту, удобство и малую стоимость анализов с этими адсорбентами.

Несмотря на то, что в Украине существует высокая потребность в адсорбентах как для проведения экспресс анализов, так и для очистки ЖРО от Cs-137, промышленный выпуск селективных адсорбентов не налажен.

С экономической точки зрения и возможности промышленного выпуска недорогих адсорбентов для экспресс-определения радиоизотопов цезия в природных и промышленных водах, а также для очистки низкорadioактивных ЖРО перспективными являются композитные адсорбенты на основе полимерных волокон. Такие композиты будут объединять уникальные свойства микрочастиц ФЦ (высокая скорость химических реакций, селективность по отношению к ионами цезия) и полезные технологические свойства полимерных волокон (химическая стойкость, высокая удельная поверхность волокнистой структуры).

Цель данной работы — разработка недорогого и коммерчески реализуемого метода синтеза композитного адсорбента на основе модифицированных полиакрилонитрильных волокон с активным слоем ферроцианида калия–меди, исследование кинетики сорбции цезия на синтезированный адсорбент, а также определение эффективности сорбции цезия из высокоминерализованных растворов в присутствии большого избытка конкурирующих ионов натрия и калия

Материалы и методы. В качестве подложки для синтеза композитного адсорбента использовались модифицированные полиакрилонитрильные (ПАН) волокна с карбоксильными группами [13], выпускаемые в ИФОХ НАНБ, Минск. Осаждение слоя ферроцианида калия–меди на поверхность волокон проводилось по разработанной нами методике [9].

Инфракрасные спектры детектировались на ИК фурье-спектрометре Spectrum 100 (PerkinElmer) в режиме нарушенного полного внутреннего отражения.

Процесс сорбции ионов стабильного цезия на синтезированный композитный адсорбент изучался в статических условиях. Растворы цезия готовили с использованием соли хлорида цезия. В серию пробирок помещали адсорбент (0,05 г), добавляли 15 мл раствора с начальной концентрацией цезия C_0 и выдерживали требуемое время. Раствор отфильтровывали и определяли в нем текущую концентрацию цезия C_t с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра (модель АА-8500, Nippon Jarrell Ash Co Ltd., Япония).

Адсорбция, или количество адсорбированного цезия, A_{Cs} , мг/г, рассчитывалась по формуле:

$$A_{Cs} = \frac{(C_0 - C_t)V}{W}, \quad (1)$$

где C_0 и C_t — начальная и конечная концентрации цезия в исследуемом растворе, мг/л; V — объем раствора, л; W — вес адсорбента, г.

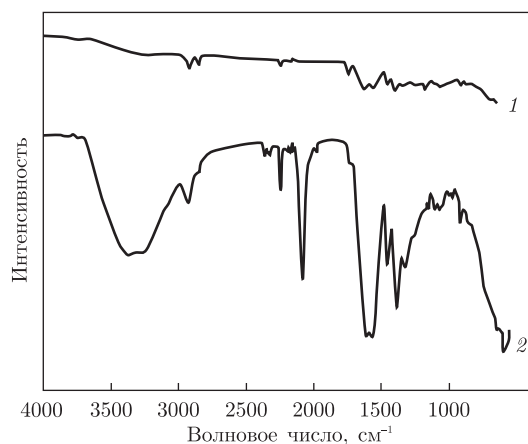


Рис. 1. ИК спектры исходных модифицированных ПАН волокон (1) и композитных волокон с осажденным слоем К-Сu ФЦ (2)

Эффективность адсорбции, или степень извлечения цезия из раствора в условиях равновесия, E , %, определялась как

$$E = \frac{C_0 - C_p}{C_0} \cdot 100, \quad (2)$$

где C_p — равновесная концентрация цезия в растворе.

Все используемые реагенты были марки ХЧ или ОСЧ. Для приготовления растворов применялись дистиллированная вода. Кинетические эксперименты проводились в щелочном растворе при pH 9,2 (боратный буфер), который готовился путем растворения соли тетрабората натрия в воде (концентрация 0,05 М). Химическая стойкость композитных волокон определялась в кислых (pH ~2) и щелочных (pH ~12) растворах, которые готовили путем добавления нескольких капель концентрированной кислоты (HCl) или щелочи (NaOH) к раствору соли цезия.

Результаты и обсуждения. В качестве основы были выбраны композитные ПАН волокна с *in situ* осажденным слоем ферроцианида калия-меди (К-Сu ФЦ). После синтеза исходный кремовый цвет ПАН волокон изменился на темно-коричневый.

Образование ферроцианидного слоя на поверхности волокон подтвердилось данными ИК фурье-спектрометрии. В спектрах волокон с осажденным слоем К-Сu ФЦ (рис. 1, спектр 2) присутствует интенсивная полоса поглощения при 2090 см^{-1} , соответствующая области валентных колебаний C-N группы, координированной с металлом, что указывает на наличие комплексного иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Исследовалась кинетика сорбции — время достижения равновесия при адсорбции ионов цезия из щелочного раствора. Полученные результаты (рис. 2) свидетельствуют, что равновесие в системе устанавливается в течение первых 15 мин; это указывает на высокую скорость сорбционного процесса.

Несмотря на большое количество твердых подложек, используемых для получения композитных ферроцианидных адсорбентов, было показано, что коллоидно-устойчивой является лишь та ферроцианидная фаза, которая химически связана с подложкой.

Исследовалась устойчивость синтезированных композитных волокон в кислых (pH ~2) и щелочных (pH ~12) растворах путем сопоставления результатов адсорбции после

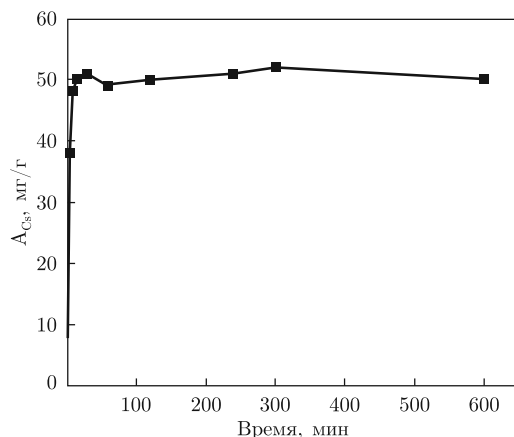


Рис. 2. Зависимость адсорбции ионов цезия на синтезированный композитный адсорбент от времени: C_0 — 223 мг/л, рН — 9,2, 23 °С при периодическом встряхивании растворов

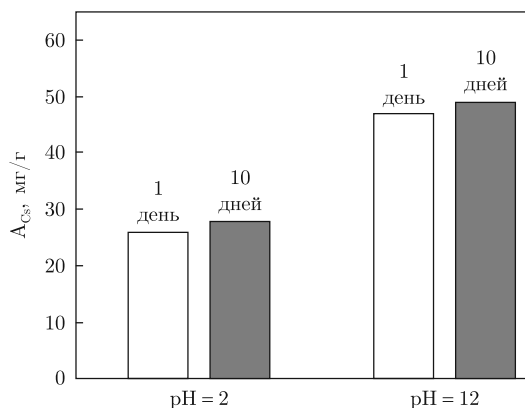


Рис. 3. Адсорбция цезия на синтезированный адсорбент в кислых и щелочных растворах после одно- и десятидневного экспериментов: C_0 — 223 мг/л, 23 °С при периодическом встряхивании растворов

одно- и десятидневных адсорбционных экспериментов. Если композитный адсорбент является химически неустойчивым, то адсорбция после 10 дней нахождения адсорбента в агрессивной среде будет меньше однодневной адсорбции вследствие разложения ферроцианидного слоя и появления ранее адсорбированного цезия в растворе. Полученные результаты представлены на рис. 3. Так как адсорбция как в кислых, так и щелочных растворах после однодневных экспериментов практически не отличается от адсорбции после десятидневных экспериментов, можно сделать вывод о хорошей химической устойчивости синтезированного композитного адсорбента как в кислых, так и щелочных растворах.

Механизм сорбции цезия нерастворимыми ферроцианидами обсуждался во многих публикациях. Полагают, что для ферроцианидов переходных металлов с общей формулой $M_{2n}^I M_{2-n}^{II} [Fe(Cn)_6]$ адсорбция цезия происходит путем ионного обмена катиона M^I (K^+ , Na^+ , H^+ или NH_4^+) на цезий [1].

Нерастворимые ферроцианиды проявляют высокую селективность по отношению к ионам цезия. Ряд селективности имеет вид: $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > NH_4^+ > Na^+ \approx H^+ > Li^+$ [1]. Это означает, что в мультикомпонентных растворах, содержащих наряду с цезием ионы щелочных металлов, ФЦ преимущественно извлекают ионы цезия.

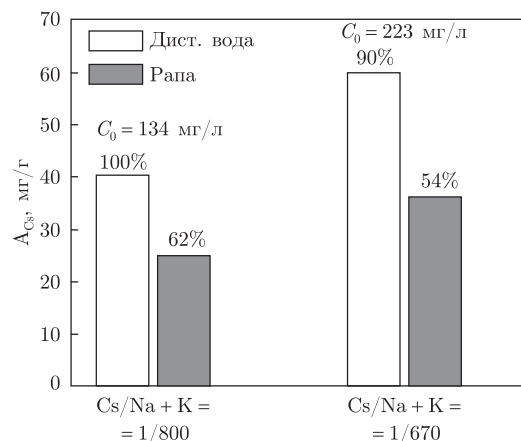


Рис. 4. Адсорбция и эффективность адсорбции цезия на синтезированный композитный адсорбент из дистиллированной воды и высокоминерализованных растворов (рапа из лимана Куяльник) при соотношениях ионов цезия к сумме ионов натрия и калия в рапе 1/800 и 1/670

Чтобы судить о способности синтезированного нами адсорбента селективно извлекать ионы цезия из мультикомпонентных растворов, содержащих конкурирующие ионы калия и натрия, проводились исследования по сорбции Cs из дистиллированной воды и высокоминерализованных растворов — воды (рапы) из лимана Куяльник (Одесса). Как в дистиллированную воду, так и рапу были предварительно добавлены известные количества соли цезия, при этом уровень pH исследуемых растворов имел близкие значения (6,8–7,1).

Вода (рапа) лимана Куяльник (ЛК) имеет хлоридный магниевно-натриевый состав. По результатам исследований рапы ЛК из 14 станций отбора проб, проведенных в 2005 г. [15], основными анионами являются хлорид-, бикарбонат- и сульфат-ионы; катионами — ионы натрия, калия, магния и кальция (табл. 1). Содержание микрокомпонентов в воде лимана варьирует в пределах, мг/л: бром — 200–800, фтор — 0,03–0,25, бор — 9,4–24,2. Присутствуют также Pb, Cd, Cu, Zn, V, Cr, Hg, кремневая кислота, фенолы, гуминовые кислоты, жирные кислоты, полисахариды. По нашим данным, естественное содержание ионов цезия в рапе ЛК составляет менее 0,01 мг/л.

Проводились эксперименты с начальными концентрациями цезия в исследуемых растворах 134 мг/л (соотношение ионов цезия к сумме ионов натрия и калия в рапе $\approx 1/800$) и 223 мг/л (Cs/Na+K в рапе $\approx 1/670$). На рис. 4 представлены результаты расчета адсорбции (A_{Cs} , мг/г) и эффективности адсорбции (E , %) из дистиллированной воды и рапы ЛК. Можно видеть, что с увеличением начальной концентрации цезия в растворе адсорбция увеличивается, а эффективность адсорбции уменьшается. Так, из дистиллированной воды при начальной концентрации ионов цезия $C_0 = 134$ мг/л произошла полная сорбция цезия, а при $C_0 = 223$ мг/л эффективность адсорбции уменьшилась до 90%. Такая же тенденция наблюдается и для высокоминерализованных растворов.

Таблица 1. Вариации основного состава и суммарной минерализации воды лимана Куяльник

Содержание основных ионов, мг/л						pH	Концентрация Ca^{2+} , %
$Na^+ + K^+$	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-		
22951–	1425–	4957–	60529–	3183–	229–	7,2–	94–
34644	2012	7470	86550	4410	337	7,8	132

Следовательно, эффективность адсорбции цезия из высокоминерализованных растворов ниже, чем эффективность адсорбции из дистиллированной воды, тем не менее представленные результаты свидетельствуют о высокой селективности синтезированного адсорбента по отношению к ионам цезия. Так, при адсорбции из рапы, в условиях, когда концентрация конкурирующих ионов натрия и калия в 800 раз выше концентрации ионов цезия, произошла адсорбция 62% растворенного цезия.

Таким образом, рассмотрен недорогой и коммерчески реализуемый метод синтеза нового композитного адсорбента для селективного извлечения ионов цезия из загрязненных вод путем *in situ* осаждения слоя ферроцианида калия–меди на поверхность модифицированных полиакрилонитрильных волокон. Формирование слоя К–Сн ФЦ на поверхности волокон подтверждено результатами ИК анализа. Синтезированный адсорбент характеризуется высокой скоростью адсорбции: связывание ионов цезия происходит в течение первых 15 мин сорбции. Композитный адсорбент показал высокую химическую устойчивость как в кислых, так и щелочных растворах. Адсорбент высокоселективен по отношению к ионам цезия в присутствии большого избытка конкурирующих ионов натрия и калия.

1. *Тананаев И. В., Сейфер Г. Б., Харитонов Ю. Я. и др.* Химия ферроцианидов. – Москва: Наука, 1971. – 320 с.
2. *Козлова Г. А., Вольгин В. В., Зильберман М. В.* Получение и свойства композиционных сорбентов, включающих ферроцианиды переходного металла и силикагель // Химия и технология неорганических сорбентов. Межвуз. сб. науч. статей. – Пермь, 1979. – С. 95–97.
3. *Kazemian H., Zakeri H., Rabbani M. S.* Cs and Sr removal from solution using potassium nickel hexacyanoferrate impregnated zeolites // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2006. – **268**, No 2. – P. 231–236.
4. *Воронина А. В., Ноговицына Е. В., Бетенеков Н. Д.* Оценка статических характеристик ферроцианидов на основе гидратированного диоксида титана марки «Термоксид-5» // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2006. – **6**, № 6 (Ч. 2). – С. 960–964.
5. *Шарыгин Л. М., Муромский А. Ю.* Неорганический сорбент для ионоселективной очистки жидких радиоактивных отходов // Радиохимия. – 2004. – **46**, № 2. – С. 171–175.
6. *Токаревський В. В., Лобач Г. О., Крип І. М. та ін.* Фероціанідні сорбенти на глинистій матриці у процесах сорбції радіонуклідів // Пробл. безпеки атомних електростанцій і Чорнобиля. – 2008. – Вип. 9. – С. 120–124.
7. *Valsala T. P., Roy S. C., Shah J. G. et al.* Removal of radioactive caesium from low level radioactive waste (LLW) streams using cobalt ferrocyanide impregnated organic anion exchanger // J. Hazard. Mater. – 2009. – **166**, No 2–3. – P. 1148–1153.
8. *Šebesta F.* Composite sorbents of inorganic ion-exchangers and polyacrylonitrile binding matrix I. Methods of modification of properties of inorganic ion-exchangers for application in column packed beds // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 1997. – **220**, No 1. – P. 77–88.
9. *Bondar Y., Kuzenko S., Han D.-H., Cho H.-K.* Development of novel nanocomposite adsorbent based on potassium nickel hexacyanoferrate-loaded polypropylene fabric // Nanoscale Res. Lett. – 2014. – **9**, No 1. – P. 180–185.
10. *Bombard A., Happel S., Šebesta F.* Выделение радиоизотопов цезия из природных проб и отходов: использование органико-неорганических композитных сорбентов AMP-PAN, KNiFC-PAN // http://www.triskem-international.com/iso_album/triskem_-_amp-pan_knifc-pan.pdf.
11. *Ремез В. П.* Целлюлозно-неорганические сорбенты в радиохимическом анализе. III. Концентрирование радиоцезия сорбентом АНФЕЖ® // Сорбц. хромат. процессы. – 2009. – **9**, № 6. – С. 783–788.
12. *Remez V. P., Zheltonozhko E. V., Sapozhnikov Yu. A.* The experience of using Anfezh sorbent for recovery of radioactive caesium from sea water // J. Radiation Protection Dosimetry. – 1998. – **75**, No 1–4. – P. 77–78.
13. *Грачек В. И., Лысенко Г. Н., Ажумич З. И. и др.* Исследование строения хелатных волокнистых ионитов методом ИК спектроскопии // Журн. орган. химии. – 2009. – **79**, № 3. – С. 360–365.
14. *Накамото К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. – Москва: Мир, 1991. – 536 с.

15. Эннан А. А., Шихалеева Г. Н., Бабинец С. К. и др. Особенности ионно-солевого состава воды Куяльницкого лимана // Вісн. ОНУ. Хімія. – 2006. – 11, № 1–2. – С. 67–74.

*Институт геохимии окружающей среды
НАН Украины, Киев*

Поступило в редакцию 02.09.2014

Ю. В. Бондар

Синтез нового адсорбента на основі поліакрилонітрильних волокон з осадженим шаром фероціаніду калію–міді для селективного видалення цезію із забруднених вод

*Синтезовано новий композитний адсорбент шляхом *in situ* осадження шару фероціаніду калію–міді на поверхню модифікованих поліакрилонітрильних волокон. Синтезований адсорбент показав високу швидкість сорбції і селективність по відношенню до іонів цезію при сорбції з високомінералізованих розчинів.*

Yu. V. Bondar

Synthesis of a new adsorbent based on polyacrylonitrile fibers coated by potassium–copper ferrocyanide for the selective removal of cesium from contaminated waters

*A new composite adsorbent is synthesized by the *in situ* deposition of a potassium–copper ferrocyanide layer on the surface of modified polyacrylonitrile fibers. The synthesized adsorbent has demonstrated a rapid adsorption and the selectivity in the cesium ion removal from highly mineralized solutions.*

Д. И. Гудков, А. А. Протасов, В. И. Щербак, Т. Н. Дьяченко,
А. Е. Каглян, А. А. Силаева, О. В. Пашкова

Современное гидробиологическое и радиоэкологическое состояние водоема-охладителя Чернобыльской АЭС

(Представлено академиком НАН Украины В. Д. Романенко)

На протяжении 2012–2013 гг. выполнены исследования качественного и количественного состава сообществ макрофитов, фито- и зоопланктона, фито- и зооперифитона, зообентоса, а также рыб водоема-охладителя Чернобыльской АЭС. Проанализированы уровни радионуклидного загрязнения и оценены разовые запасы радионуклидов в основных компонентах экосистемы водоема в период, предшествующий его выведению из эксплуатации.

Водоем-охладитель Чернобыльской АЭС (ВО ЧАЭС) является искусственным водоемом, сооруженным на правобережном участке поймы р. Припять, основным назначением которого являлось обеспечение водой теплообменного оборудования и систем пожаротушения станции при эксплуатации энергоблоков. Берега водоема сформированы частично надпойменной террасой, а в основном — дамбой протяженностью 25 км, шириной 70–100 м и высотой 5,7 м. Длина ВО составляет 11,5 км, средняя ширина — 2,2 км, площадь — 22,9 км², средняя глубина — 6,5 м, на отдельных участках — до 18–20 м, объем при НПУ — 149 млн м³. Водное зеркало ВО находится на 6–7 м выше уровня р. Припять, вследствие чего происходит интенсивная фильтрация воды через тело дамбы. Покрытие расходов на фильтрацию и испарение осуществляется путем подкачки воды из р. Припять при помощи береговой насосной станции.

В период аварии на ЧАЭС 1986 г. в результате ветрового переноса и осаднения на водную поверхность, а также поступления через отводящий канал с реакторными водами радиоактивных веществ экосистема ВО подверглась интенсивному радионуклидному загрязнению. Преобладающая часть поступивших в ВО радиоактивных веществ достаточно быстро аккумулировалась донными отложениями и водными организмами, а поскольку последние являются эффективными концентраторами радионуклидов, то в настоящее время в биомассе гидробионтов ВО сосредоточены значительные количества радиоактивных веществ, вовлеченных в биогеохимический круговорот.

В декабре 2000 г. был досрочно остановлен последний действующий энергоблок ЧАЭС и начаты работы по снятию станции с эксплуатации. В настоящее время на ЧАЭС осуществляются технические и административные мероприятия, которые определяются общими положениями обеспечения безопасности при снятии с эксплуатации атомных электростанций. Поскольку на сегодняшний день количество воды в ВО многократно превышает потребности ЧАЭС, возникла необходимость решения вопроса о дальнейшей судьбе водоема и рассмотрения возможных стратегий выведения его из эксплуатации.

Целью настоящих исследований была оценка современного состояния экосистемы ВО ЧАЭС и уровней радионуклидного загрязнения основных компонентов биоты в период, предшествующий его выведению из эксплуатации.

© Д. И. Гудков, А. А. Протасов, В. И. Щербак, Т. Н. Дьяченко, А. Е. Каглян, А. А. Силаева,
О. В. Пашкова, 2015

В 2012–2013 гг. были изучены качественный состав и количественное развитие макрофитов, фито- и зоопланктона, фито- и зооперифитона, зообентоса, ихтиофауны, а также уровней содержания основных дозобразующих радионуклидов в водных организмах. Исследовалась удельная активность ^{90}Sr и ^{137}Cs у наиболее распространенных в ВО высших водных растений и водорослей, а также двустворчатых моллюсков и рыб. Отбор проб растительных организмов и моллюсков выполняли по всей акватории ВО, лов рыбы осуществляли в северо-западной части водоема.

Среди макрофитов было выявлено 18 видов высших водных растений из 14 семейств. Ширина пояса зарослей воздушно-водной растительности, окружающей водоем практически по всему периметру, колебалась от 1 до 30 и более метров, в среднем составляя 6–12 м. Доминировали тростниковые ассоциации с высотой растений 1,5–3,9 м и плотностью зарастания 68–456 побегов на м^2 . Фитомасса тростника, произрастающего выше уреза воды, составляла 1,0–1,5, погруженных зарослей — 2,0–10,6 $\text{кг}/\text{м}^2$ (здесь и далее весовые характеристики и удельная активность радионуклидов приведены для сырой биомассы). Общая площадь зарастания ВО макрофитами в 2013 г. составила около 82 га, а запас фитомассы — 1930 т.

В фитопланктоне отмечено от 29–33 (лето) до 131 (весна) видовых и внутривидовых таксонов водорослей из 8 отделов. Осенью и летом в таксономическом разнообразии доминировали диатомовые (до 63%), весной — диатомовые и зеленые водоросли. В весенний период численность фитопланктона составляла от 1,63–2,08 до 6,67–7,55 млн кл/ дм^3 , летом — 18,10–27,80 млн кл/ дм^3 , при этом 62–97% численности летнего фитопланктона формировали представители сине-зеленых водорослей. В фитоперифитоне было обнаружено 154 вида из 6 отделов: на твердом субстрате (эпилитон) — 129, на высших водных растениях — 90 видов. Наибольшим видовым богатством характеризовались диатомовые водоросли (53% общего количества), зеленые (27%) и сине-зеленые (16%). В осенний период наблюдали увеличение доли диатомовых — до 78% и значительное снижение зеленых — до 5%. Разовый запас фитопланктона ВО в 2012–2013 гг. был в пределах 184–420 т, фитоперифитона — около 21 т.

Зоопланктон ВО весной и летом 2013 г. характеризовался достаточно высоким таксономическим богатством, выявлен 51 таксон беспозвоночных — 23 коловраток, 13 — ветвистых и 13 — веслоногих ракообразных, а также ракушковые раки и велигеры дрейссены. В целом ведущую роль в таксономическом богатстве играли коловратки, составляя в среднем более 50% общего количества таксонов. Общая численность зоопланктона в среднем по водоему составляла 7522 тыс. экз/ м^3 (весна) и 773 тыс. экз/ м^3 (лето), биомасса — соответственно 6,26 и 0,31 $\text{г}/\text{м}^3$. Разовый запас зоопланктона в весенний период составил 96,8 $\text{т}/\text{км}^2$, в летний период — более чем в 10 раз ниже — 8,9 $\text{т}/\text{км}^2$. Общий разовый запас зоопланктона в ВО летом составил 204 т, весной — 2217 т.

В зообентосе ВО было зарегистрировано 89 таксонов беспозвоночных из 16 групп. Наибольшим богатством отличались олигохеты (26) и личинки хирономид (23 таксона). Наличие поселений дрейссены определило достаточно высокий уровень биомассы зообентоса — до 9,1 $\text{кг}/\text{м}^2$ (глубина 5 м), при этом биомасса “мягкого” зообентоса была порядка 10 $\text{г}/\text{м}^2$. В среднем в 2012–2013 г. запас зообентоса в ВО ЧАЭС на глубине до 10 м составил 16,7 тыс. т.

В зооперифитоне на каменистом субстрате (эпилитон) было отмечено 44 таксона беспозвоночных, основное таксономическое богатство определяли личинки хирономид и олигохеты (по 12 таксонов). Численность зооперифитона находилась в пределах 11 700–185 000

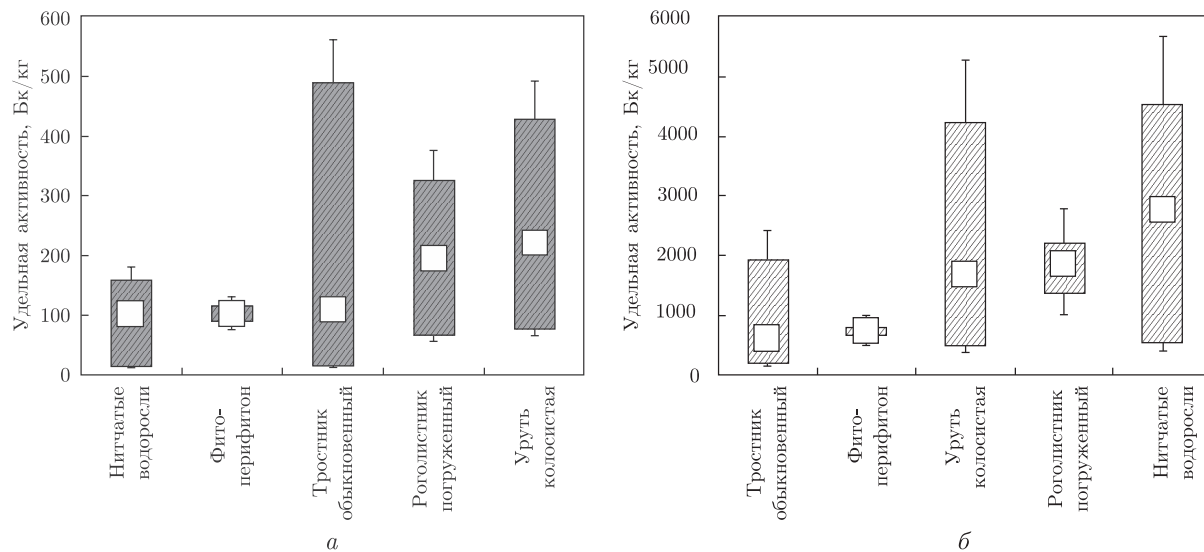


Рис. 1. Диапазоны и средние значения удельной активности ^{90}Sr (а) и ^{137}Cs (б) в водных растениях ВО в 2012–2013 гг.

экз./м², биомасса — 1294,03–17781,94 г/м². Общий разовый запас зооперифитона на каменной отсылке струенаправляющей дамбы составлял от 2,5 тыс. т в июле 2013 г. до 4,1 тыс. т в мае 2013 г.

Рыбное население ВО в доаварийный период состояло из 33 видов, относящихся к 7 семействам, среди которых самым большим видовым богатством отличалось семейство карповых (19 видов) [1]. Прочие семейства (окуневые, сомовые, щуковые и др.) были представлены 1–2 видами. Основная часть видов рыб попала в ВО из р. Припять и ее пойменной системы при сооружении водоема. Некоторые виды (белый и пестрый толстолобики, сом канальный, форель, большеротый буффало и др.) были заселены в ВО в 1983–1985 гг. с целью развития рыбоводства. Анализ видового состава рыбного населения, по данным [2], и встречаемости доминирующих видов на современном этапе, а также оценка продукционных характеристик основных кормовых объектов и использование материалов исследований на водоемах-аналогах позволили установить, что в настоящее время биомасса рыб ВО может колебаться в пределах 220–750 кг/га. Таким образом, предполагается, что общий запас рыбы ВО составляет от 500 до 1700 т.

Современный уровень и состав радионуклидного загрязнения водной биоты ВО обусловлены, в первую очередь, качественным и количественным составом радиоактивных веществ, поступивших в водоем и на территорию его водосбора в период активной фазы аварии на ЧАЭС в 1986 г., а также процессами их распределения в компонентах экосистемы водоема. Последующая динамика концентрирования радионуклидов водными организмами обусловлена преимущественно гидрохимическим и гидрологическим режимом ВО, а также интенсивностью процессов вторичного поступления радиоактивных веществ в водную толщу. Наиболее значимыми среди них являются трансформация в почвах водосборных территорий и донных отложениях водоема физико-химических форм радионуклидов и их вовлечение в биогеохимический круговорот, а также транспорт за пределы ВО.

Среди растительных организмов наиболее высокие удельные активности как ^{90}Sr , так и ^{137}Cs , отмечены для погруженных растений (рис. 1), которые имеют хорошо разветвлен-

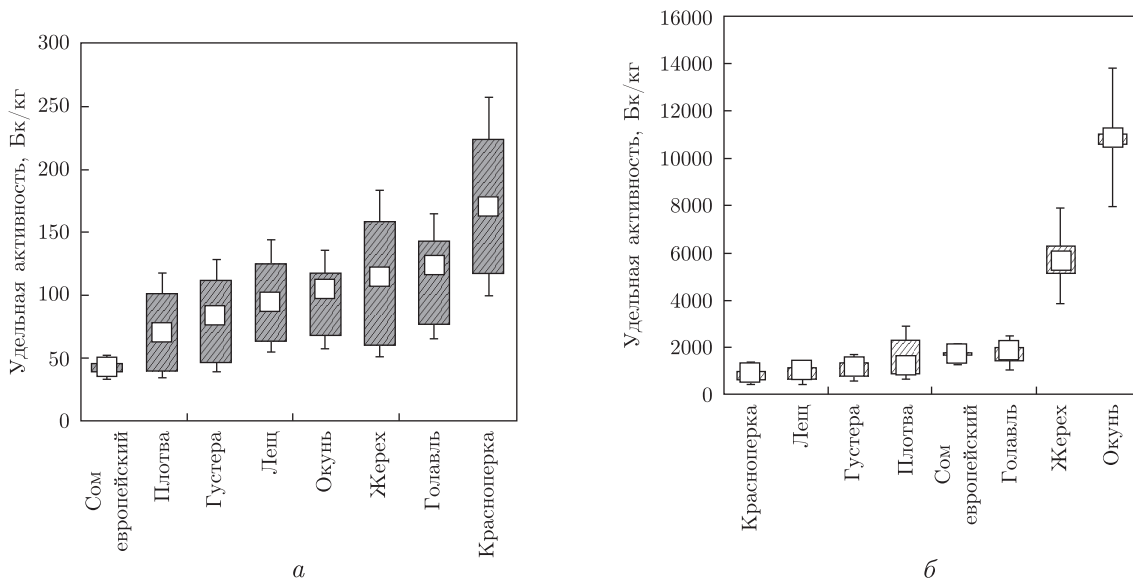


Рис. 2. Диапазоны и средние значения удельной активности ^{90}Sr (а) и ^{137}Cs (б) в рыбах ВО в 2012–2013 гг. * — 1 экземпляр массой 12,7 кг

ные вегетативные органы и, соответственно, эффективную поверхность для сорбирования и аккумуляции радионуклидов. Также сравнительно высоким содержанием ^{137}Cs характеризовались нитчатые водоросли и сообщества перифитона.

Двустворчатые моллюски традиционно характеризуются высоким содержанием ^{90}Sr , накапливающимся, в первую очередь, в раковинах по химической аналогии с кальцием (табл. 1). Вызывает интерес высокая удельная активность радионуклидов в створках отмершей дрейссены, которые в значительных количествах сосредоточены в донных отложениях ВО и на их поверхности.

Средние значения удельной активности ^{90}Sr для различных видов рыб были в пределах 43–171 Бк/кг (рис. 2). Средние значения содержания ^{137}Cs у рыб ВО зарегистрированы в диапазоне 922–10 880 Бк/кг. Наибольшая удельная активность ^{137}Cs была присуща хищным видам, в среднем в 5 раз превышая аналогичные средние показатели для “мирных”. Рыбы ВО ЧАЭС традиционно демонстрируют выраженный “эффект трофических уровней” с наиболее интенсивной концентрацией ^{137}Cs хищными видами. Минимальные активности ^{137}Cs у “мирных” видов отмечены для красноперки и леща.

Распределение ^{90}Sr по основным компонентам биоценоза ВО ЧАЭС показало, что преимущественное количество радионуклида находится в представителях зообентоса и зоопе-

Таблица 1. Удельная активность радионуклидов у моллюсков ВО в 2012–2013 гг., Бк/кг

Вид	^{90}Sr		^{137}Cs	
	Диапазон	Среднее	Диапазон	Среднее
Дрейссена (целиком)*	564–1371	880 ± 220	81–945	579 ± 245
Дрейссена (створки)**	1683–2415	2068 ± 257	485–1584	856 ± 480
Перловица (<i>Unio pictorum</i>)	640–2818	1330 ± 744	166–260	231 ± 33
Беззубка (<i>Anodonta cygnea</i>)	559–598	581 ± 14	123–524	323 ± 134

* В пробах присутствовали два вида дрейссен — *D. bugensis* и *D. polymorpha*. ** Створки отмерших моллюсков.

рифитона (до 98%), а именно — в створках живых моллюсков дрейссены, а также в раковинах отмерших, значительная масса которых сосредоточена в донных отложениях (табл. 2). Около 1,6% ^{90}Sr находится в макрофитах и менее одного процента распределено между сообществами зоо- и фитопланктона, фитоперифитона и рыбами ВО.

Распределению ^{137}Cs присущ более равномерный характер, хотя основное его количество, как и в случае ^{90}Sr , сосредоточено в организмах зообентоса и зооперифитона — около 70%. Однако при этом увеличилась доля ^{137}Cs в других группировках гидробионтов ВО по сравнению со ^{90}Sr : до 13,4% — в макрофитах, до 0,5 и 3,0%, соответственно, в фитоперифитоне и фитопланктоне, до 3,9% — в зоопланктоне и до 10,1% — в рыбах.

Таким образом, настоящие и предшествующие [2, 4–6] исследования позволяют заключить, что ВО ЧАЭС остается одним из наиболее загрязненных радионуклидами водоемов Чернобыльской зоны отчуждения, а также экологической системой, в которой сосредоточены большие запасы высших водных растений, фито- и зоопланктона, фито- и зооперифитона, зообентоса и рыб. Поскольку гидробионты являются эффективными концентраторами радионуклидов, то в настоящее время в биоте ВО содержатся значительные количества радиоактивных веществ, вовлеченных в биогеохимические циклы. Несмотря на относительно небольшую величину биомассы водных организмов, по сравнению с водной компонентой и донными отложениями, роль гидробионтов в биогеохимическом круговороте радионуклидов в экосистеме ВО может быть определяющей. На сегодняшний день разовый запас радионуклидов в гидробионтах ВО составляет около 46 ГБк ^{90}Sr и 37 ГБк ^{137}Cs .

После аварии на ЧАЭС наиболее быстрое снижение удельной активности радионуклидов в биоте ВО происходило до 1988 г., а к началу 1990-х динамические показатели содержания основных дозообразующих радионуклидов ^{90}Sr и ^{137}Cs вышли на сравнительно стабильный уровень [1, 4–7]. В последние 10–15 лет происходит продолжающееся постепенное снижение удельной активности ^{137}Cs на фоне относительной стабилизации этого показателя для ^{90}Sr как в воде, так и в основных сообществах гидробионтов ВО.

В 2012–2013 гг. содержание ^{137}Cs во всех выловленных особях рыб ВО продолжало значительно превышать санитарно-гигиенические допустимые уровни, согласно принятым

Таблица 2. Разовые запасы радионуклидов в компонентах биоценоза ВО ЧАЭС в 2012–2013 гг.

Группировки / Компонент	^{90}Sr		^{137}Cs	
	ГБк	%	ГБк	%
<i>Макрофиты</i>				
Воздушно-водные растения	0,619	1,36	3,430	10,22
Погруженные растения	0,113	0,24	0,865	2,58
Нитчатые водоросли	0,008	0,02	0,212	0,63
Всего	0,740	1,62	4,507	13,43
Фитоперифитон	0,021	0,05	0,152	0,45
Фитопланктон	0,011–0,025*	0,04**	0,606–1,375*	2,95**
Зоопланктон	0,018–0,199*	0,24**	0,224–2,420*	3,94**
Зообентос	14,890	32,50	9,797	29,19
Зооперифитон	3,246	7,08	2,349	7,00
Рыбы	0,050–0,172	0,24	1,544–5,262	10,14
Створки дрейссены***	26,677	58,23	11,042	32,90
Всего	45,653–45,970	100	30,221–36,904	100

* Запасы радионуклидов для фито- и зоопланктона рассчитаны при помощи коэффициентов накопления из базы данных [4]. ** Расчет выполнен на основании усредненных данных за период исследований. *** Створки отмерших моллюсков.

в Украине нормативам для рыбной продукции [8] — в среднем в 20 раз, максимально зарегистрированное значение — в 74 раза. Содержание ^{90}Sr также во всех случаях превышало допустимые уровни — в среднем в 3 раза, с максимальным показателем — более чем в 6 раз.

Мероприятия, связанные с выведением ВО из эксплуатации, приведут к изменению важнейших биотических и абиотических факторов водной среды, обеспечивающих необходимые условия существования водных организмов, формирование и функционирование их популяций, сообществ, биоценозов и экосистемы в целом. Одним из главных абиотических факторов, влияние которых будет определяющим, является снижение уровня воды, которое в первые годы приведет к неизбежному отмиранию значительного количества гидробионтов, в первую очередь фито- и зоообрастаний, а также высших водных растений. Это обусловит поступление в водоем органических веществ, деструкция которых потребует дополнительных расходов кислорода, а также изменение гидрохимического и гидробиологического режима. Соответственно, для минимизации избыточного поступления органических веществ и кислородного дефицита крайне важно поэтапное, контролируемое снижение уровня воды в ВО для обеспечения нормального функционирования экосистемы водоема и ее постепенной трансформации в водно-болотную экосистему.

Поскольку в настоящее время ВО не является водоемом, который имеет хозяйственное, техническое или другое целевое назначение, основными подходами при определении критериев экологического состояния водоема, подлежащих мониторингу при выведении его из эксплуатации, являются минимизация негативных последствий для водной экосистемы, которые могут привести к резкому ухудшению экологической ситуации в ВО и массовой гибели водных организмов, а также недопущение ухудшения санитарно-эпидемиологической ситуации в ВО и на прилегающих территориях.

В качестве значений экологического потенциала, т. е. комплекса критериев оценки экологического состояния водоема, по которым следует вести наблюдение и не допускать существенных изменений при выведении ВО из эксплуатации, следует выбрать показатели мезо-эвтрофного состояния по экологической классификации качества поверхностных вод суши [9]. Эти показатели состояния экосистемы ВО должны действовать по крайней мере первые 2–3 года в течение выведения водоема из эксплуатации. В дальнейшем при благоприятных условиях трансформации экосистемы ВО и изменении трофности водоема возможна корректировка некоторых санитарно-экологических критериев.

Считаем, что ВО ЧАЭС является уникальным гидробиологическим и радиоэкологическим полигоном, который может рассматриваться в качестве модельного водоема как для анализа и прогноза сукцессионных изменений, так и экстремальных последствий радиоактивного загрязнения водных экосистем, включая оценку влияния изменений гидрологического, гидрохимического и гидробиологического режима на биогенную трансформацию физико-химических форм радионуклидов при выведении водоема из эксплуатации. Особое внимание при этом должно быть уделено выявлению основных тенденций динамики накопления радионуклидов, формирования дозовых нагрузок и эффектам хронического радиационного воздействия у водных организмов.

Авторы выражают признательность сотрудникам ГСП “Чернобыльская АЭС” и ГСП “Чернобыльский спецкомбинат” Государственного агентства по управлению зоной отчуждения, а также сотрудникам Института проблем безопасности атомных электростанций НАН Украины за содействие при выполнении исследований на ВО ЧАЭС.

1. *Вовк П. С., Простантинов В. Е.* Состояние экосистемы пруда-охладителя ЧАЭС в условиях радиоактивного загрязнения. – Чернобыль, 1997. – 44 с.

2. Рябов И. Н. Радиоэкология рыб водоемов в зоне влияния аварии на Чернобыльской АЭС. – Москва: Т-во науч. изд. КМК, 2004. – 215 с.
3. ERICA Assessment Tool 1.0 (Version November 2012). The integrated approach seeks to combine exposure /dose/effect assessment with risk characterisation and managerial considerations (<http://www.ERICA-tool.com>).
4. Гудков Д. И., Каглян А. Е., Кленус В. Г., Назаров А. Б. Динамика содержания радионуклидов в высших водных растениях зоны отчуждения Чернобыльской АЭС // Наук. зап. Терноп. держ. пед. ун-ту. Сер. Біологія. Спец. вип. “Гідроекологія”. – 2005. – № 3(26). – С. 114–117.
5. Гудков Д. И., Каглян А. Е., Назаров А. Б., Кленус В. Г. Динамика содержания и распределение основных дозообразующих радионуклидов у рыб зоны отчуждения Чернобыльской АЭС // Гидробиол. журн. – 2008. – 44, № 3. – С. 95–113.
6. Гудков Д. И., Назаров А. Б., Дзюбенко Е. В. и др. Радиоэкологические исследования пресноводных моллюсков в Чернобыльской зоне отчуждения // Радиационная биология. Радиоэкология. – 2009. – 49, № 6. – С. 703–713.
7. Лукашов Д. В., Вовк П. С. Екологія та радіоекологія двостулкових моллюсків водойми-охолоджувача ЧАЕС. – Чорнобиль, 1999. – 67 с.
8. Допустимі рівні вмісту радіонуклідів ^{137}Cs і ^{90}Sr у продуктах харчування та питній воді (ДР-97). – Київ, 1997. – 38 с.
9. Романенко В. Д., Жукінський В. М., Оксіюк О. П. та ін. Методика екологічної оцінки якості поверхневих вод за відповідними категоріями. – Київ: Символ-Т, 1998. – 28 с.

Институт гидробиологии НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 08.05.2014

**Д. І. Гудков, О. О. Протасов, В. І. Щербак, Т. М. Дьяченко, О. Є. Каглян,
А. А. Силаєва, О. В. Пашкова**

Сучасний гідробіологічний і радіоекологічний стан водойми-охолоджувача Чорнобильської АЕС

Впродовж 2012–2013 рр. виконано дослідження якісного та кількісного складу угруповань макрофітів, фіто- і зоопланктону, фіто- і зооперифітону, зообентосу, а також риб водойми-охолоджувача Чорнобильської АЕС. Проаналізовано рівні радіонуклідного забруднення та оцінено разові запаси радіонуклідів в основних компонентах екосистеми водойми в період, що передуює його виведенню з експлуатації.

**D. I. Gudkov, A. A. Protasov, V. I. Scherbak, T. N. Dyachenko, A. E. Kaglyan,
A. A. Syllaieva, O. V. Pashkova**

Current hydrobiological and radioecological state of the Chernobyl NPP cooling pond

During 2012–2013, the research of the qualitative and quantitative compositions of macrophyte, phyto- and zooplankton, phyto- and zooperiphyton, zoobenthos, and fish communities of the Chernobyl NPP cooling pond was conducted. The levels of radioactive contamination and the assessment of single radionuclide stocks in the main components of the cooling pond's ecosystem in the period preceding its decommissioning are analyzed.

Інформація для авторів журналу «Доповіді Національної академії наук України»

Редакція журналу приймає для публікації повідомлення, що мають *мотивоване представлення* дійсного члена або члена-кореспондента НАН України з відповідної спеціальності. До статті додається супровідний лист організації, в якій виконано дослідження.

Журнал друкує не більше *трьох повідомлень одного автора* на рік. Повідомлення дійсних членів та членів-кореспондентів НАН України друкуються без обмежень.

У разі додаткового рецензування та переробки статті датою надходження вважається дата одержання редакцією її остаточного тексту. Прохання редакції про переробку не означає, що стаття прийнята до друку; після переробки вона знову розглядається редколегією. При відмові в публікації роботи редколегія залишає за собою право не повертати автору один екземпляр статті.

Повідомлення публікуються українською *або* російською мовою. Автор зазначає рубрику, в якій має публікуватися повідомлення, індекс за Універсальною десятиковою класифікацією; в кінці повідомлення наводить повну назву організації, де виконане дослідження, свою поштову і *електронну* адресу та номер телефону. Кожний примірник повідомлення має бути підписаний автором.

Обсяг повідомлення не повинен перевищувати *шести сторінок журналу* (включаючи список літератури — до 15 поз., таблиці, рисунки — до 4).

Фізичні величини наводяться в одиницях СІ. Наукова термінологія повинна відповідати «Російсько-українському словнику наукової термінології» (Київ: Наук. думка. — Т. 1–3. — 1994, 1996, 1998).

Резюме українською, російською та англійською мовами *подаються на окремій сторінці* (обов'язково вказати написання прізвищ та назву статті трьома мовами).

Рукопис та рисунки (*на окремій сторінці*) слід надсилати у *двох* екземплярах. Текст має бути підготовлений методом комп'ютерного набору та роздрукований на білому папері через 1,5 інтервала на одній стороні аркуша, розмір шрифту 14 пт.

Електронну версію статті автор надсилає на вимогу редакції безпосередньо при підготовці відповідного номеру журналу до друку (термін узгоджується в редакції). Файл статті подається у форматі **ІАТ_X2 ϵ** та з результатом трансляції у dvi- чи pdf-файл. **Текст у файлі повинен точно відповідати надрукованому тексту.** Рисунки потрібно записувати окремими файлами у вихідному форматі та у форматі .eps. Для імен файлів використовувати зрозумілі короткі назви, набрані *латинськими* літерами (для статті — прізвище першого автора, для рисунків — gys1, gys2 і т.д.). Статті, що не містять математичних формул, можна подавати в форматі **Word**.

Список літератури складається в порядку посилання в тексті; оформлення літературних джерел повинно відповідати вимогам журналу (див. списки літератури в останніх номерах журналу).

Коректура статей авторам не надсилається.

Адреса редакції: Україна, 01601, Київ, вул. Терещенківська, 3, тел. (044) 235-12-16

Автор може передплатити номер журналу, в якому надруковано його статтю, у відділенні зв'язку «Укрпошти» (індекс 74137), а також у агенції «Укрінформнаука» (e-mail: innovation@nas.gov.ua; тел./факс: +38(044)288-03-46).