



# ДОПОВІДІ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ

## 2 • 2018

НАУКОВО-ТЕОРЕТИЧНИЙ ЖУРНАЛ • ЗАСНОВАНИЙ У 1939 Р. • ВИХОДИТЬ ЩОМІСЯЦЯ • КИЇВ

REPORTS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF UKRAINE

### Зміст

#### МАТЕМАТИКА

- Касіренко Т.М.* Загальні еліптичні крайові задачі у просторах Хермандера—Ройтберга . . . . . 3
- Gutlyanskiĭ V.Ya., Nesmelova O.V., Ryazanov V.I.* Semilinear equations in a plane with measurable data . . . . . 12

#### ІНФОРМАТИКА

- Миронцов Н.Л.* Особенности численного решения обратной задачи индукционного каротажа в контрастном скважинном разрезе . . . . . 19

#### МЕХАНІКА

- Багно А.М.* О квазилэмбовских модах в системе упругое полупространство — слой идеальной сжимаемой жидкости . . . . . 25
- Тимошенко В.И.* Квазигомогенная модель газодисперсных течений с химическими реакциями и фазовыми переходами . . . . . 34

#### ФІЗИКА

- Шпенік О.Б., Пилипчинець О.В., Завілопуло А.М.* Фрагментация молекулы РТСДА электронным ударом . . . . . 43

### Contents

#### MATHEMATICS

- Kasirenko T.M.* General elliptic boundary-value problems in Hörmander—Roitberg spaces . . . . . 3
- Gutlyanskiĭ V.Ya., Nesmelova O.V., Ryazanov V.I.* Semilinear equations in a plane with measurable data . . . . . 12

#### INFORMATICS

- Myrontsov M.L.* Features of a numerical solution of the inverse problem of induction logging in the contrast wells . . . . . 19

#### MECHANICS

- Bahno O.M.* On quasi-Lamb modes in the system “elastic half-space — layer of an ideal compressible fluid” . . . . . 25
- Timoshenko V.I.* Quasihomogeneous model of gas-dispersed flows with chemical reactions and phase transitions . . . . . 34

#### PHYSICS

- Shpenik O.B., Pylpchyrets O.V., Zavilopulo A.M.* Fragmentation of a PTCDA molecule by electron impact . . . . . 43

## ТЕПЛОФІЗИКА

*Панин В.В., Кривошей Ф.А., Сємин А.А.* Статистический метод обработки экспериментальных данных о кипении водных растворов полимеров. . . . . 50

*Халатов А.А., Ступак О.С., Гришук М.С., Галака О.І.* Новий комбінований термодинамічний цикл. . . . . 58

## МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

*Бошицька Н.В., Перекос А.О., Гогоці Є.Г., Левківська А.О., Бошицький К.Ю., Уварова І.В., Лесин В.Г.* Стабільність фазового складу порошків на основі нанодіаманту у фізіологічних розчинах. . . . . 65

## НАУКИ ПРО ЗЕМЛЮ

*Матлай Л.М.* Біостратиграфічна характеристика юрських відкладів Рівнинного Криму та Присивашся. . . . . 71

*Томченко О.В., Хижняк А.В., Дьяченко Т.М., Федоровський О.Д.* Оцінка варіабельності ландшафтних складових гирлових областей річок (на прикладі Ананькіного кута). . . . . 85

## ХІМІЯ

*Зін І.М., Корній С.А., Карпенко О.В., Тимусь М.Б., Хлопик О.П., Похмурський В.І.* Інгібування корозії алюмінієвого сплаву продуктами мікробіологічного синтезу. . . . . 93

## БІОЛОГІЯ

*Кузнєцова Г.М., Дзюбенко Н.В., Рибальченко Т.В., Оглобля О.В., Рибальченко В.К.* Корекція гострого холангіту у щурів водорозчинними C<sub>60</sub> фулеренами. . . . . 102

## БІОХІМІЯ

*Мазанова А.О., Шиманський І.О., Лісаковська О.О., Василевська В.М., Лотоцька О.Ю., Макарова О.О., Великий М.М.* Порушення синтезу рецептора вітаміну D<sub>3</sub> та активної форми ядерного фактора κВ у кістковій тканині, зумовлені експериментальним цукровим діабетом 1-го типу, та їх корекція холекальциферолом. . . . . 109

## HEAT PHYSICS

*Panin V.V., Krivoshey F.A., Somin O.A.* Statistical method for the processing of experimental data on the boiling of aqueous solutions of polymers. . . . . 50

*Khalatov A.A., Stupak O.S., Grishuk M.S., Galaka O.I.* Novel combined thermodynamic cycle. . . . . 58

## MATERIALS SCIENCE

*Boshytska N.V., Perecos A.O., Gogotsi H.G., Levkivska A.O., Boshytsky K.Yu., Uvarova I.V., Lesin V.G.* Stability of a phase composition of powders on the basis of nanodiamond in physiological solutions. . . . . 65

## GEOSCIENCES

*Matlaj L.M.* Biostratigraphic characterization of the Jurassic deposits of the Flat Crimea and the Near-Sivash region. . . . . 71

*Tomchenko O.V., Khyzhniak A.V., Dyachenko T.M., Fedorovsky O.D.* Assessment of the variability of landscape components of river's mouth areas (by example of the Anankin Lake). . . . . 85

## CHEMISTRY

*Zin I.M., Korniy S.A., Karpenko O.V., Tymus M.B., Khlopyk O.P., Pokhmurskii V.I.* Inhibition of the corrosion of an aluminum alloy by products of microbiological synthesis. . . . . 93

## BIOLOGY

*Kuznietsova H.M., Dziubenko N.V., Rybalchenko T.V., Ogloblya O.V., Rybalchenko V.K.* Correction of rat acute cholangitis using water-soluble C<sub>60</sub> fullerene nanoparticles. . . . . 102

## BIOCHEMISTRY

*Mazanova A.O., Shymanskyi I.O., Lisakovska O.O., Vasylevska V.M., Lototska O.Yu., Makarova O.O., Veliky M.M.* Changes in the levels of vitamin D receptor and active form of the nuclear factor κB in bone tissue of rats with experimental type 1 diabetes mellitus and their correction with cholecalciferol. . . . . 109

doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2018.02.003>

УДК 517.956.223

**Т.М. Касіренко**

Інститут математики НАН України, Київ

E-mail: kasirenko@imath.kiev.ua

## Загальні еліптичні крайові задачі у просторах Хермандера—Ройтберга

*Представлено академіком НАН України А.М. Самойленком*

*Доведено теореми про характер розв'язності і регулярність розв'язків загальних еліптичних крайових задач у гільбертових просторах Хермандера, модифікованих за Ройтбергом. Для цих просторів показниками регулярності служать довільне дійсне число і досить загальна вагова функція частотних змінних.*

**Ключові слова:** еліптична задача, простір Хермандера,  $RO$ -змінна функція, фредгольмів оператор, ап-ріорна оцінка, регулярність розв'язку.

У теорії загальних еліптичних крайових задач важливе місце належить теоремам про повний набір ізоморфізмів, який породжують ці задачі на підходящих парах нормованих функціональних просторів, побудованих на основі просторів Соболева довільного дійсного порядку. Такі теореми були доведені Ж.-Л. Ліонсом, Е. Мадженесом і Я.А. Ройтбергом у 60–70-х роках минулого століття і знайшли важливі застосування (див. [1, 2]). Втім для низки задач математичного аналізу і теорії рівнянь з частинними похідними шкала соболевських просторів є недостатньо тонко градуйованою за допомогою числового параметра [3, 4]. У цьому зв'язку Л. Хермандер [3, п. 2.2] ввів і дослідив широкі класи нормованих просторів, для яких показником регулярності служить не число, а досить загальна вагова функція, залежна від частотних змінних. Недавно В.А. Михайлець і О.О. Мурач [4] побудували теорію розв'язності еліптичних крайових задач у гільбертових ізотропних просторах Хермандера, що утворюють уточнену соболевську шкалу. Ці простори параметризовані дійсним числом  $s$  і функцією  $\varphi$ , повільно змінною на нескінченності за Караматою. Вона уточнює основну регулярність, задану дійсним числом. Одним із центральних результатів цієї теорії є теорема про повний набір ізоморфізмів, породжений регулярно еліптичною крайовою задачею на парах просторів Хермандера, модифікованих за Ройтбергом [4, п. 4.2.3].

Мета даної роботи — доповнити зазначену теорію теоремами про характер розв'язності і регулярність розв'язків загальних (взагалі кажучи, нерегулярних) еліптичних крайових задач у просторах Хермандера—Ройтберга з довільним дійсним показником  $s$ . Серед

отриманих результатів — теорема про повний набір ізоморфізмів, породжений цими задачами у вказаних просторах. Відзначимо, що в роботі розглядаються еліптичні задачі, для яких порядки крайових умов можуть бути рівними або більшими, ніж порядок відповідного еліптичного рівняння. Крім того, показник  $\varphi$  пробігає більш широкий клас функціональних параметрів, ніж в [4, п. 4.2].

**1. Постановка задачі.** Нехай  $\Omega$  — обмежена область в  $\mathbf{R}^n$ , де  $n \geq 2$ . Припускаємо, що її межа  $\Gamma := \partial\Omega$  є замкненим (тобто компактним і без краю) многовидом класу  $C^\infty$  вимірності  $n-1$ , причому  $C^\infty$ -структура на  $\Gamma$  індукована евклідовим простором  $\mathbf{R}^n$ .

В області  $\Omega$  розглядаємо крайову задачу вигляду

$$Au = f \text{ в } \Omega, \tag{1}$$

$$B_j u = g_j \text{ на } \Gamma, \quad j = 1, \dots, q. \tag{2}$$

Тут  $A := A(x, D)$  — лінійний диференціальний оператор на  $\bar{\Omega} := \Omega \cup \Gamma$  довільного парного порядку  $2q \geq 2$ , а кожне  $B_j := B_j(x, D)$  — лінійний крайовий диференціальний оператор на  $\Gamma$  довільного порядку  $m_j \geq 0$ . Усі коефіцієнти цих операторів є комплекснозначними нескінченно диференційовними функціями, заданими на  $\bar{\Omega}$  і  $\Gamma$  відповідно. Тому розглядатимемо комплексні функціональні простори. Можливий випадок, коли  $m := \max\{m_1, \dots, m_q\} \geq 2q$ . У зв'язку з цим покладемо  $r := \max\{2q, m+1\}$ .

Припускаємо, що крайова задача (1), (2) є еліптичною в області  $\Omega$ , тобто диференціальний оператор  $A$  є правильно еліптичним на  $\bar{\Omega}$ , а набір крайових диференціальних операторів  $B := (B_1, \dots, B_q)$  задовольняє умову Лопатинського щодо  $A$  на  $\Gamma$  [5, п. 1.2].

Пов'яжемо із задачею (1), (2) лінійне відображення  $u \mapsto (Au, Bu)$ , де  $u \in C^\infty(\bar{\Omega})$ . У роботі досліджуються властивості продовження за неперервністю цього відображення в підходящих парах гільбертових просторів Хермандера, модифікованих за Ройтбергом.

Для опису області значень цього продовження нам потрібна така спеціальна формула Гріна [6, формула (4.1.10)]:

$$\begin{aligned} (Au, v)_\Omega + \sum_{j=1}^{r-2q} (D_v^{j-1} Au, w_j)_\Gamma + \sum_{j=1}^q (B_j u, h_j)_\Gamma = \\ = (u, A^+ v)_\Omega + \sum_{k=1}^r \left( D_v^{k-1} u, K_k v + \sum_{j=1}^{r-2q} R_{j,k}^+ w_j + \sum_{j=1}^q Q_{j,k}^+ h_j \right)_\Gamma \end{aligned}$$

для довільних функцій  $u, v \in C^\infty(\bar{\Omega})$  і  $w_1, \dots, w_{r-2q}, h_1, \dots, h_q \in C^\infty(\Gamma)$ . Тут  $D_v := i\partial / \partial v$ , де  $i$  — уявна одиниця, а  $v$  — орт внутрішньої нормалі до межі  $\Gamma$  області  $\Omega$ , та через  $(\cdot, \cdot)_\Omega$  і  $(\cdot, \cdot)_\Gamma$  позначено скалярні добутки в гільбертових просторах  $L_2(\Omega)$  і  $L_2(\Gamma)$  функцій, квадратично інтегрованих на  $\Omega$  і  $\Gamma$  відповідно, а надалі й розширення цих скалярних добутків за неперервністю. Як звичайно,  $A^+$  позначає диференціальний оператор, формально спряжений до  $A$ . Крім того, усі  $R_{j,k}^+$  і  $Q_{j,k}^+$  є дотичними диференціальними операторами, формально спряженими відповідно до лінійних дотичних диференціальних операторів  $R_{j,k} := R_{j,k}(x, D_\tau)$  і  $Q_{j,k} := Q_{j,k}(x, D_\tau)$  відносно  $(\cdot, \cdot)_\Gamma$ . Останні взято із зображення крайових диференціальних операторів  $D_v^{j-1} A$  і  $B_j$  у вигляді

$$D_v^{j-1}A(x, D) = \sum_{k=1}^r R_{j,k}(x, D_\tau) D_v^{k-1}, \quad B_j(x, D) = \sum_{k=1}^r Q_{j,k}(x, D_\tau) D_v^{k-1}.$$

Відмітимо, що  $\text{ord} R_{j,k} \leq 2q + j - k$  і  $\text{ord} Q_{j,k} \leq m_j - k + 1$ , причому, звісно,  $R_{j,k} = 0$  при  $k \geq 2q + j + 1$  і  $Q_{j,k} = 0$  при  $k \geq m_j + 2$ . Нарешті, кожне  $K_k := K_k(x, D)$  — деякий лінійний крайовий диференціальний оператор на  $\Gamma$  порядку  $\text{ord} K_k \leq 2q - k$  з коефіцієнтами класу  $C^\infty(\bar{\Omega})$ . Якщо  $r = 2q$ , то в розглянутій формулі Гріна і пов'язаних з нею формулах відсутні функції  $w_1, \dots, w_{r-2q}$  і суми з індексом підсумовування  $j$ , що пробігає значення від 1 до  $r - 2q$ .

Беручи до уваги цю спеціальну формулу Гріна, розглянемо в області  $\Omega$  таку крайову задачу:

$$A^+v = \omega \text{ в } \Omega, \tag{3}$$

$$K_k v + \sum_{j=1}^{r-2q} R_{j,k}^+ w_j + \sum_{j=1}^q Q_{j,k}^+ h_j = \theta_k \text{ на } \Gamma, \quad k = 1, \dots, r. \tag{4}$$

Вона містить  $r - q$  додаткових невідомих функцій  $w_1, \dots, w_{r-2q}, h_1, \dots, h_q$  у крайових умовах. Ця задача є формально спряженою до задачі (1), (2) відносно розглянутої формули Гріна. Зауважимо, що крайова задача (1), (2) еліптична тоді і тільки тоді, коли формально спряжена задача (3), (4) еліптична ([6, теорема 4.1.1]).

**2. Простори Хермандера та їх модифікації за Ройтбергом.** Означимо спочатку клас  $RO$ , до якого належать функціональні параметри, що служать показниками регулярності для просторів Хермандера, використаних у роботі. За означенням, клас  $RO$  складається з усіх вимірних за Борелем функцій  $\varphi: [1, \infty) \rightarrow (0, \infty)$ , для яких існують числа  $b > 1$  і  $c \geq 1$  такі, що  $c^{-1} \leq \varphi(\lambda t) / \varphi(t) \leq c$  для довільних  $t \geq 1$  і  $\lambda \in [1, b]$  (числа  $b$  і  $c$  можуть залежати від  $\varphi$ ). Такі функції називають  $RO$ -змінними (або  $OR$ -змінними) на нескінченності. Клас  $RO$  введений В.Г. Авакумовичем у 1936 р. та достатньо вивчений (див., наприклад, [7, додаток 1]).

Надалі важлива така властивість класу  $RO$  [7, с. 88]: для кожної функції  $\varphi \in RO$  існують числа  $s_0, s_1 \in \mathbf{R}$ ,  $s_0 \leq s_1$ , і  $c_0, c_1 > 0$  такі, що

$$c_0 \lambda^{s_0} \leq \varphi(\lambda t) / \varphi(t) \leq c_1 \lambda^{s_1} \text{ для всіх } t \geq 1, \quad \lambda \geq 1. \tag{5}$$

Позначимо через  $\sigma_0(\varphi)$  точну верхню грань множини всіх чисел  $s_0 \in \mathbf{R}$ , для яких виконується ліва нерівність у формулі (5). Крім того, позначимо через  $\sigma_1(\varphi)$  точну нижню грань множини всіх чисел  $s_1 \in \mathbf{R}$ , для яких виконується права нерівність в (5). Числа  $\sigma_0(\varphi)$  і  $\sigma_1(\varphi)$  є відповідно нижнім і верхнім індексами Матушевської функції  $\varphi \in RO$ . Звісно,  $-\infty < \sigma_0(\varphi) \leq \sigma_1(\varphi) < \infty$ .

Позначимо через  $RO_0$  клас усіх функцій  $\varphi \in RO$  таких, що  $\sigma_0(\varphi) = \sigma_1(\varphi) = 0$ . Відзначимо, що до класу  $RO_0$  належить будь-яка неперервна функція  $\varphi: [1, \infty) \rightarrow (0, \infty)$ , повільно змінна на нескінченності за Караматою, зокрема, кожна функція вигляду  $\varphi(t) = (\ln t)^{r_1} \times (\ln \ln t)^{r_2} \dots (\ln \dots \ln t)^{r_k}$  при  $t \gg 1$ , де  $k \in \mathbf{N}$  і  $r_1, \dots, r_k \in \mathbf{R}$  довільні.

Нехай  $s \in \mathbf{R}$  і  $\varphi \in \text{RO}_0$ . Лінійний простір Хермандера  $H^{s,\varphi}(\mathbf{R}^n)$ , де  $n \geq 1$ , складається з усіх повільно зростаючих на  $\mathbf{R}^n$  розподілів таких, що їх перетворення Фур'є  $\hat{w}$  локально інтегровне за Лебегом на  $\mathbf{R}^n$  і задовольняє умову

$$\|w\|_{H^{s,\varphi}(\mathbf{R}^n)}^2 := \int_{\mathbf{R}^n} \langle \xi \rangle^{2s} \varphi^2(\langle \xi \rangle) |\hat{w}(\xi)|^2 d\xi < \infty;$$

тут  $\langle \xi \rangle := (1 + |\xi|^2)^{1/2}$  — згладжений модуль вектора  $\xi \in \mathbf{R}^n$ . Простір  $H^{s,\varphi}(\mathbf{R}^n)$  гільбертів і сепарабельний відносно норми  $\|\cdot\|_{H^{s,\varphi}(\mathbf{R}^n)}$ . Зазначимо, що в роботі розподіли трактуються як *антилінійні* неперервні функціонали на відповідному просторі пробних функцій. Множина  $C_0^\infty(\mathbf{R}^n)$  пробних фінітних функцій є щільною в  $H^{s,\varphi}(\mathbf{R}^n)$ .

Простір  $H^{s,\varphi}(\mathbf{R}^n)$  є ізотропним гільбертовим випадком простору  $\mathcal{B}_{p,k}$ , введеного і дослідженого Л. Хермандером [3, п. 2.2]. А саме:  $H^{s,\varphi}(\mathbf{R}^n) = \mathcal{B}_{2,k}$ , якщо  $k(\xi) = \langle \xi \rangle^s \varphi(\langle \xi \rangle)$  для довільного  $\xi \in \mathbf{R}^n$ . Зауважимо, що в гільбертовому випадку  $p = 2$  простори Хермандера збігаються з просторами, введеними Л.Р. Волевичем і Б.П. Панеяхом [8, §2].

Аналоги простору  $H^{s,\varphi}(\mathbf{R}^n)$  для  $\Omega$  і  $\Gamma$  означаються у стандартний спосіб; тепер  $n \geq 2$ . А саме: простір  $H^{s,\varphi}(\Omega)$  складається, за означенням, зі звужень в область  $\Omega$  усіх розподілів  $w \in H^{s,\varphi}(\mathbf{R}^n)$  і наділений нормою

$$\|u\|_{H^{s,\varphi}(\Omega)} := \inf \left\{ \|w\|_{H^{s,\varphi}(\mathbf{R}^n)} : w \in H^{s,\varphi}(\mathbf{R}^n), w = u \text{ в } \Omega \right\}.$$

Простір  $H^{s,\varphi}(\Omega)$  гільбертів і сепарабельний; множина  $C^\infty(\overline{\Omega})$  щільна в ньому.

Лінійний простір  $H^{s,\varphi}(\Gamma)$  складається, коротко кажучи, з усіх розподілів на  $\Gamma$ , які в локальних координатах дають елементи простору  $H^{s,\varphi}(\mathbf{R}^{n-1})$ . Дамо детальне означення. Нехай довільним чином вибрано скінченний атлас із  $C^\infty$ -структури на многовиді  $\Gamma$ , утворений локальними картами  $\pi_j : \mathbf{R}^{n-1} \leftrightarrow \Gamma_j$ , де  $j = 1, \dots, p$ . Тут відкриті множини  $\{\Gamma_1, \dots, \Gamma_p\}$  складають покриття многовиду  $\Gamma$ . Нехай також функції  $\chi_j \in C^\infty(\Gamma)$ , де  $j = 1, \dots, p$ , утворюють розбиття одиниці на  $\Gamma$ , що задовольняє умову  $\text{supp } \chi_j \subset \Gamma_j$ . За означенням, лінійний простір  $H^{s,\varphi}(\Gamma)$  складається з усіх розподілів  $h$  на  $\Gamma$  таких, що  $(\chi_j h) \circ \pi_j \in H^{s,\varphi}(\mathbf{R}^{n-1})$  для кожного  $j \in \{1, \dots, p\}$ . Тут  $h_j := (\chi_j h) \circ \pi_j$  є зображенням розподілу  $h$  у локальній карті  $\pi_j$ . У просторі  $H^{s,\varphi}(\Gamma)$  задана норма

$$\|h\|_{H^{s,\varphi}(\Gamma)} := (\|h_1\|_{H^{s,\varphi}(\mathbf{R}^{n-1})}^2 + \dots + \|h_p\|_{H^{s,\varphi}(\mathbf{R}^{n-1})}^2)^{1/2}.$$

Цей простір гільбертів і сепарабельний відносно заданої в ньому норми та з точністю до еквівалентності норм не залежить від зазначеного вибору атласу і розбиття одиниці на  $\Gamma$  [4, теорема 2.31]. Множина  $C^\infty(\Gamma)$  щільна в  $H^{s,\varphi}(\Gamma)$ .

Клас функціональних просторів  $\{H^{s,\varphi}(G) : s \in \mathbf{R}, \varphi \in \text{RO}_0\}$ , де  $G \in \{\mathbf{R}^n, \Omega, \Gamma\}$ , є частиною розширеної соболевської шкали на  $G$  і містить у собі уточнену соболевську шкалу. Ці шкали були введені і досліджені В.А. Михайлецем і О.О. Мурачем [4, 9, 10]. Якщо  $\varphi(\cdot) \equiv 1$ , то  $H^{s,\varphi}(G)$  стає гільбертовим простором Соболева  $H^s(G)$  порядку  $s \in \mathbf{R}$ . У загальній ситуації,  $H^{s+\varepsilon}(G) \subset H^{s,\varphi}(G) \subset H^{s-\varepsilon}(G)$  для довільного числа  $\varepsilon > 0$ . Ці вкладення неперервні та щільні, а якщо  $G \in \{\Omega, \Gamma\}$ , то і компактні. Вони показують, що числовий параметр  $s$  характеризує основну регулярність розподілів з  $H^{s,\varphi}(G)$ , а функціональний параметр  $\varphi$  її уточнює.



Для кожного натурального числа  $k$  означимо гільбертів простір  $H^{s, \varphi, (k)}(\Omega)$ , який є модифікацією за Ройтбергом простору  $H^{s, \varphi}(\Omega)$ . У соболевському випадку, коли  $\varphi(\cdot) \equiv 1$ , ця модифікація була введена Я.А. Ройтбергом [11], а у випадку, коли функція  $\varphi$  є повільно змінною на нескінченності за Караматою, — В.А. Михайлецем і О.О. Мурачем [12] (див. також [2, п. 2.1] і [4, п. 4.2.2]).

Попередньо потрібно означити простір  $H^{s, \varphi, (0)}(\Omega)$ . Якщо  $s \geq 0$ , то покладемо  $H^{s, \varphi, (0)}(\Omega) := H^{s, \varphi}(\Omega)$ . Якщо  $s < 0$ , то простір  $H^{s, \varphi, (0)}(\Omega)$  є, за означенням, поповненням лінійного многовиду  $C^\infty(\bar{\Omega})$  за гільбертовою нормою

$$\|u\|_{H^{s, \varphi, (0)}(\Omega)} := \{ |(u, w)_\Omega| \cdot \|w\|_{H^{-s, 1/\varphi}(\Omega)}^{-1} : w \in H^{-s, 1/\varphi}(\Omega), w \neq 0 \}.$$

Нехай тепер  $k \in \mathbf{N}$  і  $E_k := \{j - 1/2 : j \in \mathbf{N}, j \leq k\}$ . Якщо  $s \in \mathbf{R} \setminus E_k$ , то простір  $H^{s, \varphi, (k)}(\Omega)$  є, за означенням, поповненням лінійного многовиду  $C^\infty(\bar{\Omega})$  за гільбертовою нормою

$$\|u\|_{H^{s, \varphi, (k)}(\Omega)} := \left( \|u\|_{H^{s, \varphi, (0)}(\Omega)}^2 + \sum_{j=1}^k \|(D_v^{j-1}u)|_\Gamma\|_{H^{s-j+1/2, \varphi}(\Gamma)}^2 \right)^{1/2}.$$

Якщо  $s \in E_k$ , то простір  $H^{s, \varphi, (k)}(\Omega)$  є, за означенням, результатом інтерполяції з параметром  $1/2$  пари гільбертових просторів  $H^{s-\varepsilon, \varphi, (k)}(\Omega)$  і  $H^{s+\varepsilon, \varphi, (k)}(\Omega)$ , де  $0 < \varepsilon < 1$ . Цей простір гільбертів і не залежить з точністю до еквівалентності норм від вибору числа  $\varepsilon$ .

Для кожного цілого  $k \geq 0$  гільбертів простір  $H^{s, \varphi, (k)}(\Omega)$  сепарабельний, і множина  $C^\infty(\bar{\Omega})$  щільна у ньому. Якщо  $s > k - 1/2$ , то  $H^{s, \varphi, (k)}(\Omega) = H^{s, \varphi}(\Omega)$  з точністю до еквівалентності норм. У випадку, коли  $\varphi(\cdot) \equiv 1$ , будемо пропускати індекс  $\varphi$  у позначеннях просторів, введених у роботі. Виконуються компактні та щільні вкладення  $H^{s+\varepsilon, (k)}(\Omega) \subset H^{s, \varphi, (k)}(\Omega) \subset H^{s-\varepsilon, (k)}(\Omega)$  для довільного числа  $\varepsilon > 0$ .

Простір  $H^{s, \varphi, (k)}(\Omega)$ , де  $k \in \mathbf{N}$ , називаємо простором Хермандера–Ройтберга, а у випадку  $\varphi(\cdot) \equiv 1$  — простором Соболева–Ройтберга.

**3. Результати.** Позначимо через  $N$  множину всіх розв'язків  $u \in C^\infty(\bar{\Omega})$  задачі (1), (2) у випадку, коли  $f = 0$  на  $\Omega$  і кожне  $g_j = 0$  на  $\Gamma$ . Крім того, позначимо через  $N_*$  множину всіх розв'язків  $(v, w_1, \dots, w_{r-2q}, h_1, \dots, h_q)$  класу  $C^\infty(\bar{\Omega}) \times (C^\infty(\Gamma))^{r-q}$  формально спряженої задачі (3), (4) у випадку, коли  $\omega = 0$  на  $\Omega$  і кожне  $\theta_k = 0$  на  $\Gamma$ . Оскільки обидві задачі еліптичні в  $\Omega$ , то простори  $N$  і  $N_*$  скінченновимірні [6, наслідок 4.1.1].

**Теорема 1.** Для будь-яких  $s \in \mathbf{R}$  і  $\varphi \in \text{RO}_0$  відображення  $u \mapsto (Au, Bu)$ , де  $u \in C^\infty(\bar{\Omega})$ , продовжується єдиним чином (за неперервністю) до обмеженого оператора

$$(A, B) : H^{s, \varphi, (r)}(\Omega) \rightarrow \mathbf{H}^{s-2q, \varphi, (r-2q)}(\Omega, \Gamma) \tag{6}$$

Тут

$$\mathbf{H}^{s-2q, \varphi, (r-2q)}(\Omega, \Gamma) := H^{s-2q, \varphi, (r-2q)}(\Omega) \oplus \bigoplus_{j=1}^q H^{s-m_j-1/2, \varphi}(\Gamma).$$

Цей оператор нетерів. Його ядро дорівнює  $N$ , а область значень складається з усіх векторів  $(f, g) := (f, g_1, \dots, g_q) \in \mathbf{H}^{s-2q, \varphi, (r-2q)}(\Omega, \Gamma)$  таких, що

$$(f, v)_\Omega + \sum_{j=1}^{r-2q} (D_v^{j-1} f, w_j)_\Gamma + \sum_{j=1}^q (g_j, h_j)_\Gamma = 0$$

для кожного  $(v, w_1, \dots, w_{r-2q}, h_1, \dots, h_q) \in N_*$ . Індекс оператора (6) дорівнює  $\dim N - \dim N_*$  та не залежить від  $s$  і  $\varphi$ .

Нагадаємо, що лінійний обмежений оператор  $T: E_1 \rightarrow E_2$ , де  $E_1$  і  $E_2$  — банахові простори, називають нетеровим, якщо його ядро  $\ker T$  і коядро  $E_2 / T(E_1)$  скінченновимірні. Якщо цей оператор нетерів, то його область значень замкнена в просторі  $E_2$ , а індекс  $\text{ind} T := \dim \ker T - \dim(E_2 / T(E_1))$  скінченний.

Зауважимо, що у випадку  $s > r - 1/2$  обмежений нетерів оператор (6) діє в (немодіфікованих) просторах Хермандера.

Якщо  $N = \{0\}$  і  $N_* = \{0\}$ , то оператор (6) здійснює ізоморфізм між просторами  $H^{s, \varphi, (r)}(\Omega)$  і  $\mathbf{H}^{s-2q, \varphi, (r-2q)}(\Omega, \Gamma)$ . У загальній ситуації цей оператор породжує ізоморфізм між деякими їх підпросторами скінченної ковимірності. Останні виділяємо за допомогою деяких косих проекторів. Розглянемо розклад простору  $H^{s, \varphi, (r)}(\Omega)$  у пряму суму скінченновимірного підпростору  $N$  і підпростору, який складається з усіх векторів  $u \in H^{s, \varphi, (r)}(\Omega)$  таких, що  $(Tu, \omega)_\Omega = 0$  для довільного  $\omega \in N$ . Тут лінійний обмежений оператор  $T: H^{s, \varphi, (r)}(\Omega) \rightarrow H^{s, \varphi, (0)}(\Omega)$  є продовженням за неперервністю тотожного відображення, заданого на  $C^\infty(\bar{\Omega})$ . Позначимо через  $P$  проектор простору  $H^{s, \varphi, (r)}(\Omega)$  на останній підпростір паралельно  $N$ . Крім того, існує простір  $G \subset C^\infty(\bar{\Omega}) \times (C^\infty(\Gamma))^q$ , незалежний від  $s$  і  $\varphi$ , такий, що  $\dim G = \dim N_*$  і  $\mathbf{H}^{s-2q, \varphi, (r-2q)}(\Omega, \Gamma)$  є прямою сумою скінченновимірного підпростору  $G$  і області значень оператора (6). (Якщо  $m \leq 2q - 1$ , то можна узяти  $G := N_*$ ). Позначимо через  $Q$  проектор простору  $\mathbf{H}^{s-2q, \varphi, (r-2q)}(\Omega, \Gamma)$  на цю область значень паралельно підпростору  $G$ . Проектори  $P$  і  $Q$  не залежать від  $s$  і  $\varphi$ .

**Теорема 2.** Для довільних  $s \in \mathbf{R}$  і  $\varphi \in \text{RO}_0$  звуження відображення (6) на підпростір  $P(H^{s, \varphi, (r)}(\Omega))$  є ізоморфізмом цього підпростору на  $Q(\mathbf{H}^{s-2q, \varphi, (r-2q)}(\Omega, \Gamma))$ .

Цей результат є теоремою про повний набір ізоморфізмів, породжених еліптичною крайовою задачею (1), (2) у просторах Хермандера—Ройтберга.

Дослідимо локальну регулярність узагальнених розв'язків еліптичної крайової задачі (1), (2) у цих просторах. Спочатку дамо означення такого розв'язку. Для цілого  $k \geq 0$  позначимо через  $H^{-\infty, (k)}(\Omega)$  об'єднання усіх просторів  $H^{s, \varphi, (k)}(\Omega)$ , де  $s \in \mathbf{R}$  і  $\varphi \in \text{RO}_0$ . Аналогічно позначимо через  $\mathbf{H}^{-\infty, (r-2q)}(\Omega, \Gamma)$  об'єднання усіх просторів  $\mathbf{H}^{l, \varphi, (r-2q)}(\Omega, \Gamma)$ , де  $l \in \mathbf{R}$  і  $\varphi \in \text{RO}_0$ . За теоремою 1, для довільного вектора  $(f, g) \in \mathbf{H}^{-\infty, (r-2q)}(\Omega, \Gamma)$  існує елемент  $u \in H^{-\infty, (r)}(\Omega)$  такий, що  $(A, B)u = (f, g)$ . Цей елемент називаємо узагальненим розв'язком (у сенсі Я.А. Ройтберга) крайової задачі (1), (2).

Нехай  $V$  — відкрита множина в  $\mathbf{R}^n$  така, що  $\Omega_0 := \Omega \cap V \neq \emptyset$ ; покладемо  $\Gamma_0 := \Gamma \cap V$ . Позначимо через  $H_{\text{loc}}^{s, \varphi, (r)}(\Omega_0, \Gamma_0)$  лінійний простір усіх елементів  $u \in H^{-\infty, (r)}(\Omega)$  таких, що  $\chi u \in H^{s, \varphi, (r)}(\Omega)$  для кожної функції  $\chi \in C^\infty(\bar{\Omega})$  із  $\text{supp} \chi \subset \Omega_0 \cup \Gamma_0$ . Аналогічно позначимо через  $\mathbf{H}_{\text{loc}}^{l, \varphi, (r-2q)}(\Omega_0, \Gamma_0)$  лінійний простір усіх векторів  $(f, g) \in \mathbf{H}^{-\infty, (r-2q)}(\Omega, \Gamma)$  таких, що  $\chi(f, g) \in \mathbf{H}^{l, \varphi, (r-2q)}(\Omega, \Gamma)$  для кожної вказаної функції  $\chi$ .

**Теорема 3.** Припустимо, що елемент  $u \in H^{-\infty, (r)}(\Omega)$  є узагальненим розв'язком еліптичної крайової задачі (1), (2), праві частини якої задовольняють умову  $(f, g) \in \mathbf{H}_{\text{loc}}^{s-2q, \varphi, (r-2q)}(\Omega_0, \Gamma_0)$  для деяких параметрів  $s \in \mathbf{R}$  і  $\varphi \in \text{RO}_0$ . Тоді  $u \in H_{\text{loc}}^{s, \varphi, (r)}(\Omega_0, \Gamma_0)$ .



У випадку, коли  $\varphi(\cdot) \equiv 1$ , теореми 1–3 встановлені Я.А. Ройтбергом [11] для регулярних еліптичних крайових задач та ним і Ю.В. Костарчуком [13–15] для нерегулярних еліптичних крайових задач. Їх доведення наведено також Я.А. Ройтбергом у [2, розд. 4, 7]. У вказаних роботах не була використана формальна спряжена крайова задача (3), (4) для опису області значень оператора (6); пізніше це було зроблено в [6, п. 3.4, 4.1]. У випадку, коли функція  $\varphi$  повільно змінна на нескінченності за Караматою, а еліптична крайова задача (1), (2) регулярна, ці теореми встановлені В.А. Михайлецем і О.О. Мурачем [12] (див. також [4, п. 4.2]).

**4. Обґрунтування результатів.** Нехай  $s \in \mathbf{R}$  і  $\varphi \in \mathbf{RO}_0$ . Теорему 1 виводимо з випадку  $\varphi(\cdot) \equiv 1$  за допомогою інтерполяції з функціональним параметром пар просторів Соболева–Ройтберга. А саме: виберемо число  $\varepsilon > 0$  таке, що виконується хоча б одна з нерівностей  $s - \varepsilon > r - 1/2$  і  $s + \varepsilon < r + 1/2$ . На підставі [2, теорема 4.1.3] маємо нетерів обмежені оператори  $(A, B): H^{s \mp \varepsilon, (r)}(\Omega) \rightarrow \mathbf{H}^{s \mp \varepsilon - 2q, (r-2q)}(\Omega, \Gamma)$ . Вони є продовженням за неперервністю відображення  $u \mapsto (Au, Bu)$ , де  $u \in C^\infty(\Omega)$ . Нехай  $\psi(t) := t^{1/2} \varphi(t^{1/(2\varepsilon)})$  при  $t \geq 1$  та  $\psi(t) := \varphi(1)$  при  $0 < t < 1$ . Функціональний параметр  $\psi$  інтерполяційний [4, теорема 1.9]. Застосувавши інтерполяцію з параметром  $\psi$  до цих операторів і скориставшись [4, теорема 1.7], отримаємо нетерів обмежений оператор

$$(A, B): [H^{s-\varepsilon, (r)}(\Omega), H^{s+\varepsilon, (r)}(\Omega)]_\psi \rightarrow [\mathbf{H}^{s-\varepsilon-2q, (r-2q)}(\Omega, \Gamma), \mathbf{H}^{s+\varepsilon-2q, (r-2q)}(\Omega, \Gamma)]_\psi.$$

Тут через  $[X_0, X_1]_\psi$  позначено гільбертів простір, який є результатом інтерполяції з параметром  $\psi$  пари гільбертових просторів  $X_0$  і  $X_1$  (див., наприклад, [4, п. 1.1.1]). Скориставшись узагальненням теореми 4.22 з [4] на випадок  $\varphi \in \mathbf{RO}_0$ , робимо висновок, що простори, у яких діє останній оператор, збігаються з точністю до еквівалентності норм з відповідними просторами, що фігурують у (6). Це узагальнення доводиться аналогічно випадку, розглянутому в щойно цитованій роботі. Отже, маємо обмежений нетерів оператор (6). Інші його властивості, вказані у теоремі 1, впливають на підставі [4, теорема 1.7] з відомих властивостей оператора  $(A, B)$  у просторах Соболева–Ройтберга.

Теорему 2 виводимо з теореми 1, згідно з якою відображення  $u \mapsto (Au, Bu)$  є біективним обмеженим оператором на парі підпросторів  $P(H^{s, \varphi, (r)}(\Omega))$  і  $Q(\mathbf{H}^{s-2q, \varphi, (r-2q)}(\Omega, \Gamma))$ . Тому він є ізоморфізмом за теоремою Банаха про обернений оператор. При цьому вказаний перед теоремою 2 розклад простору  $H^{s, \varphi, (r)}(\Omega)$  обґрунтовується подібно до доведення формули (4.90) з [4], а зазначений розклад простору  $\mathbf{H}^{s-2q, \varphi, (r-2q)}(\Omega, \Gamma)$  виводиться з леми Гохберга–Крейна [5, лема 2.4.4].

Теорему 3 спочатку доводимо у випадку, коли  $\Omega_0 = \Omega$  і  $\Gamma_0 = \Gamma$ . Припустимо, що  $u$  і  $(f, g)$  задовольняють її умову у цьому випадку. Оскільки  $(f, g) \in Q(\mathbf{H}^{s-2q, \varphi, (r-2q)}(\Omega, \Gamma))$ , то, за теоремою 2, існує розв'язок  $u' \in P(H^{s, \varphi, (r)}(\Omega))$  крайової задачі  $(A, B)u' = (f, g)$ . Тому  $u - u' \in N$ ; отже,  $u \in H^{s, \varphi, (r)}(\Omega)$ . У загальній ситуації теорема 3 виводиться з цього випадку за допомогою міркувань, подібних до доведення теореми 7.2.1 з [2].

*Автор висловлює вдячність О.О. Мурачу за керівництво роботою.*

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Лионс Ж.-Л., Мадженес Э. Неоднородные граничные задачи и их приложения. Москва: Мир, 1971. 372 с.
2. Roitberg Ya.A. Elliptic boundary value problems in the spaces of distributions. Dordrecht: Kluwer Acad. Publishers, 1996. x+414 p.

3. Хермандер Л. Линейные дифференциальные операторы с частными производными. Москва: Мир, 1965. 380 с.
4. Mikhailets V.A., Murach A.A. Hörmander spaces, interpolation, and elliptic problems. Berlin, Boston: De Gruyter, 2014. xii+297 p.
5. Agranovich M.S. Elliptic boundary problems. *Encycl. Math. Sci. Vol. 79. Partial differential equations, IX*. Berlin: Springer, 1997. P. 1–144.
6. Kozlov V.A., Maz'ya V.G., Rossmann J. Elliptic boundary value problems in domains with point singularities. Providence: Amer. Math. Soc., 1997. x+414 p.
7. Сенета Е. Правильно меняющиеся функции. Москва: Наука, 1985. 144 с.
8. Волевич Л.Р., Панеях Б.П. Некоторые пространства обобщенных функций и теоремы вложения. *Успехи мат. наук*. 1965. **20**, № 1. С. 3-74.
9. Михайлец В.А., Мурач А.А. Уточненные шкалы пространств и эллиптические краевые задачи. II. *Укр. мат. журн.* 2006. **58**, № 3. С. 352–370.
10. Михайлец В. А., Мурач А. А. Расширенная соболевская шкала и эллиптические операторы. *Укр. мат. журн.* 2013. **65**, № 3. С. 368–380.
11. Ройтберг Я.А. Эллиптические задачи с неоднородными граничными условиями и локальное повышение гладкости вплоть до границы обобщенных решений. *Докл. АН СССР*. 1964. **157**, № 4. С. 798–801.
12. Михайлец В.А., Мурач А.А. Эллиптическая краевая задача в двусторонней уточненной шкале пространств. *Укр. мат. журн.* 2008. **60**, № 4. С. 497–520.
13. Ройтберг Я.А. Теоремы о гомеоморфизмах и формула Грина для общих эллиптических граничных задач с граничными условиями, не являющимися нормальными. *Мат. сборник*. 1970. **83**, № 2. С. 181–213.
14. Костарчук Ю.В., Ройтберг Я.А. Теоремы про ізоморфізми для еліптичних граничних задач з граничними умовами, які не є нормальними. *Укр. мат. журн.* 1973. **25**, № 2. С. 271–277.
15. Костарчук Ю.В. Локальное повышение гладкости обобщенных решений эллиптических граничных задач с граничными условиями, не являющимися нормальными. *Укр. мат. журн.* 1973. **25**, № 4. С. 536–540.

Надійшло до редакції 24.10.2017

## REFERENCES

1. Lions, J.-L. & Magenes, E. (1972). Non-homogeneous boundary-value problems and applications. Vol. 1. New York, Heidelberg: Springer.
2. Roitberg, Ya. A. (1996). Elliptic boundary value problems in the spaces of distributions. Dordrecht: Kluwer Acad. Publishers.
3. Hörmander, L. (1963). Linear partial differential operators. Berlin: Springer.
4. Mikhailets, V. A. & Murach, A. A. (2014). Hörmander spaces, interpolation, and elliptic problems. Berlin, Boston: De Gruyter.
5. Agranovich, M. S. (1997). Elliptic boundary problems. *Encycl. Math. Sci. Vol. 79. Partial differential equations, IX*. Berlin: Springer.
6. Kozlov, V. A., Maz'ya, V. G. & Rossmann, J. (1997). Elliptic boundary value problems in domains with point singularities. Providence: Amer. Math. Soc.
7. Seneta, E. (1976). Regularly varying functions. Berlin: Springer.
8. Volevich, L. R. & Paneah, B. P. (1965). Certain spaces of generalized functions and embedding theorems. *Russ. Math. Surveys*, 20, No. 1, pp. 1-73.
9. Mikhailets, V. A. & Murach, A. A. (2006). Refined scales of spaces and elliptic boundary-value problems. II. *Ukr. Math. J.*, 58, No. 3, pp. 398-417.
10. Mikhailets, V. A. & Murach, A. A. (2013). Extended Sobolev scale and elliptic operators. *Ukr. Math. J.*, 65, No. 3, pp. 435-447.
11. Roitberg, Ja. A. (1964). Elliptic problems with non-homogeneous boundary conditions and local increase of smoothness of generalized solutions up to the boundary. *Soviet. Math. Dokl.*, 5, pp. 1034-1038.
12. Mikhailets, V. A. & Murach, A. A. (2008). An elliptic boundary-value problem in a two-sided refined scale of spaces. *Ukr. Math. J.*, 60, No. 4, pp. 574-597.
13. Roitberg, Ja. A. (1970). Homeomorphism theorems and Green's formula for general elliptic boundary value problems with boundary conditions that are not normal. *Sb. Math.*, 12, No. 2, pp. 177-212.

14. Kostarchuk, Ju. V. & Roitberg, Ja. A. (1973). Isomorphism theorems for elliptic boundary value problems with boundary conditions that are not normal. Ukr. Math. J., 25, No. 2, 222-226.
15. Kostarchuk, Ju. V. (1973). Local increase of the smoothness of generalized solutions to elliptic boundary value problems with boundary conditions that are not normal. Ukr. Mat. Zh., 25, No. 4, 536–540 (in Russian).

Received 24.10.2017

*Т.Н. Касиренко*

Институт математики НАН Украины, Киев  
E-mail: kasirenko@imath.kiev.ua

ОБЩИЕ ЭЛЛИПТИЧЕСКИЕ КРАЕВЫЕ ЗАДАЧИ  
В ПРОСТРАНСТВАХ ХЕРМАНДЕРА–РОЙТБЕРГА

Доказаны теоремы о характере разрешимости и регулярности решений общих эллиптических краевых задач в гильбертовых пространствах Хермандера, модифицированных по Ройтбергу. Для этих пространств показателями регулярности служат произвольное действительное число и достаточно общая весовая функция частотных переменных.

**Ключевые слова:** эллиптическая задача, пространство Хермандера,  $RO$ -меняющаяся функция, фредгольмов оператор, априорная оценка, регулярность решения.

*Т.М. Kasirenko*

Institute of Mathematics of the NAS of Ukraine, Kiev  
E-mail: kasirenko@imath.kiev.ua

GENERAL ELLIPTIC BOUNDARY-VALUE  
PROBLEMS IN HÖRMANDER–ROITBERG SPACES

We prove theorems on the character of solvability and regularity of solutions of general elliptic boundary-value problems in Hilbert Hörmander spaces modified by Roitberg. An arbitrary real number and a sufficiently general weight function of frequency variables serve as the indices of regularity for these spaces.

**Keywords:** elliptic problem, Hörmander space,  $RO$ -varying function, Fredholm operator, a priori estimate, regularity of a solution.

---

doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2018.02.012>

UDC 517.5

**V.Ya. Gutlyanskiĭ, O.V. Nesmelova, V.I. Ryazanov**

Institute of Applied Mathematics and Mechanics of the NAS of Ukraine, Slovyansk

E-mail: [vgutlyanskii@gmail.com](mailto:vgutlyanskii@gmail.com), [star-o@ukr.net](mailto:star-o@ukr.net), [vl.ryazanov1@gmail.com](mailto:vl.ryazanov1@gmail.com)

## Semilinear equations in the plane with measurable data

*Presented by Corresponding Member of the NAS of Ukraine V.Ya. Gutlyanskiĭ*

*We study semilinear partial differential equations in the plane, the linear part of which is written in a divergence form. The main result is given as a factorization theorem. This theorem states that every weak solution of such an equation can be represented as a composition of a weak solution of the corresponding isotropic equation in a canonical domain and a quasiconformal mapping agreed with a matrix-valued measurable coefficient appearing in the divergence part of the equation. The latter makes it possible, in particular, to remove the regularity restrictions on the boundary in the study of boundary-value problems for such semilinear equations.*

**Keywords:** *semilinear elliptic equations, quasiconformal mappings, Beltrami equation.*

The main goal of this paper is to point out one application of quasiconformal mappings to the study of some *nonlinear* partial differential equations in the plane.

Let  $\Omega$  be a domain in the complex plane  $\mathbb{C}$ . It is well known that the Beltrami equation

$$\omega_{\bar{z}} = \mu(z)\omega_z, \quad z \in \Omega, \quad (1)$$

where  $\omega_z = \frac{1}{2}(\omega_x - i\omega_y)$ ,  $\omega_{\bar{z}} = \frac{1}{2}(\omega_x + i\omega_y)$ ,  $z = x + iy$ , is turned out to be instrumental in the study of Riemann surfaces, Teichmüller spaces, Kleinian groups, meromorphic functions, low dimensional topology, holomorphic motion, complex dynamics, Clifford analysis, and control theory.

As known, a  $K$ -quasiconformal mapping  $\omega: \Omega \rightarrow \mathbb{C}$ ,  $K \geq 1$ , is just a homeomorphic  $W_{loc}^{1,2}(\Omega)$  solution to the Beltrami equation when the measurable coefficient  $\mu$  satisfies the strong ellipticity condition  $|\mu(z)| \leq (K-1)/(K+1)$  almost everywhere in  $\Omega$ . In particular, if  $\mu = 0$  in a domain  $\Omega \subset \mathbb{C}$ , then the Beltrami equation reduces to the Cauchy–Riemann equation and a solution  $\omega$  is analytic in  $\Omega$ , see, e.g., [1, 2], see also [3], and the references therein.

We will deal with *semilinear* partial differential equations

$$\operatorname{div}[A(z)\nabla u] = f(u), \quad (2)$$

© V.Ya. Gutlyanskiĭ, O.V. Nesmelova, V.I. Ryazanov, 2018

linear part of which contains the elliptic operator in the divergence form, where the matrix function  $A(z)$  is in the class  $M^{2 \times 2}(\Omega)$  of  $2 \times 2$  symmetric matrix functions with measurable entries  $a_{jk}(z)$ ,  $j, k = 1, 2$ , the determinant 1, and the uniform ellipticity condition

$$\frac{1}{K}|\xi|^2 \leq \langle A(z)\xi, \xi \rangle \leq K|\xi|^2 \quad \text{a.e. in } \Omega \quad (3)$$

for every  $\xi \in \mathbb{C}$ , where  $1 \leq K < \infty$ . For the case of smooth  $A(z)$ , see [4, 5].

We prove the following Factorization Theorem: Every weak solution  $u \in C \cap W_{loc}^{1,2}(\Omega)$  of the semilinear equation (2) with arbitrary continuous  $f(u)$  can be represented as  $u = T \circ \omega$ , where  $\omega: \Omega \rightarrow G \subseteq \mathbb{C}$  is a quasiconformal mapping agreed with the matrix function  $A$ , and  $T \in C \cap W_{loc}^{1,2}(G)$  is a weak solution of the semilinear Poisson equation

$$\Delta T = mf(T) \quad \text{in } G, \quad (4)$$

where  $m(w)$ ,  $w \in G$ , is the Jacobian of the inverse mapping  $\omega^{-1}(w)$ . In particular, we obtain here the semilinear Gauss–Bieberbach–Rademacher equation with the weight  $m(w)$  for the case  $f(u) = e^u$ .

**1. Some definitions and preliminary remarks.** Given  $A \in M^{2 \times 2}(\Omega)$ , let us first consider the second-order elliptic homogeneous equation

$$\operatorname{div}(A(z)\nabla u) = 0 \quad \text{a.e. in } \Omega. \quad (5)$$

A function  $u$  is called a weak solution to the equation if

$$\int_{\Omega} \langle A(z)\nabla u, \nabla \varphi \rangle = 0 \quad \forall \varphi \in C_0^\infty(\Omega). \quad (6)$$

This is meaningful at least for  $u \in W_{loc}^{1,1}(\Omega)$ , where  $W_{loc}^{1,p}(\Omega)$  stands for the well-known Sobolev space. Here, we will assume a little more regularity, namely that  $u \in C \cap W_{loc}^{1,2}(\Omega)$ .

Let  $A \in M^{2 \times 2}(\Omega)$  and  $u \in C \cap W_{loc}^{1,2}(\Omega)$  be a weak solution to (5). Then there exists  $v \in C \cap W_{loc}^{1,2}(\Omega)$  called the *stream function* of  $u$ , such that

$$\nabla v = H A \nabla u \quad \text{a.e. in } \Omega, \quad \text{where } H = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (7)$$

Setting  $\omega(z) = u(z) + iv(z)$  we see that  $\omega$  satisfies the Beltrami equation

$$\omega_{\bar{z}}(z) = \mu(z)\omega_z(z) \quad \text{a.e. in } \Omega, \quad (8)$$

where the complex dilatation  $\mu(z)$  is given by

$$\mu(z) = \frac{a_{22}(z) - a_{11}(z) - 2ia_{12}(z)}{\det(I + A(z))}, \quad (9)$$

see, e.g., Theorem 16.1.6 in [6]. The condition of ellipticity (3) now is written as

$$|\mu(z)| \leq \frac{K-1}{K+1} \quad \text{a.e. in } \Omega. \quad (10)$$

Thus, given any  $A \in M^{2 \times 2}(\Omega)$ , one produces by (9) the complex dilatation  $\mu(z)$  for which, in turn, by the Measurable Riemann mapping theorem, see, e.g., Theorem V.B.3 in [1] and Theorem V.1.3 in [2], the Beltrami equation (8) generates, as its solution, a quasiconformal homeomorphism  $\omega$ . We say that the matrix function  $A$  generates the corresponding quasiconformal mapping  $\omega$ , or that  $A$  and  $\omega$  are agreed.

Note also the useful fact that the quasiconformal mappings  $\omega$  admit a change of variables in integrals, because homeomorphisms of the class  $W_{loc}^{1,2}$  are absolute continuous with respect to the area measure, see, e.g., Theorem III.6.1, Lemmas III.2.1 and III.3.3 in [2].

We complete this section with the following very important result on the composition operators in Sobolev spaces, see, e.g., [7–9].

**Proposition 1.** *Let  $\omega : \Omega \rightarrow \mathbb{C}$  be a quasiconformal homeomorphism and let  $\varphi : G \rightarrow \mathbb{C}$  belong to the class  $W_{loc}^{1,2}(\Omega)$ . Then the composition function  $\varphi \circ \omega \in W_{loc}^{1,2}(G)$ .*

The study of the superposition operators on Sobolev spaces stems from the classical article [10], see also, e.g., [11–13] for the detailed history and bibliography.

**2. The basic identity.** It is well known that every positive definite quadratic form

$$ds^2 = a(x, y)dx^2 + 2b(x, y)dxdy + c(x, y)dy^2, \tag{11}$$

defined in a plane domain  $\Omega$ , can be reduced, by means of a suitable quasiconformal change of variables, to the canonical form

$$ds^2 = \Lambda(du^2 + dv^2), \quad \Lambda \neq 0 \text{ a.e. in } \Omega, \tag{12}$$

provided that  $ac - b^2 \geq \Delta_0 > 0$ ,  $a > 0$ , a.e. in  $\Omega$ , see, e.g., [14, pp. 10-12]. This key result can be extended to every linear divergent operator of the form  $\operatorname{div}[A(z)\nabla u(z)]$ ,  $z = x + iy$ , with an arbitrary matrix function  $A \in M^{2 \times 2}(\Omega)$ .

Namely, we have already seen by direct computation that if the function  $T$  and the entries of  $A$  are sufficiently smooth, then

$$\operatorname{div}[A(z)\nabla(T(\omega(z)))] = J_\omega(z)\Delta T(\omega(z)), \quad z \in \Omega, \tag{13}$$

see [4, 5]. Here,  $J_\omega(z)$  stands for the Jacobian of the mapping  $\omega(z)$ , i.e.,  $J_\omega(z) = \det D_\omega(z)$ , where  $D_\omega(z)$  is the Jacobian matrix of the mapping  $\omega$  at the point  $z \in \Omega$ . Equality (14) below can be viewed as a weak counterpart to equality (13).

**Proposition 2.** *Let  $\Omega$  be a domain in  $\mathbb{C}$ ,  $A \in M^{2 \times 2}(\Omega)$  and  $\omega : \Omega \rightarrow G$  be a quasiconformal mapping agreed with  $A$ . Then the equality*

$$\int_{\Omega} \langle A(z)\nabla(T(\omega(z))), \nabla\varphi(z) \rangle dm_z = \int_{\Omega} \langle D_\omega^{-1}(z)\nabla T(\omega(z)), \nabla\varphi(z) \rangle J_\omega(z) dm_z \tag{14}$$

holds for every  $T \in W_{loc}^{1,2}(G)$  and for all  $\varphi \in W_0^{1,2}(\Omega)$ .

**Proof.** Assuming that  $T \in W_{loc}^{1,2}(G)$  and that  $\omega : \Omega \rightarrow G$  is a quasiconformal mapping agreed with  $A(z)$ , we see, by Proposition 1, that  $u := T \circ \omega \in W_{loc}^{1,2}(\Omega)$ . Since

$$\nabla u(z) = D_\omega^t(z)\nabla T(\omega(z)), \tag{15}$$



where  $D_{\omega}^t(z)$  stands for the transpose matrix to  $D_{\omega}(z)$  and  $\omega$  satisfies the Beltrami equation (8), that can be written in the matrix form as

$$A(z)D_{\omega}^t(z) = D_{\omega}^{-1}(z)J_{\omega}(z), \quad (16)$$

we arrive successively at the required equality (14):

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} \langle A(z)\nabla(T(\omega(z))), \nabla\varphi(z) \rangle dm_z &= \int_{\Omega} \langle A(z)D_{\omega}^t(z)\nabla T(\omega(z)), \nabla\varphi(z) \rangle dm_z = \\ &= \int_{\Omega} \langle D_{\omega}^{-1}(z)\nabla T(\omega(z)), \nabla\varphi(z) \rangle J_{\omega}(z) dm_z. \end{aligned} \quad (17)$$

**3. The main result.** Let  $\Omega$  be a bounded domain in  $\mathbb{C}$  and let  $f: \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$  be a continuous function. In this section, we study a model semilinear equation

$$\operatorname{div}[A(z)\nabla u(z)] = f(u(z)), \quad z \in \Omega, \quad (18)$$

as well as its Laplace counterpart:

$$\Delta T(w) = J(w)f(T(w)), \quad w \in G = \omega(\Omega), \quad (19)$$

where  $\omega: \Omega \rightarrow G$  is a quasiconformal mapping agreed with  $A(z)$  and  $J(w)$  stands for the Jacobian of the inverse mapping  $\omega^{-1}: G \rightarrow \Omega$ .

We say that a function  $u \in C \cap W_{\text{loc}}^{1,2}(\Omega)$  is a *weak solution to Eq. (18)* if

$$\int_{\Omega} \langle A(z)\nabla u(z), \nabla\varphi(z) \rangle dm_z + \int_{\Omega} f(u(z))\varphi(z) dm_z = 0 \quad \forall \varphi \in C \cap W_0^{1,2}(\Omega). \quad (20)$$

We also say that a function  $T \in C \cap W_{\text{loc}}^{1,2}(G)$  is a *weak solution to Eq. (19)* if

$$\int_G \langle \nabla T(w), \nabla\psi(w) \rangle dm_w + \int_G J(w)f(T(w))\psi(w) dm_w = 0 \quad \forall \psi \in C \cap W_0^{1,2}(G). \quad (21)$$

Since  $J(w)$  is the Jacobian of the mapping  $\omega^{-1}(w)$  it is easy to verify, by performing the change of a variable by the formula  $w = \omega(z)$  that the second integral in (21) is well-defined. Here, we again made use of the fact from Proposition 1 that the composed mapping  $u(z) = T(\omega(z))$  is in  $C \cap W_{\text{loc}}^{1,2}(\Omega)$  if  $T \in C \cap W_{\text{loc}}^{1,2}(G)$  and  $\omega$  is quasiconformal.

**Theorem 1.** *Let  $\Omega$  be a domain in  $\mathbb{C}$ ,  $A \in M^{2 \times 2}(\Omega)$  and let  $f: \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$  be a continuous function. Then every weak solution  $u$  of the semilinear equation*

$$\operatorname{div}[A(z)\nabla u(z)] = f(u(z)), \quad z \in \Omega, \quad (22)$$

*can be represented as the composition*

$$u(z) = T(\omega(z)), \quad (23)$$

*where  $\omega: \Omega \rightarrow G$  is a quasiconformal mapping agreed with  $A$  and  $T$  is a weak solution to the equation*

$$\Delta T(w) = J(w)f(T(w)), \quad w \in G. \quad (24)$$

**Corollary 1.** *If  $f(u) \geq 0$ , then the function  $T$  in Theorem 1 is subharmonic.*

**Proof.** Let  $u$  be a weak solution of the semilinear equation (22) and  $T = u \circ \omega^{-1}$ . Then  $T \in C \cap W_{loc}^{1,2}(G)$  by Proposition 1, and we have that

$$\int_{\Omega} \langle A(z) \nabla(T(\omega(z))), \nabla \varphi(z) \rangle dm_z + \int_{\Omega} f(T(\omega(z))) \varphi(z) dm_z = 0 \quad (25)$$

for all  $\varphi \in C \cap W_0^{1,2}(\Omega)$ . Next, by Proposition 2,

$$\int_{\Omega} \langle A(z) \nabla(T(\omega(z))), \nabla \varphi(z) \rangle dm_z = \int_{\Omega} \langle D_{\omega}^{-1}(z) \nabla T(\omega(z)), \nabla \varphi(z) \rangle J_{\omega}(z) dm_z, \quad (26)$$

and, therefore,

$$\int_{\Omega} \langle J_{\omega}(z) D_{\omega}^{-1}(z) \nabla T(\omega(z)), \nabla \varphi(z) \rangle dm_z + \int_{\Omega} f(T(\omega(z))) \varphi(z) dm_z = 0 \quad (27)$$

for all  $\varphi \in C \cap W_0^{1,2}(\Omega)$ .

Given an arbitrary function  $\psi(w) \in C \cap W_0^{1,2}(G)$ , we can set  $\varphi(z) = \psi(\omega(z))$  in (25) and (26), because such  $\varphi \in C \cap W_0^{1,2}(\Omega)$  again by Proposition 1. Performing the change of a variable in (27) by the formula  $z = \omega^{-1}(w)$ , we obtain

$$\begin{aligned} \int_G \langle J_{\omega}(\omega^{-1}(w)) D_{\omega}^{-1}(\omega^{-1}(w)) \nabla T(w), D_{\omega}^t(\omega^{-1}(w)) \nabla \psi(w) \rangle J(w) dm_w + \\ + \int_G J(w) f(T(w)) \psi(w) dm_w = 0. \end{aligned}$$

Since, by elementary algebraic arguments,

$$\begin{aligned} \langle J_{\omega}(\omega^{-1}(w)) D_{\omega}^{-1}(\omega^{-1}(w)) \nabla T(w), D_{\omega}^t(\omega^{-1}(w)) \nabla \psi(w) \rangle = \\ = J_{\omega}(\omega^{-1}(w)) \langle \nabla T(w), \nabla \psi(w) \rangle, \end{aligned}$$

and

$$J_{\omega}(\omega^{-1}(w)) = 1 / J(w),$$

we see that the identity

$$\int_G \langle \nabla T(w), \nabla \psi(w) \rangle dm_w + \int_G J(w) f(T(w)) \psi(w) dm_w = 0 \quad (28)$$

holds for all  $\psi(w) \in C \cap W_0^{1,2}(G)$ . Thus,  $T$  is a weak solution to Eq. (24).

*Remark 1.* Inversely, since the arguments given above are invertible, we see that if  $T$  is a weak solution to Eq. (24), then the function  $u(z) = T(\omega(z))$  is a weak solution to Eq. (22). Note also that, among the quasiconformal mappings  $\omega: \Omega \rightarrow G$ , there is a variety of the so-called volume-preserving maps, for which  $J(z) \equiv 1$ ,  $z \in \Omega$ . If  $A$  generates such  $\omega$ , then  $T$  is a weak solution of

the quasilinear Poisson equation

$$\Delta T = f(T) \text{ in } G. \quad (29)$$

**4. The final remarks.** By the Measurable Riemann mapping theorem, see, e.g., Theorem V.B.3 in [1] and Theorem V.1.3 in [2], given  $\mu(z)$ ,  $z \in \Omega$ , agreed with the matrix function  $A \in M^{2 \times 2}(\Omega)$ , there exists a quasiconformal mapping  $\omega: \Omega \rightarrow G$  with the complex dilatation  $\mu$ . Here, if  $\Omega$  is finitely connected, then  $G$  can be chosen as a circular domain whose boundary consists of circles or points, see, e.g., Theorem V.6.2 in [15]. If  $\Omega$  is simply connected with a non-degenerate boundary, then we may assume that  $G$  is the unit disk  $\mathbb{D}$  in  $\mathbb{C}$ . The latter makes it possible to remove the restrictions on the regularity of the boundary in the study of boundary-value problems for Eq. (24).

The corresponding factorization theorems can be established for other similar semilinear equations in the anisotropic case such as the nonlinear heat equation like

$$u_t - \operatorname{div} [A(z)\nabla u(z)] = f(u) \quad (30)$$

(the same equation describes the Brownian motion, diffusion models of the population dynamics, and many other phenomena), the nonlinear Schrödinger equation, and the nonlinear wave equation

$$u_{tt} - \operatorname{div} [A(z)\nabla u(z)] = f(u). \quad (31)$$

Namely, one can show that every weak solution in a suitable sense for semilinear equations of such type can be factorized as the composition of a weak solution to the corresponding isotropic equation and a quasiconformal mapping agreed with the matrix function  $A(z)$  as above.

#### REFERENCES

1. Ahlfors, L. V. (1966). Lectures on quasiconformal mappings. Princeton, N.J.: Van Nostrand. Reprinted by Wadsworth Ink. Belmont, 1987.
2. Lehto, O. & Virtanen, K. I. (1973). Quasiconformal mappings in the plane. 2nd ed. Berlin, Heidelberg, New York: Springer.
3. Gutlyanskii, V., Ryazanov, V., Srebro, U. & Yakubov, E. (2012). The Beltrami Equation: A Geometric Approach. Developments in Mathematics. Vol. 26. New York: Springer.
4. Gutlyanskii, V., Nesselova, O. & Ryazanov, V. (2016). On a model semilinear elliptic equation in the plane. Ukr. Mat. Visn., 13, No. 1, pp. 91-105; J. Math. Sci., 2017, 220, No. 5, pp. 603-614.
5. Gutlyanskii, V. Ya., Nesselova, O. V. & Ryazanov, V. I. (2017). Semilinear equations in a plane and quasiconformal mappings. Dopov. Nac. akad. nauk Ukr., No. 1, pp. 10-16. doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2017.01.010>
6. Astala, K., Iwaniec, T. & Martin, G. (2009). Elliptic partial differential equations and quasiconformal mappings in the plane. Princeton Mathematical Series. Vol. 48. Princeton, N.J.: Princeton Univ. Press.
7. Gol'dshtein, V. & Ukhlov, A. (2010). About homeomorphisms that induce composition operators on Sobolev spaces. Complex Var. Elliptic Equ., 55, No. 8-10, pp. 833-845.
8. Ukhlov, A. (1993). Mappings that generate embeddings of Sobolev spaces. Sibirsk. Mat. Zh., 34, No. 1, pp. 185-192 (in Russian); Siberian Math. J., 34, No.1, pp. 165-171.
9. Vodopyanov, S. K. & Ukhlov, A. (1998). Sobolev spaces and  $(P, Q)$ -quasiconformal mappings of Carnot groups. Sib. Mat. Zh., 39, No. 4, pp. 665-682 (in Russian); Math. J., 39, No. 4, pp. 665-682.
10. Sobolev, S. L. (1941). On some transformation groups of an n-dimensional space. Dokl. AN SSSR, 32, No. 6, pp. 380-382 (in Russian).

11. Gol'dshtein, V., Gurov, L. & Romanov, A. (1995). Homeomorphisms that induce monomorphisms of Sobolev spaces. *Israel J. Math.*, 91, No. 1-3, pp. 31-60.
12. Vodop'yanov, S. K. (2012). On the regularity of mappings inverse to the Sobolev mapping. *Mat. Sb.*, 203, No. 10, pp. 3-32 (in Russian); *Sb. Math.*, 203, No. 9-10, pp. 1383-1410.
13. Vodop'yanov, S. K. & Evseev, N. A. (2014). Isomorphisms of Sobolev spaces on Carnot groups and quasi-isometric mappings. *Sibirsk. Mat. Zh.*, 55, No. 5, pp. 1001-1039 (in Russian); *Math. J.*, 55, No. 5, pp. 817-848.
14. Bojarski, B., Gutlyanskiĭ, V., Martio, O. & Ryazanov, V. (2013). Infinitesimal geometry of quasiconformal and bi-lipschitz mappings in the plane. *EMS Tracts in Mathematics*. Vol. 19. Zurich: European Mathematical Society.
15. Goluzin, G.M. (1969). *Geometric Theory of functions of a complex variable*. Providence, Rhode Island: Amer. Math. Soc.

Received 20.10.2017

*В.Я. Гутлянский, О.В. Несмелова, В.И. Рязанов*

Институт прикладной математики и механики НАН Украины, Славянск  
E-mail: vgutlyanskiĭ@gmail.com, star-o@ukr.net, vl.ryazanov1@gmail.com

#### ПОЛУЛИНЕЙНЫЕ УРАВНЕНИЯ НА ПЛОСКОСТИ С ИЗМЕРИМЫМИ ДАННЫМИ

Изучены полулинейные дифференциальные уравнения в частных производных на плоскости, линейная часть которых представлена в дивергентной форме. Основной результат сформулирован в виде теоремы факторизации. Эта теорема утверждает, что любое слабое решение такого уравнения представимо в виде композиции слабого решения соответствующего изотропного уравнения в канонической области и квазиконформного отображения, согласованного с матричнозначным измеримым коэффициентом, входящим в дивергентную часть исходного уравнения. Свобода в выборе канонической области позволяет, в частности, снять некоторые ограничения на регулярность границы при исследовании краевых задач для таких полулинейных уравнений.

**Ключевые слова:** полулинейные эллиптические уравнения, квазиконформные отображения, уравнение Бельтрами.

*В.Я. Гутлянский, О.В. Несмелова, В.И. Рязанов*

Інститут прикладної математики і механіки НАН України, Слов'янськ  
E-mail: vgutlyanskiĭ@gmail.com, star-o@ukr.net, vl.ryazanov1@gmail.com

#### НАПІВЛІНІЙНІ РІВНЯННЯ НА ПЛОЩИНІ З ВІМІРНИМИ ДАНИМИ

Вивчено напівлінійні диференціальні рівняння в частинних похідних на площині, лінійна частина яких подана в дивергентній формі. Основний результат сформульований у вигляді теореми факторизації. Ця теорема стверджує, що будь-який слабкий розв'язок такого рівняння можна подати у вигляді композиції слабого розв'язку відповідного ізотропного рівняння в канонічній області і квазіконформного відображення, узгодженого з матричнозначним вимірюваним коефіцієнтом, який входить до дивергентної частини вихідного рівняння. Свобода у виборі канонічної області дозволяє, зокрема, зняти деякі обмеження на регулярність границі при дослідженні крайових задач для таких напівлінійних рівнянь.

**Ключові слова:** напівлінійні еліптичні рівняння, квазіконформні відображення, рівняння Бельтрамі.

doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2018.02.019>

УДК 519.6, 550.8

**Н.Л. Миронцов**

Институт телекоммуникаций и глобального информационного пространства НАН Украины, Киев  
E-mail: myrontsov@ukr.net

## **Особенности численного решения обратной задачи индукционного каротажа в контрастном скважинном разрезе**

*Представлено членом-корреспондентом НАН Украины А.Н. Трофимчуком*

*Рассмотрены особенности численного решения обратной неустойчивой задачи геофизического исследования скважин на нефть и газ, а именно задачи индукционного каротажа для контрастных разрезов. Показано, что для этих разрезов влияние скважины на определение геоэлектрических параметров разреза является неустрашимым фактором, который делает невозможным реализацию алгоритма точного решения обратной задачи с использованием традиционных поправок “за скин-эффект” и “за скважину”*

**Ключевые слова:** обратная задача, электрометрия скважин, индукционный каротаж

Пока бурение скважин будет единственным средством извлечения углеводородов из недр Земли, геофизическое исследование скважин (ГИС), и в первую очередь электрометрия, будет не только основным методом определения места расположения углеводородов, но и методом определения их количества в каждом пласте-коллекторе [1, 2], что особенно актуально в настоящее время [3].

Фактически задача выделения продуктивных пластов-коллекторов и определения их геоэлектрических параметров (так называемая обратная задача электрометрии) некорректно поставлена по Адамару и нахождение ее устойчивого решения следует относить не к наукам о Земле, а к задачам численного решения уравнений математической физики.

Такие задачи, как и многие задачи геофизики [4], требуют численного решения сложной, неустойчивой по Адамару, математической обратной задачи.

Решение обратной задачи электрометрии как правило есть процесс итерационный [5], на каждом шаге которого решается прямая задача с помощью того или иного численного метода [6, 7].

Используя методы прямого моделирования общий алгоритм численного решения можно существенно упрощать, применяя физически обоснованные упрощения [8]. При этом окончательный результат необходимо представлять в виде, привычном для Заказчиков геофизических услуг [9].

© Н.Л. Миронцов, 2018

ISSN 1025-6415. Допов. Нац. акад. наук Укр. 2018. № 2

19

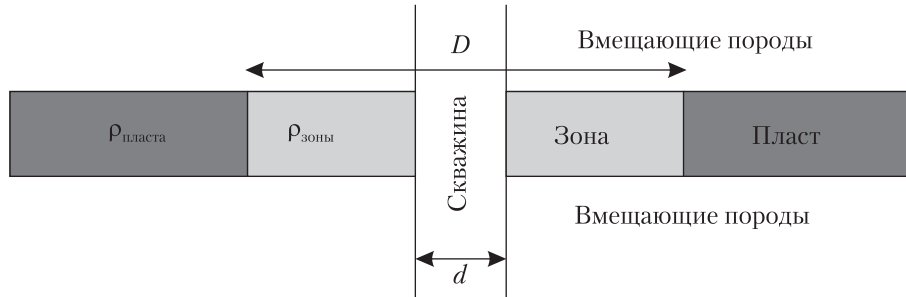


Рис. 1. Модель пласта-коллектора

Следует отметить, что в некоторых случаях возможность быстрого нахождения устойчивого решения таких задач достигается использованием аппаратуры, пространственное разрешение которой позволяет еще на этапе измерения выделять интересующие исследователя продуктивные пласты [10, 11].

Однако теоретическая разработка и практическое внедрение в производство новой аппаратуры – процесс длительный, не всегда зависящий от исследователя. Поэтому при решении конкретной задачи не всегда используется та аппаратура, которая изначально обеспечивает максимальную точность определения геоэлектрических параметров исследуемых пластов в ходе решения обратной задачи [12, 13], а та, которая была доступна исполнителю во время проведения каротажных работ.

Ограничение парка возможной аппаратуры электрметрии является известной и серьезной проблемой исследования Днепровско-Донецкой Впадины (ДДВ) [13].

В ходе выполнения данной работы был использован реальный скважинный материал, полученный аппаратурой четырехзондового индукционного низкочастотного каротажа (ИК) [2, 14] в условиях ДДВ. Этот материал получен в скважинах, заполненных сильнопроводящим буровым раствором удельного электрического сопротивления (УЭС)  $\rho_{\text{скв}} < 1 \text{ Ом} \cdot \text{м}$ , для которого значение параметра контрастности продуктивных пластов, в условиях ДДВ

$$K_{\rho} = \frac{\rho_{\text{породы}}}{\rho_{\text{скв}}} > 20.$$

Такие разрезы являются основным объектом современного исследования в условиях ДДВ, но именно для них (для указанных значений  $K_{\rho}$ ) применение многозондовой аппаратуры ИК сопряжено со сложностями, анализу которых посвящена данная работа.

Заметим, что основной задачей электрметрии в случае использования четырехзондового комплекса будет определение таких параметров пластов-коллекторов, как УЭС незагрязненной буровым раствором части пласта  $\rho_{\text{пласта}}$  (УЭС пласта), УЭС зоны проникновения  $\rho_{\text{зоны}}$  (УЭС зоны), диаметр зоны  $D$  (рис. 1).

На рис. 2 представлен пример каротажных диаграмм типичного контрастного разреза в условиях ДДВ (столбцы: 1 – глубина; 2 – значения измеренной активной составляющей электрической проводимости; 3 – значения УЭС пласта и УЭС зоны, определенные в ходе решения обратной задачи; 4 – данные двухзондового бокового каротажа; 5 – кавернометрия). В обозначении зондов I0.5; I0.85; I1.26; I2.05 цифрами указана длина каждого из них в метрах.

Решение обратной задачи для контрастного разреза очень показательна с точки зрения оценки искажающего влияния скважины и взаимодействия токов в среде.



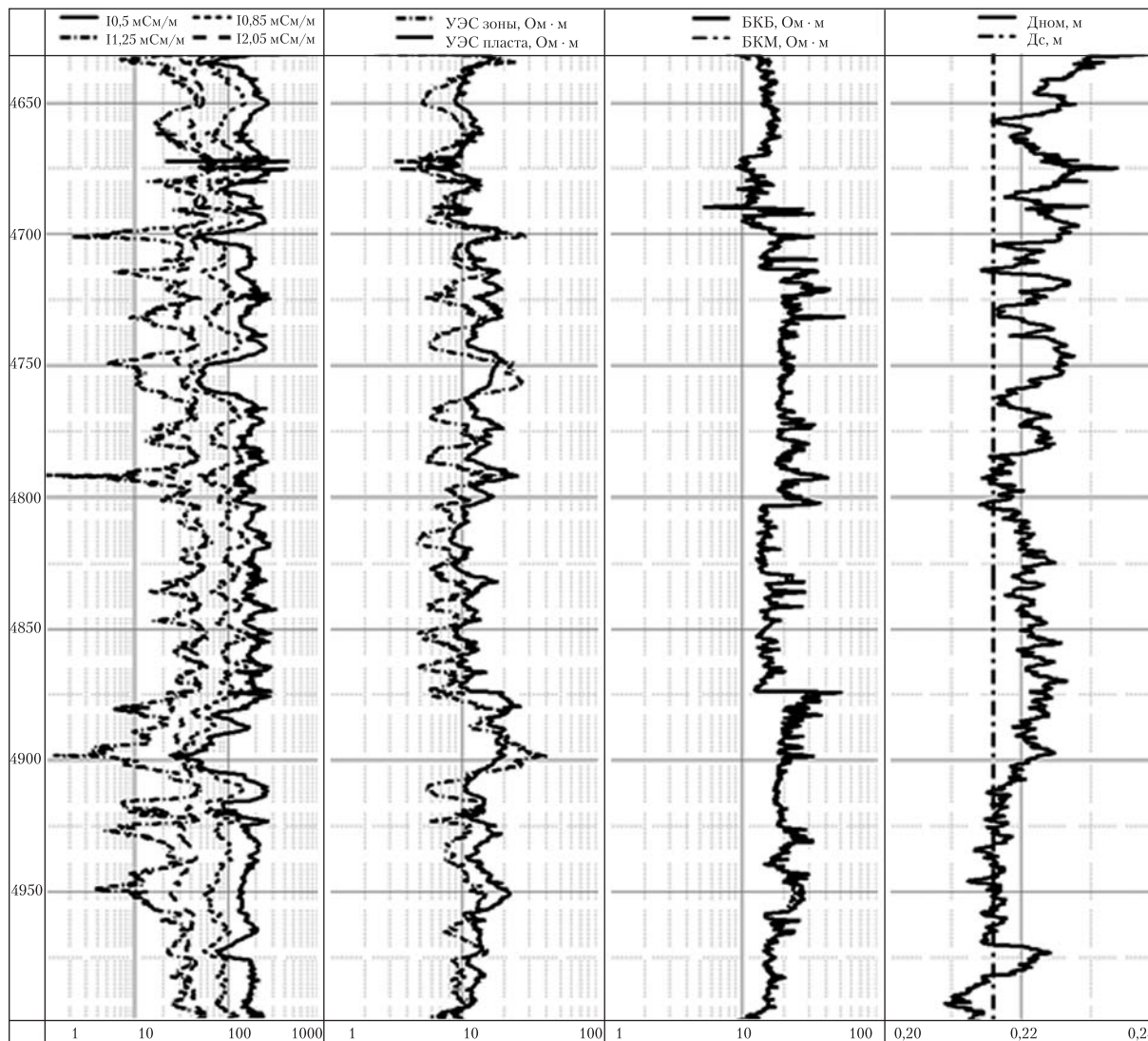


Рис. 2. Каротажные диаграммы в контрастном скважинном разрезе

Оказывается, что в отличие от низкоконтрастных, для этого типа разрезов влияние “вмещающих” на данные каротажа пренебрежимо мало по сравнению с влиянием скважины и влиянием взаимодействия токов в среде.

Проанализируем в первую очередь влияние взаимодействия токов в среде, которое принято учитывать, вводя поправку “за скин-эффект” [1].

Такая поправка вводится с помощью известной зависимости сигнала от бесконечной однородной среды заданной удельной электрической проводимости (УЭП).

Для двухкатушечного зонда (расстояние между точечными катушками  $L$ ) такая зависимость между наводимой ЭДС и УЭП  $\sigma$  может быть получена аналитически [15]:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 e^{-p} [(1 + p) \sin p - p \cos p],$$

где  $p = L\sqrt{\frac{\sigma\mu\omega}{2}}$ ;  $\epsilon_0 = i\frac{\omega\mu M}{2\pi L^3}$ ;  $\omega$  — рабочая частота зонда;  $M$  — момент приемного контура;  $\mu$  — магнитная проницаемость.

Именно пересчет с помощью такой зависимости называют поправкой “за скин-эффект”.

Как показывает прямой расчет, для указанных параметров разреза такая поправка оказывается незначительной.

После введения поправки “за скин-эффект” считается, что токи в среде не взаимодействуют, и мы вправе решать линейную задачу ИК в приближении Долля [1], в котором суммарный сигнал зонда есть сумма сигналов от разноудаленных участков среды [15]. Такое линейное приближение и введение понятия геометрического фактора позволяет нам записать суммарный сигнал:

$$\sigma = \sigma_{\text{скв}}g_{\text{скв}} + \sigma_{\text{зоны}}g_{\text{зоны}} + \sigma_{\text{пласта}}g_{\text{пласта}}, \quad (1)$$

где УЭП скважины  $\sigma_{\text{скв}} = 1000/\rho_{\text{скв}}$  (проводимость принято выражать в мСм/м); УЭП зоны  $\sigma_{\text{зоны}} = 1000/\rho_{\text{зоны}}$ ; УЭП пласта  $\sigma_{\text{пласта}} = 1000/\rho_{\text{пласта}}$ ;  $g_{\text{скв}}$ ,  $g_{\text{зоны}}$ ,  $g_{\text{пласта}}$  — геометрические факторы скважины, зоны и пласта соответственно.

При этом значения геометрических факторов (для бесконечного пласта) удовлетворяют условию:

$$g_{\text{скв}} + g_{\text{зоны}} + g_{\text{пласта}} = 1. \quad (2)$$

Следуя (1) и (2), можем легко вычислить сигнал только от исследуемой части (пласт и зона):

$$\sigma_{\text{породы}} = \frac{\sigma - \sigma_{\text{скв}}g_{\text{скв}}}{1 - g_{\text{скв}}}. \quad (3)$$

Такой пересчет и называют введением поправки “за скважину”. Для ее введения необходимо знать диаметр скважины (данные кавернометрии, см. рис.2) и УЭП скважины.

В нашем случае  $\sigma_{\text{скв}} = 1000/0,43 = 2325,6$  мСм/м, а значения геометрического фактора зондов I0.5, I0.86, I1.25, I2.05 соответственно равны 0,031; 0,0036; 0,0012; 0,00063.

Это означает, что произведение  $\sigma_{\text{скв}}g_{\text{скв}}$  в (3) для этого значения УЭС скважины оказывается большим или сопоставимым с величиной, измеряемой УЭП  $\sigma$ . В свою очередь это означает, что неустранимая погрешность сопоставима по уровню с полезным сигналом.

Влияет ли величина такой погрешности на возможность нахождения точного устойчивого решения?

Если проанализировать изменение  $\sigma_{\text{скв}}g_{\text{скв}}$  вдоль реального скважинного интервала (см. рис., столбец 5 — данные кавернометрии), то оказывается, что изменение реального диаметра скважины вносит слишком большую и принципиально неустранимую погрешность, а сама задача оказывается неустойчивой (малое изменение диаметра скважины приводит к большому изменению измеряемого сигнала).

На практике это, в частности, приводит к ситуации, когда значения УЭС после введения поправок “за скин-эффект”, “за скважину” и “за вмещающие” даже качественно неверно описывают разрез: на плотных пластах без проникновения показания зондов различной

длины не совпадают, а результатом решения в каждой точке становятся значения  $\rho_{\text{пласта}}$  и  $\rho_{\text{зоны}}$ , которые не одинаковы (см. рис., столбец 3).

В то же время приведенный на рис. 1 интервал скважинного разреза не содержит пластов-коллекторов. Это значит, что на всем этом интервале должно выполняться условие:  $\rho_{\text{пласта}} = \rho_{\text{зоны}}$ . При этом оказывается, что чем больше каверна, тем большее расхождение наблюдается у определенных  $\rho_{\text{пласта}}$  и  $\rho_{\text{зоны}}$ .

Аналогичный анализ был выполнен для 17 скважин ДДв, заполненных сильно проводящим буровым раствором с УЭС менее 0,5 Ом·м.

На основании полученных и приведенных результатов можно заключить, что при наличии существенных каверн и при значении УЭС скважины  $\rho_{\text{скв}} < 1$  Ом·м, для которого значение параметра контрастности будет  $K_p > 20$  (соответствует условиям ДДВ), использование при решении обратной задачи поправки “за скважину” не позволяет найти точное решение.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Anderson B.I. Modeling and inversion methods for the interpretation of resistivity logging tool response. Delft: Delft Univ. Press, 2001. 377 с.
2. Миронцов Н.Л. Численное моделирование электрометрии скважин. Киев: Наук. думка, 2012. 224 с.
3. Довгий С.О., Євдошук М.І., Коржнєв М.М., Куліш Є.О., Курило М.М., Малахов І.М., Трофимчук О.М., Яковлев Є.О. Енергетично-ресурсна складова розвитку України. Київ: Ніка-Центр, 2010. 263 с.
4. Страхов В.Н. О решении некорректных задач магнито- и гравиметрии, представляемых интегральным уравнением типа свертки. *Физика Земли*. 1967. № 4. С. 36–54.
5. Колосов А.Л. Прямые, смешанные и обратные задачи электрометрии скважин. Київ: Наук. думка, 1985. 196 с.
6. Самарский А.А. Введение в теорию разностных схем. Москва: Наука, 1971. 552 с.
7. Миронцов М.Л. Метод розв'язання прямої та зворотної задачі електричного каротажа. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2007. № 2. С. 128–131.
8. Гомилко А.М., Савицкий О.А., Трофимчук А.Н. Методы суперпозиции, собственных функций и ортогональных многочленов в граничных задачах теории упругости и акустики. Киев: Наук. думка, 2016. 433 с.
9. Технологія дослідження нафтогазових скважин на основі ВІКІЗ. Методическе керівництво: Епов М.І., Антонов Ю.Н. (ред.). Новосибірськ: НІЦ ОІГГМ СО РАН, Изд-во СО РАН, 2000. 270 с.
10. Миронцов Н.Л. Новый принцип многозондового электрического каротажа. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2010. № 6. С. 103–106.
11. Миронцов Н.Л. О методе импульсного индукционного каротажа. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2010. № 7. С. 110–112.
12. Миронцов Н.Л. Аппаратурно-методический комплекс для исследования коллекторов аномально низкого сопротивления. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2012. № 1. С. 117–122.
13. Миронцов Н.Л. Эффективный метод исследования сложнопостроенных анизотропных пластов-коллекторов в терригенных разрезах. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2012. № 5. С. 119–125.
14. Myrontsov N. Method for improving the spatial resolution of resistivity logging. *Геофиз. журнал*. 2010. № 4. С. 119–121.
15. Кауфман А.А. Теория индукционного каротажа. Москва: Наука, 1965. 236 с.

Поступило в редакцию 19.09.2017

#### REFERENCES

1. Anderson, B. I. (2001). Modeling and inversion methods for the interpretation of resistivity logging tool response. Delft: Delft Univ. Press.
2. Myrontsov, M. L. (2012). Numerical modeling of electrometry in wells. Kiev: Naukova Dumka (in Russian).

3. Dovgiy, S. O., Yevdoschuk, M. I., Korjnev, M. M., Kulish, Ye. O., Kurilo, M. M., Malakhov, I. M., Trofimchuk, O. M. & Yakovlev, Ye. O. (2010). Energy resource component of Ukraine's development. Kiev: Nika-Center (in Ukrainian).
4. Strakhov, V. N. (1967). On the solution of ill-posed problems of magneto- and gravimetry, represented by an integral equation of convolution type. Physics of the Earth. No. 4, pp. 36-54 (in Russian).
5. Kolosov, A. L. (1985). Direct, mixed and inverse problems of well electrometry. Kiev: Naukova Dumka (in Russian).
6. Samarskiy, A. A. (1971). Introduction to the theory of difference schemes. Moscow: Nauka (in Russian).
7. Myrontsov, M. L. (2007). Method of solving the direct and inverse problem of electric logging. Dopov. Nac. akad. nauk. Ukr. No. 2, pp. 128-131 (in Ukrainian).
8. Gomilko, A. M., Savitsky, O. A. & Trofimchuk, A. N. (2016). Methods of superposition, eigenfunctions and orthogonal polynomials in boundary value problems in the theory of elasticity and acoustics. Kiev: Naukova Dumka (in Russian).
9. Eпов, M. I. & Antonov, Yu. N. (Eds.). (2000). Technology of exploration of oil and gas wells based on VIKIZ. Methodical direction. Novosibirsk: Publishing House of SB RAS (in Russian).
10. Myrontsov, M. L. (2010). A new principle of multiprobe electric logging. Dopov. Nac. akad. nauk. Ukr., No. 6, pp. 103-106 (in Russian).
11. Myrontsov, N. L. (2010). On the method of electromagnetic-pulse logging. Dopov. Nac. akad. nauk. Ukr., No. 7, pp. 110-112 (in Russian).
12. Myrontsov, N. L. (2012). Hardware-methodical complex for the investigation of collectors with abnormally low resistance. Dopov. Nac. akad. nauk. Ukr., No. 1, pp. 117-122 (in Russian).
13. Myrontsov, N. L. (2012). Efficient investigation method for complex structures and anisotropic formations in clastic deposits. Dopov. Nac. akad. nauk. Ukr., No. 5, pp. 119-125 (in Russian).
14. Myrontsov, N. L. (2007). A quick method of solving the inverse problem of induction logging. Geophys. J., No. 5, pp. 128-131 (in Ukrainian).
15. Kaufman, A. A. (1965). Theory of induction logging. Moscow: Nauka (in Russian).

Received 19.09.2017

М.Л. Миронцов

Інститут телекомунікацій і глобального інформаційного простору НАН України, Київ  
E-mail: myrontsov@ukr.net

#### ОСОБЛИВОСТІ ЧИСЛОВОГО РОЗВ'ЯЗАННЯ ОБЕРНЕНОЇ ЗАДАЧІ ІНДУКЦІЙНОГО КАРОТАЖУ В КОНТРАСТНОМУ СВЕРДЛОВИННОМУ РОЗРІЗІ

Розглянуто особливості числового розв'язання оберненої нестійкої задачі геофізичного дослідження свердловин на нафту і газ, а саме задачу індукційного каротажу, для контрастних свердловинних розрізів. Показано, що для таких розрізів вплив свердловини на визначення геоелектричних параметрів розрізу є неусувним фактором, який робить неможливим реалізацію алгоритму точного розв'язання оберненої задачі з використанням традиційних поправок "за скін-ефект" та "за свердловину".

**Ключові слова:** обернена задача, електрометрія свердловин, індукційний каротаж.

М.Л. Myrontsov

Institute of Telecommunications and Global Information Space of the NAS of Ukraine, Kiev  
E-mail: myrontsov@ukr.net

#### FEATURES OF A NUMERICAL SOLUTION OF THE INVERSE PROBLEM OF INDUCTION LOGGING IN THE CONTRAST WELLS

The features of a numerical solution of the inverse unstable problem for the electrometry of oil and gas in contrast wells are considered. It is shown that, for these wells, the influence of the borehole on the determination of the geoelectric parameters of a section is an unavoidable factor that makes it impossible to implement the exact solution algorithm for the inverse problem, by using traditional corrections "for the skin-effect" and "for the borehole".

**Keywords:** inverse problem, electrometry in wells, induction logging.

doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2018.02.025>

УДК 539.3

**А.М. Багно**

Институт механики им. С.П. Тимошенко НАН Украины, Киев

E-mail: alexbag2016@gmail.com

## **О квазилэмбовских модах в системе упругое полупространство — слой идеальной сжимаемой жидкости**

*Представлено академиком НАН Украины А.Н. Гузем*

*На основании трехмерных линейных уравнений классической теории упругости для твердого тела и линеаризованных уравнений Эйлера для жидкой среды исследовано распространение квазилэмбовских волн в системе: слой идеальной сжимаемой жидкости — упругое полупространство. Построены дисперсионные кривые для нормальных волн в широком диапазоне частот. Проанализировано влияние толщины жидкого слоя на дисперсию фазовых скоростей квазилэмбовских мод в гидроупругом волноводе. Предложен критерий существования квазилэмбовских мод в гидроупругих волноводах. Числовые результаты приведены в виде графиков и дан их анализ.*

**Ключевые слова:** дисперсия волн, фазовая скорость, упругое полупространство, слой идеальной сжимаемой жидкости, квазилэмбовские моды.

Задача о распространении нормальных волн в упругом полупространстве, взаимодействующем с жидким слоем, принадлежит к классическим задачам механики. Ей посвящена обширная библиография. Вместе с тем имеются еще вопросы, изученные недостаточно полно и до настоящего времени остающиеся актуальными. Обзор работ и анализ результатов, полученных в рамках классической теории упругости и модели идеальной сжимаемой жидкости [1, 2], для более сложной трехкомпонентной упруго-жидкостной слоисто-неоднородной структуры [3, 4], а также с привлечением более общих моделей твердых и жидких сред, приведены в [1–6]. В частности, в работах [3, 4] импедансным методом выполнен расчет поля точечного источника и характеристик нормальных волн на основе матричных уравнений Риккати для слоисто-неоднородной среды. В публикациях [5, 6] приведены результаты, полученные с применением линеаризованной теории, учитывающей начальные напряжения в упругом теле и вязкость жидкости. Значительное практическое использование акустических волн ставит задачу изучения дисперсионных свойств квазилэмбовских мод в гидроупругом волноводе, состоящем из упругого полупространства и слоя идеальной сжимаемой жидкости, в широком диапазоне частот, охватывающем как длинноволновую, так и коротковолновую части спектра для толщин жидкого слоя соизмеримых с длиной волны. В на-

© А.М. Багно, 2018

ISSN 1025-6415. Допов. Нац. акад. наук Укр. 2018. № 2

25



стоящей работе для анализа дисперсионных характеристик нормальных волн в системе жидкий слой — упругое полупространство в широком интервале частот используются трехмерные линеаризованные уравнения Эйлера для жидкости и линейные уравнения классической теории упругости для твердого тела. При этом предполагается, что жидкость находится в состоянии покоя. В качестве подхода выбраны постановки задач и метод, основанные на применении представлений общих решений уравнений движения идеальной сжимаемой жидкости и упругого тела, предложенные в работах [7–11].

**Постановка задачи.** Рассмотрим задачу о распространении нормальных волн в гидроупругой системе, состоящей из упругого полупространства и жидкого слоя. Решение получим с привлечением трехмерных линейных уравнений классической теории упругости для твердого тела и линеаризованных уравнений Эйлера для жидкости, находящейся в состоянии покоя. В рамках принятых моделей основные соотношения для системы изотропное упругое тело — идеальная сжимаемая жидкость будут иметь вид [7–11]:

1) упругое тело

$$\mu \Delta \mathbf{u} + (\lambda + \mu) \nabla (\nabla \cdot \mathbf{u}) - \rho \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2} = 0; \quad \sigma_{ij} = \mu \left( \frac{\partial u_i}{\partial u_j} + \frac{\partial u_j}{\partial u_i} \right) + \lambda \delta_{ij} \nabla \cdot \mathbf{u}, \quad z_k \in V_1;$$

2) идеальная сжимаемая жидкость

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \frac{1}{\rho_0} \nabla p = 0, \quad z_k \in V_2;$$

$$\frac{1}{\rho_0} \frac{\partial \rho^*}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{v} = 0; \quad \frac{\partial p}{\partial \rho^*} = a_0^2; \quad a_0 = \text{const}, \quad z_k \in V_2;$$

$$P_j = -\delta_j p.$$

При этом специфику взаимодействия упругих и жидких сред отражают динамические  $\sigma_{ij} = P_{ij}$ ,  $z_k \in S$  и кинематические  $\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} = \mathbf{v}$ ,  $z_k \in S$  граничные условия, задаваемые на поверхности контакта твердых тел и жидкости  $S$ .

Здесь введены следующие обозначения:  $u_i$  — компоненты вектора перемещений твердого тела  $\mathbf{u}$ ;  $\rho$  — плотность материала упругого полупространства;  $\lambda$  и  $\mu$  — константы Ляме материала упругого тела;  $v_i$  — составляющие вектора возмущений скорости жидкости  $\mathbf{v}$ ;  $\rho^*$  и  $p$  — возмущения плотности и давления в жидкости;  $\rho_0$  и  $a_0$  — плотность и скорость звука в жидкости в состоянии покоя;  $P_{ij}$  и  $\sigma_{ij}$  — составляющие напряжений, соответственно, в жидкости и упругом теле;  $V_1$  и  $V_2$  — объемы занимаемые, соответственно, упругим телом и жидкостью;  $S$  — поверхность контакта упругой и жидкой сред.

Далее предположим, что изотропное упругое полупространство занимает объем:  $-\infty < z_1 < \infty$ ,  $-\infty < z_2 \leq 0$ ,  $-\infty < z_3 < \infty$  и контактирует со слоем идеальной сжимаемой жидкости, заполняющей объем:  $-\infty < z_1 < \infty$ ,  $0 \leq z_2 \leq h$ ,  $-\infty < z_3 < \infty$ . Примем, что внешние силы, действующие на указанные среды, распределены равномерно вдоль оси  $oz_3$ . В этом случае задача является плоской и можно ограничиться изучением процесса распространения волн в плоскости  $oz_1z_2$ .



Воспользуемся представлениями общих решений уравнений движения упругих и жидких сред, полученными в работах [7–11]. Для плоского случая, который рассматривается далее, общие решения будут такими:

$$u_1 = -\frac{\partial^2 \chi_1}{\partial z_1 \partial z_2}; \quad u_2 = \left( \frac{\lambda + 2\mu}{\lambda + \mu} \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} + \frac{\mu}{\lambda + \mu} \frac{\partial^2}{\partial z_2^2} - \frac{\rho}{\lambda + \mu} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) \chi_1; \quad v_1 = \frac{\partial^2 \chi_2}{\partial z_1 \partial t}; \quad v_2 = \frac{\partial^2 \chi_2}{\partial z_2 \partial t},$$

где введенные функции  $\chi_1$  и  $\chi_2$  удовлетворяют уравнениям:

$$\left[ \left( \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} + \frac{\mu}{\lambda + 2\mu} \frac{\partial^2}{\partial z_2^2} - \frac{\rho}{\lambda + 2\mu} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) \left( \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} + \frac{\lambda + 2\mu}{\mu} \frac{\partial^2}{\partial z_2^2} - \frac{\rho}{\mu} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) - \frac{(\lambda + \mu)^2}{\mu(\lambda + 2\mu)} \frac{\partial^4}{\partial z_1^2 \partial z_2^2} \right] \chi_1 = 0;$$

$$\left[ \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2} - \frac{1}{a_0^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right] \chi_2 = 0.$$

Данная задача характеризуется следующими динамическими и кинематическими граничными условиями:

$$\sigma_{12} \Big|_{z_2=0} = 0; \quad \sigma_{22} \Big|_{z_2=0} = P_{22} \Big|_{z_2=0}; \quad P_{22} \Big|_{z_2=h} = 0; \quad v_2 \Big|_{z_2=0} = \frac{\partial u_2}{\partial t} \Big|_{z_2=0}. \quad (1)$$

Далее параметры, характеризующие процесс распространения волн, определяем в классе бегущих волн и выбираем в виде:

$$\chi_j = X_j(z_2) \exp[i(kz_1 - \omega t)] \quad (j = 1, 2),$$

где  $k$  — волновое число;  $\omega$  — круговая частота;  $i^2 = -1$ .

Заметим, что выбранный в работе класс гармонических волн, являясь наиболее простым и удобным в теоретических исследованиях, не ограничивает общности полученных результатов, поскольку линейная волна произвольной формы, как известно, может быть представлена набором гармонических составляющих. Далее решаем две задачи Штурма — Лиувилля на собственные значения для уравнений движения жидкости и упругого тела, а также определяем соответствующие собственные функции. После подстановки решений в граничные условия (1) получаем систему линейных однородных алгебраических уравнений относительно постоянных интегрирования. Исходя из условия существования нетривиального решения этой системы, получаем дисперсионное уравнение

$$\det \| e_{lm}(c, \lambda, \mu, \rho, \rho_0, a_0, \omega h/c_s) \| = 0 \quad (l, m = \overline{1, 4}), \quad (2)$$

где  $c$  — фазовая скорость нормальных волн;  $c_s$  ( $c_s^2 = \mu/\rho$ ) — скорость волны сдвига в упругом теле;  $\mu$  — модуль сдвига материала упругого полупространства;  $h$  — толщина слоя жидкости.

Как известно, в неограниченном сжимаемом упругом теле существуют продольная и сдвиговая волны. В идеальной сжимаемой жидкой среде распространяется только продольная волна. Именно эти волны, взаимодействуя между собой на свободных граничных поверхностях, а также на поверхности контакта сред, порождают сложное волновое поле в гидроупругой системе.

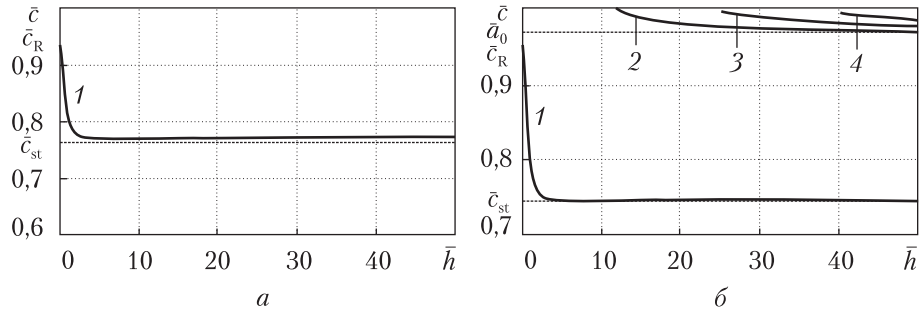


Рис. 1

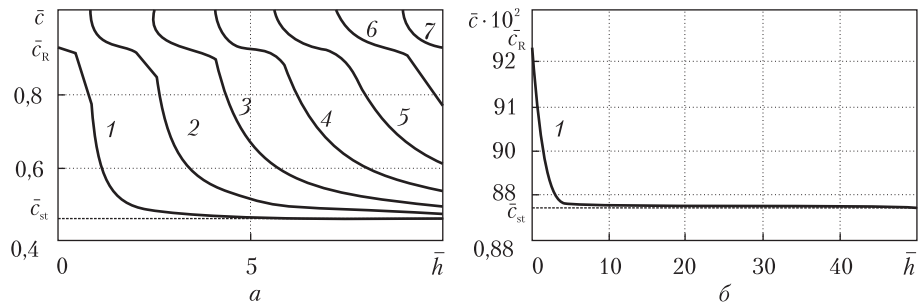


Рис. 2

Отметим, что полученное дисперсионное уравнение (2) является наиболее общим и из него можно получить соотношения для ряда частных случаев. В частности, если  $a_0$  устремить к бесконечности, то (2) переходит в уравнение для определения параметров мод в случае взаимодействия с идеальной несжимаемой жидкостью. Если положить  $\rho_0 = 0$ , получим соотношение для определения скоростей поверхностных волн Рэля [1, 5, 6]. При  $\rho_0 \neq 0$  и  $h \rightarrow \infty$  из равенства (2) получим уравнение Стоунли – Шольте [1, 5, 6].

**Числовые результаты.** В дальнейшем дисперсионное уравнение (2) решаем численно. При этом расчеты проводим для двух гидроупругих систем, состоящих из реальных упругих тел и жидкости, а также для двух систем с гипотетическими жидкостями. Первая состоит из оргстекла и воды. Она характеризуется следующими параметрами: упругое тело –  $\rho = 1160 \text{ кг/м}^3$ ,  $\lambda = 3,96 \cdot 10^9 \text{ Па}$ ,  $\mu = 1,86 \cdot 10^9 \text{ Па}$ ; жидкость –  $\rho_0 = 1000 \text{ кг/м}^3$ ,  $a_0 = 1459,5 \text{ м/с}$ ,  $\bar{a}_0 = a_0/c_s = 1,152595$ . У этого волновода материал упругого тела (оргстекло) является менее жестким. Вторая представляет собой волновод из стали и воды. При этом параметры выбираем такими: упругое тело –  $\rho = 7800 \text{ кг/м}^3$ ,  $\lambda = 9,26 \cdot 10^{10} \text{ Па}$ ,  $\mu = 7,75 \cdot 10^{10} \text{ Па}$ ; жидкость –  $\rho_0 = 1000 \text{ кг/м}^3$ ,  $a_0 = 1459,5 \text{ м/с}$ ,  $\bar{a}_0 = a_0/c_s = 0,463021$ . Этот волновод отличается тем, что материал упругого тела (сталь) относится к разряду более жестких. Гипотетические жидкости выбирали со скоростями распространения звука  $\bar{a}_0 = 0,97$  при взаимодействии с оргстеклом и  $\bar{a}_0 = 1,05$  – со сталью. Это позволяет численно проиллюстрировать справедливость предложенных на основании аналитического анализа дисперсионного уравнения критериев расщепления единственной поверхностной волны на множество мод, распространяющихся в гидроупругих системах.

Результаты вычислений в виде графиков представлены на рис. 1–4. При этом на рис. 1, а приведены графики для упругого полупространства из оргстекла (менее жесткий материал) и воды ( $\bar{a}_0 = 1,152595$ ), на рис. 1, б и 3 – для оргстекла и гипотетической жидкости, скорость

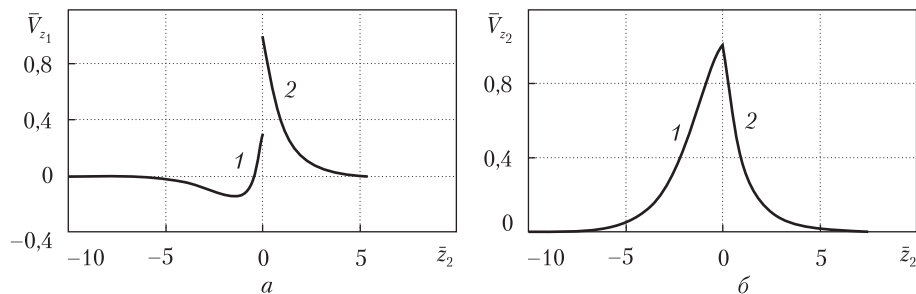


Рис. 3

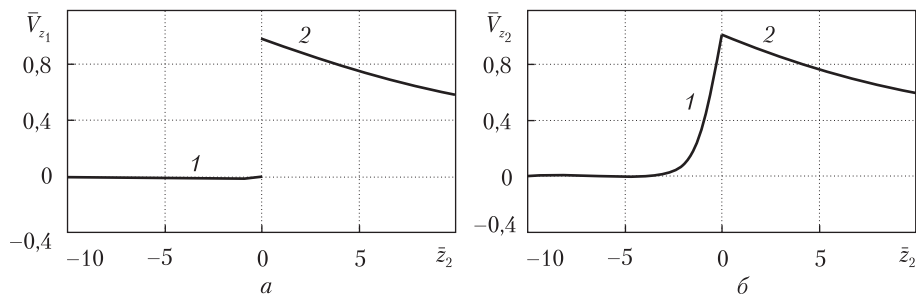


Рис. 4

распространения звуковой волны в которой равна  $\bar{a}_0 = 0,97$ . На рис. 2, а и 4 представлены графики для упругого полупространства из стали (более жесткий материал) и слоя воды, а на рис. 2, б — для стали и гипотетической жидкости со скоростью звука в ней  $\bar{a}_0 = 1,05$ .

На рис. 1 и 2 изображены дисперсионные кривые для гидроупругих волноводов, отражающие зависимости безразмерных величин фазовых скоростей квазилэмбовских мод  $\bar{c}$  ( $\bar{c} = c / c_s$ ) от безразмерной величины толщины слоя жидкости (частоты)  $\bar{h}$  ( $\bar{h} = \omega h / c_s$ ).

На этих рисунках для наглядности штриховыми линиями отмечены асимптотики, к которым стремятся фазовые скорости первых мод при возрастании толщины (частоты) жидкого слоя  $\bar{h}$ . Кроме того, на рис. 1, б штриховой линией обозначена также асимптотика, к которой стремятся величины фазовых скоростей мод высокого порядка, начиная со второй.

Графики, представленные на рис. 3, отражают распределение амплитуд смещений для гидроупругого волновода, состоящего из оргстекла ( $\bar{z}_2 \leq 0$ ) и гипотетической жидкости с  $\bar{a}_0 = 0,97$  ( $0 \leq \bar{z}_2 \leq \bar{h}$ ). На них приведены зависимости нормированных величин продольных  $\bar{V}_{z_1}$  (рис. 3, а) и поперечных  $\bar{V}_{z_2}$  (рис. 3, б) смещений (скоростей  $\partial u_i / \partial t$  и  $v_i$ ) от безразмерной поперечной координаты  $\bar{z}_2$  для поверхностной волны 1 (рис. 1, б). При нормировании величины указанных смещений отнесены к их наибольшим значениям  $|\bar{V}_{z_1} \max|$  и  $|\bar{V}_{z_2} \max|$ .

Аналогичные зависимости для гидроупругой системы: сталь — вода приведены на рис. 4. Заметим, что разрыв продольных смещений в упругом теле (кривая 1) и в жидкости (кривая 2) на границе контакта сред ( $\bar{z}_2 = 0$ ) (рис. 3, а и 4, а) обусловлен невязкостью (идеальностью) жидкости. Кроме того, графики, приведенные на рис. 3 и 4, получены для первой нижней квазиповерхностной моды 1 в коротковолновой части спектра при частоте (толщине)  $\bar{h}$ , равной 100.

**Анализ числовых результатов.** Из графика, приведенного на рис. 1, а, следует, что скорость поверхностной волны в упругом полупространстве из оргстекла (менее жесткий материал),

взаимодействующем со слоем воды, изменяется от скорости волны Рэлея  $\bar{c}_R$  ( $\bar{c}_R = 0,933557$ ) при  $\bar{h} \rightarrow 0$  до скорости волны Стоунли — Шольте  $\bar{c}_{st}$  ( $\bar{c}_{st} = 0,771701$ ) при  $\bar{h} \rightarrow \infty$ .

В случае гипотетической жидкости при  $\bar{a}_0 = 0,97$  (рис. 1, б) в гидроупругом волноводе распространяются не только первая мода, но и моды высокого порядка. При этом скорость первой моды изменяется от скорости волны Рэлея  $\bar{c}_R$  ( $\bar{c}_R = 0,933557$ ) при  $\bar{h} \rightarrow 0$  до скорости волны Стоунли — Шольте  $\bar{c}_{st}$  ( $\bar{c}_{st} = 0,747764$ ) при  $\bar{h} \rightarrow \infty$ . С ростом толщины слоя жидкости (частоты)  $\bar{h}$  мода 1 трансформируется в поверхностную волну Стоунли — Шольте. Из графиков также следует, что при зарождении мод высокого порядка их скорости равны скорости волны сдвига в упругом полупространстве  $\bar{c}_s$ . Далее с ростом частоты (толщины жидкого слоя)  $\bar{h}$  скорости этих мод стремятся к скорости волны звука в жидкости  $\bar{a}_0$  ( $\bar{a}_0 = 0,97$ ). Вычисления показали, что при  $\bar{h} = 100$  фазовая скорость первой моды лишь незначительно отличается от скорости волны Стоунли. Из графиков распределения амплитуд смещений (скоростей), представленных на рис. 3, видно, что при  $\bar{a}_0 = 0,97 > \bar{c}_R = 0,933557$  движения этой моды при  $\bar{h} = 100$  происходят как в упругом теле, так и в жидкости. При этом глубина проникновения этой моды в упругое полупространство больше, чем в жидкость.

Для гидроупругой системы: оргстекло — вода (рис. 1, а) механические параметры таковы, что скорость распространения звуковой волны в жидкости  $\bar{a}_0$  ( $\bar{a}_0 = 1,152595$ ) больше скорости волны Рэлея  $\bar{c}_R$  ( $\bar{c}_R = 0,933557$ ). Учитывая результаты, полученные выше, в данной гидроупругой системе это приводит также к тому, что в коротковолновой части спектра поверхностная мода 1 (рис. 1, а) распространяясь вдоль границы контакта сред, локализуется в приповерхностных областях как жидкости, так и упругого полупространства (см. рис. 3). При этом глубина проникновения ее в упругое тело больше глубины проникновения в жидкость.

На рис. 2, а приведены дисперсионные кривые для системы упругое полупространство из стали (более жесткий материал) — слой воды. Как видно из графиков, фазовая скорость первой моды изменяется от скорости волны Рэлея  $\bar{c}_R$  ( $\bar{c}_R = 0,923007$ ) при  $\bar{h} \rightarrow 0$  до скорости волны Стоунли — Шольте  $\bar{c}_{st}$  ( $\bar{c}_{st} = 0,462886$ ) при  $\bar{h} \rightarrow \infty$ . Скорости мод высокого порядка при частотах их зарождения равны скорости волны сдвига в упругом полупространстве  $\bar{c}_s$  и в дальнейшем с увеличением толщины жидкого слоя  $\bar{h}$  стремятся к скорости волны звука в жидкости  $\bar{a}_0$  ( $\bar{a}_0 = 0,463021$ ). Как и в предыдущем случае, проведенные расчеты показали, что при  $\bar{h} = 100$  скорость квазиповерхностной моды 1 практически достигает величины скорости волны Стоунли. Из графиков амплитуд смещений (скоростей), приведенных на рис. 4, видно, что глубина проникновения этой моды в жидкость значительно больше глубины проникновения в упругое тело. При этом движения в этой моде при  $\bar{h} = 100$  происходят, главным образом, в жидком слое.

Моды высокого порядка с ростом частоты также локализируются в жидком слое. При этом движения в них при  $\bar{h} \rightarrow \infty$  смещаются от поверхности слоя жидкости в его толщу. В случае слоя из гипотетической жидкости ( $\bar{a}_0 = 1,05$ ), как следует из графика на рис. 2, б, в гидроупругой системе распространяется лишь одна поверхностная волна, скорость которой изменяется от скорости волны Рэлея  $\bar{c}_R$  ( $\bar{c}_R = 0,923007$ ) при  $\bar{h} \rightarrow 0$  до скорости волны Стоунли — Шольте  $\bar{c}_{st}$  ( $\bar{c}_{st} = 0,887755$ ) при  $\bar{h} \rightarrow \infty$ . В рассматриваемом случае механические параметры гидроупругой системы таковы, что скорость распространения звуковой

волны в жидкости  $\bar{a}_0$  ( $\bar{a}_0 = 1,05$ ) больше скорости волны Рэлея  $\bar{c}_R$  ( $\bar{c}_R = 0,923007$ ). Как уже ранее упоминалось, в данной гидроупругой системе это приводит к тому, что в коротковолновой части спектра мода 1, распространяясь вдоль границы контакта сред, локализуется в приповерхностных областях как жидкости, так и упругого полупространства. При этом глубина проникновения этой квазиповерхностной моды (волна типа Стоунли — Шольте) в упругое тело больше глубины проникновения в жидкость.

В работе [12] показано, что фазовая скорость и структура волны Стоунли при взаимодействии твердого и жидкого полупространств зависят от механических параметров гидроупругой системы и определяются соотношением между скоростями волны звука в жидком и волны Рэлея в твердом полупространствах. При этом, если  $\bar{a}_0 > \bar{c}_R$ , то волна Стоунли проникает в упругое полупространство и локализуется в его приповерхностной области. В случае, когда для компонентов системы выполняется условие  $\bar{a}_0 < \bar{c}_R$ , то волна Стоунли распространяется в жидком полупространстве. Из графиков, приведенных на рис. 3 и 4, следует, что указанное свойство присуще также низшей поверхностной моде, распространяющейся в гидроупругой системе: слой жидкости — упругое полупространство.

**Критерий существования квазилэмбовских мод в гидроупругих волноводах.** Анализ дисперсионного уравнения, а также полученных числовых результатов, показал, что в гидроупругой системе жидкий слой — упругое полупространство критерием расщепления единственной поверхностной волны на множество мод может служить соотношение между скоростью волны звука в жидкости  $\bar{a}_0$  и скоростью волны сдвига в материале упругого полупространства  $\bar{c}_s$ . При  $\bar{a}_0 > \bar{c}_s$ , как видно из графиков, представленных на рис. 1, *а* (оргстекло — вода  $\bar{a}_0 = 1,152595 > \bar{c}_s = 1$ ) и рис. 2, *б* (сталь — гипотетическая жидкость  $\bar{a}_0 = 1,05 > \bar{c}_s = 1$ ), в гидроупругих системах распространяется лишь одна поверхностная волна, скорость которой изменяется от скорости волны Рэлея  $\bar{c}_R$  (при  $\bar{h} \rightarrow 0$ ) до скорости волны Стоунли — Шольте  $\bar{c}_{st}$  (при  $\bar{h} \rightarrow \infty$ ). В случае выполнения условия  $\bar{a}_0 < \bar{c}_s$  в гидроупругом волноводе распространяется множество квазилэмбовских мод. При этом, как следует из графиков на рис. 1, *б*, в системе оргстекло — гипотетическая жидкость с параметрами  $\bar{a}_0 = 0,97 < \bar{c}_s = 1$  на частотном интервале изменения  $\bar{h}$  от 0 до 50 генерируются четыре моды, а в системе сталь — вода при  $\bar{a}_0 = 0,463021 < \bar{c}_s = 1$  (рис. 2, *а*) в таком же частотном диапазоне распространяется без демпфирования 7 мод. При этом скорость первой моды изменяется от скорости волны Рэлея  $\bar{c}_R$  при  $\bar{h} \rightarrow 0$  до скорости волны Стоунли — Шольте  $\bar{c}_{st}$  при  $\bar{h} \rightarrow \infty$ . Скорости мод высокого порядка изменяются от скорости волны сдвига в материале упругого тела  $\bar{c}_s$  при  $\bar{h} \rightarrow \bar{h}_{кр}$  до скорости волны звука в жидкости  $\bar{a}_0$  при  $\bar{h} \rightarrow \infty$ .

**Заключение.** Анализ полученных результатов показал, что основным критерием существования незатухающих квазилэмбовских нормальных волн в гидроупругой системе, состоящей из жидкого слоя и упругого полупространства, может служить соотношение между скоростью волны звука в жидкости  $\bar{a}_0$  и скоростью волны сдвига в упругом теле  $\bar{c}_s$ . При  $\bar{a}_0 > \bar{c}_s$  в гидроупругом волноводе распространяется лишь одна поверхностная волна, скорость которой изменяется от скорости волны Рэлея  $\bar{c}_R$  до скорости волны Стоунли — Шольте  $\bar{c}_{st}$ . В случае, когда механические параметры упруго-жидкостной системы такие, что выполняется условие  $\bar{a}_0 < \bar{c}_s$ , в гидроупругом волноводе происходит расщепление единственной поверхностной волны на множество квазилэмбовских мод. При этом скорость первой моды изменяется от скорости волны Рэлея  $\bar{c}_R$  до скорости волны Стоунли —

Шольте  $\bar{c}_{st}$ . Фазовые скорости мод высокого порядка изменяются от скорости волны сдвига в упругом теле  $\bar{c}_s$  при критических частотах ( $\bar{h} \rightarrow \bar{h}_{кр}$ ) до скорости волны звука в жидкости  $\bar{a}_0$  при  $\bar{h} \rightarrow \infty$ .

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Викторов И.А. Звуковые поверхностные волны в твердых телах. Москва: Наука, 1981. 288 с.
2. Викторов И.А. К расчету фазовых скоростей поверхностных волн на границе твердого полупространства с жидким слоем. *Акуст. журн.* 1977. **23**, № 6. С. 947–948.
3. Безруков А.В., Приходько В.Ю., Тютюкин В.В. Расчет характеристик нормальных волн мелкого моря с упругим дном (импедансный метод). *Акуст. журн.* 1987. **33**, № 5. С. 805–813.
4. Безруков А.В. Некоторые особенности распространения нормальных волн в мелком море с неоднородным упругим дном. *Акуст. журн.* 1989. **35**, № 4. С. 744–747.
5. Bagno A.M., Guz A.N. Elastic waves in pre-stressed bodies interacting with a fluid (survey). *Int. Appl. Mech.* 1997. **33**, № 6. P. 435–463.
6. Guz A.N., Zhuk A. P., Bagno A. M. Dynamics of elastic bodies, solid particles, and fluid parcels in a compressible viscous fluid (review). *Int. Appl. Mech.* 2016. **52**, № 5. P. 449–507.
7. Guz A. N. Aerohydroelasticity problems for bodies with initial stresses. *Int. Appl. Mech.* 1980. **16**, № 3. P. 175–190.
8. Гузь А.Н. Упругие волны в телах с начальными напряжениями: 2 тома. Киев: Наук. думка, 1986. Т. 2. 536 с.
9. Гузь А.Н. Упругие волны в телах с начальными (остаточными) напряжениями. Киев: А.С.К., 2004. 672 с.
10. Гузь А.Н. Динамика сжимаемой вязкой жидкости. Киев: А.С.К., 1998. 350 с.
11. Guz A.N. Dynamics of compressible viscous fluid. Cambridge: Cambridge Sci. Publ., 2009. 428 p.
12. Волькенштейн М.М., Левин В.М. Структура волны Стоунли на границе вязкой жидкости и твердого тела. *Акуст. журн.* 1988. **34**, № 4. С. 608–615.

Поступило в редакцию 15.03.2017

#### REFERENCES

1. Viktorov, I. A. (1981). Sound surface waves in solids, Moscow: Nauka, (in Russian).
2. Viktorov, I. A. (1977). Acoustic J., 23, No. 6, pp. 947-948 (in Russian).
3. Bezrukov, A. V., Prikhod'ko, V. Yu. & Tyutekin, V. V. (1987). Acoustic J., 33, No. 5, pp. 805-813 (in Russian).
4. Bezrukov, A. V. (1989). Acoustic J., 35, No. 4, pp. 744-747 (in Russian).
5. Bagno, A. M. & Guz, A. N. (1997). Int. Appl. Mech., 33, No. 6, pp. 435-463.
6. Guz, A. N., Zhuk, A. P., Bagno, A. M. (2016). Int. Appl. Mech., 52, No. 5, pp. 449-507.
7. Guz, A. N. (1980). Int. Appl. Mech., 16, No. 3, pp. 175-190.
8. Guz, A. N. (1986). Elastic waves in bodies with initial stresses. 2 vols. Kiev: Naukova Dumka, (in Russian).
9. Guz, A. N. (2004). Elastic waves in bodies with initial (residual) stresses. Kiev: A.C.K. (in Russian).
10. Guz, A. N. (1998). Dynamics of compressible viscous fluid. Kiev: A.C.K. (in Russian).
11. Guz, A. N. (2009). Dynamics of compressible viscous fluid, Cambridge: Cambridge Sci. Pub.
12. Volkenstein, M. M. & Levin, V. M. (1988). Acoustic J., 34, No. 4, pp. 608-615 (in Russian).

Received 15.03.2017

О.М. Багно

Інститут механіки ім. С.П. Тимошенка НАН України, Київ  
E-mail: alexbag2016@gmail.com

#### ПРО КВАЗІЛЕМБОВСЬКІ МОДИ У СИСТЕМІ ПРУЖНИЙ ПІВПРОСТІР – ШАР ІДЕАЛЬНОЇ СТИСЛИВОЇ РІДИНИ

На основі тривимірних лінійних рівнянь класичної теорії пружності для твердого тіла та лінеаризованих рівнянь Ейлера для рідкого середовища досліджено поширення квазілембовських хвиль у системі пруж-



ний півпростір — шар ідеальної стисливої рідини. Побудовано дисперсійні криві для нормальних хвиль у широкому діапазоні частот. Проаналізовано вплив товщини шару ідеальної стисливої рідини на дисперсію фазових швидкостей квазілэмбовських мод у гідропружному хвилеводі. Запропоновано критерій існування квазілэмбовських мод у гідропружних хвилеводах. Числові результати наведено у вигляді графіків та дано їх аналіз.

**Ключові слова:** *дисперсія хвиль, фазова швидкість, пружний півпростір, шар ідеальної стисливої рідини, квазілэмбовські моди.*

*O.M. Bahno*

S.P. Timoshenko Institute of Mechanics of the NAS of Ukraine, Kiev

E-mail: alexbag2016@gmail.com

ON QUASI-LAMB MODES IN THE SYSTEM “ELASTIC HALF-SPACE — LAYER OF AN IDEAL COMPRESSIBLE FLUID”

The propagation of quasi-Lamb waves in the system “layer of ideal compressible fluid — elastic half-space” is studied, by using the three-dimensional equations of the classical elasticity theory for a solid body and the linearized Euler equations for a fluid. The dispersion curves for normal waves over a wide range of frequencies are constructed. The influence of the thickness of a layer of the ideal compressible fluid on the phase velocity dispersion of the quasi-Lamb modes in a hydroelastic waveguide is analyzed. A criterion for the existence of the quasi-Lamb waves in hydroelastic waveguides is proposed. The numerical results obtained are presented in the form of plots and analyzed.

**Keywords:** *dispersion of waves, phase velocity, elastic half-space, layer of the ideal compressible fluid, quasi-Lamb modes.*

---

doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2018.02.034>

УДК 533.6.011

**В.И. Тимошенко**, член-корреспондент НАН Украины

Институт технической механики НАН Украины и  
Государственного космического агентства Украины, Днепр  
E-mail: vitymoshenko@nas.gov.ua

## **Квазигомогенная модель газодисперсных течений с химическими реакциями и фазовыми переходами**

*Дана формулировка и приведено описание квазигомогенной математической модели газодисперсных течений при наличии неравновесных газофазных и гетерогенных химических реакций. Рассмотрен случай, когда в квазигомогенной газодисперсной смеси присутствуют кроме мелких частиц и относительно крупные частицы дисперсной фазы.*

**Ключевые слова:** газодисперсные течения, термогазодинамические и тепломассообменные процессы, фазовые переходы, гетерогенные химические реакции.

Газодисперсные течения — течения двухфазных смесей, состоящих из газа и взвешенных в нем твердых частиц или жидких капель, широко встречаются во многих технических приложениях. Это системы газоочистки и пневмотранспорта, химические реакторы со взвешенными частицами, различные энергетические установки с двухфазным рабочим телом и многое другое. Такие течения сопровождаются гетерогенными химическими реакциями и фазовыми переходами. При этом к чисто газодинамическим и физико-химическим процессам добавляется большой комплекс вопросов, связанных с описанием динамического, теплового, химического и массообменного взаимодействий высокотемпературного газа с твердыми или жидкими частицами. Задача о течении высокотемпературных газозвесей должна рассматриваться в сопряженной постановке, учитывающей как динамическое и тепловое взаимодействие газа и частиц, так и высокотемпературные термогазодинамические и тепломассообменные гетерогенные процессы.

При описании газодисперсных течений для определения параметров несущей фазы используются уравнения газовой динамики — уравнения Навье — Стокса и всевозможные их упрощения, дополненные слагаемыми учитывающими изменение массы, количества движения и энергии в единице объема несущей фазы вследствие ее взаимодействия с частицами дисперсной фазы. Для дисперсной фазы используется либо дискретно траекторная модель (модель пробных частиц), либо континуальная модель. В рамках континуальной

© В.И. Тимошенко, 2018

модели — модель взаимопроникающих континуумов — вводится понятие среднеобъемной плотности (масса частиц в единице объема области течения) и скорости дисперсной фазы и дисперсная фаза рассматривается как некоторая сплошная среда без собственного давления. В рамках этой модели описание движения монодисперсной двухфазной среды сводится к двум группам уравнений: уравнения, описывающие движение газа, и уравнения, описывающие осредненные по элементарному объему параметры частиц — плотность, температуру, скорость. Уравнения, описывающие движение частиц, отличаются от уравнений газовой динамики отсутствием членов, порождаемых градиентом давления. Взаимодействие между фазами учитывается включением в уравнения обеих групп слагаемых, отражающих обмен массой, импульсом и энергией между фазами.

В результате обмена импульсом и энергией частиц и газа при межфазном взаимодействии на некотором участке траектории частиц скорости, а в некоторых случаях и температура частиц и газа принимают одинаковые значения. Длину этого участка называют длиной скоростной или температурной релаксации в зависимости от того, какие параметры представляют интерес для конкретной ситуации — скорости частиц или их температура. Отметим, что при стремлении диаметра частиц  $d_s$  к нулю длины скоростной и температурной релаксации убывают пропорционально  $d_s^2$ . Если длина скоростной релаксации намного меньше характерного размера области течения, то скорость скольжения частиц мала по сравнению со скоростью газа. В этом случае можно считать, что скорость частиц и скорость газа одинаковы и задача о течении двухфазного потока значительно упрощается: вместо двух связанных систем уравнений, описывающих течение газа и движение частиц [1, 2], можно получить одну систему уравнений, описывающую движение некоторой сплошной среды, являющейся смесью газа и частиц:

$$\frac{\partial \rho^g u}{\partial z} + \frac{\partial \rho^g v}{\partial r} + \frac{\rho^g v}{r} = 0 \quad (1)$$

$$\rho^g u \frac{\partial u}{\partial z} + \rho^g v \frac{\partial u}{\partial r} = -\frac{\partial p}{\partial z} + U_\mu; \quad (2)$$

$$\rho^g u \frac{\partial v}{\partial z} + \rho^g v \frac{\partial v}{\partial r} = -\frac{\partial p}{\partial r} + V_\mu; \quad (3)$$

$$\rho^g u \frac{\partial H^g_0}{\partial x} + \rho^g v \frac{\partial H^g_0}{\partial y} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\mu}{Pr} \frac{\partial H^g_0}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \mu \left(1 - \frac{1}{Pr}\right) u \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\mu}{Pr} \frac{\partial h^g_p}{\partial r}. \quad (4)$$

Эта система уравнений дополняется термическим и калорическим уравнениями состояния для смеси совершенных газов  $p = R\rho T$ , которое для газодисперсной смеси может быть переписано в виде  $p = \bar{R}\rho^g T$ .

В приведенных уравнениях принято  $\rho^g = (\rho + \rho_p) = \rho(1 + \kappa)$ ,  $p, u, v, H^g_0 = h^g + \frac{1}{2}(u^2 + v^2)$  — плотность, давление, продольная и радиальная составляющие скорости и полная энтальпия газодисперсной смеси;  $R = \frac{R_0}{m}$ ,  $\bar{R} = \frac{R}{1 + \kappa}$ ,  $R_0$  — газовая постоянная;  $m$  — молярная масса газовой смеси;  $\rho_p$  и  $\kappa$  — масса и массовая доля дисперсной фазы в единице объема смеси;  $h^g = \frac{h(T) + \kappa \cdot h_p(T_S)}{1 + \kappa}$

статическая энтальпия единицы массы газодисперсной смеси;  $T$  и  $T_S$  — температура несущего газа и материала дисперсной фазы;  $h_p^g = \frac{\kappa}{1+\kappa}(h-h_p)$ . При равенстве скоростей газовой и дисперсной фаз последнее вытекает из определения  $h^g$  и следующих соотношений  $h_p^g = H_0 - H_0^g = h - h^g$ ;  $\mu$  — эффективный коэффициент динамической вязкости. Для оценочного учета влияния мелкой дисперсной фазы при определении этого коэффициента можно использовать формулу Эйнштейна  $\mu = \mu_1(1 + 2,5C)$ , где  $\mu_1$  — коэффициент динамической вязкости несущего газа,  $C = \kappa \cdot \rho / \rho_S$  — объемная концентрация “мелкой” дисперсной фазы.

Слагаемые  $U_\mu$ ,  $V_\mu$  в уравнениях (2) и (3) связаны с влиянием вектора вязких напряжений вдоль осей координат  $Oz$  и  $Or$ . При расчете струйных течений и течений в каналах переменного сечения можно принять приближение “вязкого слоя”, в рамках которого  $U_\mu = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \mu \frac{\partial u}{\partial r}$ ,  $V_\mu = 0$  [3]. В этом же приближении записаны слагаемые в правой части уравнения (4). Для дозвуковых течений вместо в струях и каналах уравнения (3) можно использовать соотношение  $\frac{\partial p}{\partial y} = 0$ .

Следует отметить, что при записи этих уравнений было принято только условие, что  $u = u_p$ ,  $v = v_p$ , и не накладывались никакие ограничения на значения температуры несущего газа и частиц дисперсной фазы. Если и длина температурной релаксации намного меньше характерного размера области течения, то можно принять, что не только скорости, но и температура несущего газа и частиц дисперсной фазы совпадают. В этом случае при описании газодисперсных смесей применяется гомогенная модель, в рамках которой для определения параметров течения используются уравнения (1)–(4), по форме совпадающие с обычными уравнениями газовой динамики, и видоизмененные отношения для коэффициентов удельной теплоемкости при постоянном давлении и при постоянном объеме и безразмерных комплексов: показателя адиабаты, чисел Рейнольдса, Прандтля и Маха [2, 4]. В частности, принимая в некотором диапазоне температур  $h = h(T^*) + C_p(T - T^*)$ ,  $h_p = h_p(T^*) + C_S(T - T^*)$ , получим  $h^g = h^g(T^*) + \bar{C}_p(T - T^*)$ , где  $\bar{C}_V = \frac{C_V + \kappa C_S}{1 + \kappa}$  — коэффициент удельной теплоемкости при постоянном давлении гомогенной смеси. Из аналогичных соотношений для внутренней энергии гомогенной смеси следует соотношение для удельной теплоемкости при постоянном объеме  $\bar{C}_V = \frac{C_V + \kappa C_S}{1 + \kappa}$ .

В общем случае при наличии химических реакций (как газофазных так и гетерогенных) или фазовых переходов (конденсация, испарение материала частиц) температуры газа и частиц не совпадают. Кроме того меняются компонентный состав газовой фазы, относительная масса частиц в единице объема и их размеры. В связи с этим система уравнений (1)–(4) должна быть дополнена уравнениями для определения температуры  $T_S$ , массовой доли  $\kappa$  и размеров частиц  $d_S$  дисперсной фазы, а также уравнениями для определения компонентного состава несущей газовой смеси. Для полученной в результате этого системы уравнений введем термин квазигомогенная модель газодисперсной смеси.

Остановимся на изложении основных положений квазигомогенной модели.

Для определения концентраций  $K$  компонент газовой смеси  $X_k$  используется уравнение

$$\frac{\partial \rho u X_k}{\partial x} + \frac{\partial \rho v X_k}{\partial y} + \frac{\rho v X_k}{y} = \frac{1}{y^v} \frac{\partial}{\partial y} \left( y^v \left( \frac{\mu}{Sm} \right)_{ef} \frac{\partial X_k}{\partial y} \right) + \overline{W}_k + M^p_k \quad (k = 1, 2, \dots, K), \quad (5)$$

где  $\tilde{W}_k$ ,  $M^p_k$  – скорости изменения массы  $k$ -й компоненты в единице объема вследствие газодисперсных реакций и гетерогенных химических реакций между несущим газом и частицами и испарения или конденсации материала частиц.

Температура несущего газа определяется при заданной температуре частиц  $T_p$ , исходя из найденных в результате решения уравнений (4), (5) значений  $H_0^g$  и  $X_k$ . При этом учитывается, что энтальпия газовой смеси определяется соотношением  $h(T) = \sum_{k=1}^{N_k} X_k(p, T) h_k(T)$ .

В свою очередь для определения температуры частиц дисперсной фазы можно использовать уравнение

$$\kappa \rho u C_S \frac{\partial T_p}{\partial z} + \kappa \rho v C_S \frac{\partial T_p}{\partial r} = N_p S_{бок} \alpha (T - T_p) + Q_r, \quad (6)$$

где  $Q_r$  – суммарная теплота процессов на поверхности частицы при физико-химическом взаимодействии единицы массы материала частиц с газом.

При записи этого уравнения принимается, что размеры частиц настолько малы, что можно пренебречь изменением температуры в пределах частицы при их нагреве горячим газовым потоком – изотермическая частица [1, 2]. Однако при большом коэффициенте теплоотдачи и малой теплопроводности материала частиц процессы, связанные химическими реакциями на поверхности частицы и массопереносом и фазовыми переходами в объеме частицы при ее нагреве также могут заметно изменить характер прогрева и воспламенения частиц, несмотря на их размер.

Особенностью воспламенения и горения таких частиц является параллельное прохождение процессов прогрева частиц, испарения воды внутри частиц, химических реакций на их поверхности. Для определения температуры частиц в условиях их нагрева в горячем потоке несущего газа используется нестационарное уравнение теплопроводности, описывающее изменение температуры внутри частиц. При этом в частице вводятся две области, разделенные поверхностью испарения, положение которой определяется в процессе решения уравнения. На внешней поверхности частицы ставятся условия теплового баланса с учетом теплового эффекта гетерогенных химических реакций на поверхности частицы. При численном решении задачи о течении газодисперсной смеси рассматривается набор частиц с координатами в узлах разностной сетки  $(z_i, r_j)$ , которая вводится в поле течения. При определении температуры внутри частиц используются элементы дискретно-траекторного метода. При применении маршевых по координате  $z$  конечно-разностных методов в рамках этого метода рассматриваются процессы нагрева и испарения частиц при движении их вдоль участка траектории между плоскостями  $z_i = \text{const}$  и  $z_{i+1} = \text{const}$ , расположенными на расстоянии  $\Delta z$  ( $\Delta z$  – шаг разностной сетки по маршевой переменной). При переходе на пло-

скорость  $z_{i+1} = z_1 + \Delta z$  определяются параметры частиц и их координаты  $r_j^1$  на этой плоскости. Для определения параметров в частицах в узлах  $(z_{i+1}, r_j)$  используется линейная интерполяция по  $r$ . Детально вопросы учета объемного распределения температуры в частицах рассмотрены в [5, 6] на примере горения угольных частиц в емкости и в струе.

При расчете параметров газодисперсных течений с фазовыми переходами и гетерогенными химическими реакциями необходимо, как уже отмечалось, рассмотреть перечень задач, связанных с определением размеров и массовой доли частиц дисперсной фазы.

Уравнение для определения массовой доли дисперсной фазы вытекает из уравнения для изменения массы частиц в единице объема вследствие межфазного физико-химического взаимодействия и может быть записано в виде

$$\frac{\partial \rho_p u}{\partial z} + \frac{\partial \rho_p v}{\partial r} + \frac{\rho_p v}{r} = -m_p \quad \text{или с учетом (1)} \quad \rho u \frac{\partial \kappa}{\partial z} + \rho v \frac{\partial \kappa}{\partial r} = -(1 + \kappa) \dot{m}_p, \quad (7)$$

где  $\dot{m}_p = N_p \dot{K} S_{\text{бок}}$  — скорость изменения массы частиц в единице объема гомогенной смеси вследствие гетерогенных химических реакций и испарения;  $\dot{K}$  — скорость образования газовых компонент на единице поверхности частицы;  $S_p = \pi d_s^2$  — площадь боковой поверхности частицы;  $d_s$  — диаметр частицы;  $N_p = \frac{6}{\pi d_p^3} \frac{\kappa \rho}{\rho_s}$  — количество частиц в единице объема.

Особенность в соотношении  $S_p N_p = \frac{6}{d_s} \frac{\kappa \rho}{\rho_s}$  при  $d_s \rightarrow 0$  устраняется раскрытием неопределенности  $[0/0]$ , так как  $\kappa \rightarrow 0$  как  $d_s^3$  при конечном значении  $N_p$ , а именно:

$$\kappa = \kappa^0 \frac{\rho^0}{\rho} \left( \frac{d_s}{d_s^0} \right)^3 \frac{N_p}{N_p^0} \frac{\rho_s}{\rho_s^0}. \quad \text{С учетом этого получаем } S_p N_p = \frac{6}{d_\kappa^0} \frac{\rho_p^0}{\rho_k^0} \left( \frac{d_\kappa}{d_\kappa^0} \right)^2 \bar{N}_p, \quad \text{где } \bar{N}_p = \frac{N_p}{N_p^0},$$

верхний индекс “0” относится к параметрам компонент газодисперсной смеси в исходном состоянии.

Для определения диаметра частиц  $d_s$  и их количества в единице объема  $\bar{N}_p$  можно использовать соотношения.

$$u \frac{\partial d_s}{\partial x} + v \frac{\partial d_s}{\partial y} = -2 \frac{\dot{K}}{\rho_s}, \quad (8)$$

$$\frac{\partial \bar{N}_p u}{\partial z} + \frac{\partial \bar{N}_p v}{\partial r} + \frac{\bar{N}_p v}{r} = 0. \quad (9)$$

Первое уравнение вытекает из очевидного соотношения  $\rho_s S_{\text{бок}} \frac{\Delta d_s}{2} = -\frac{\dot{m}_p}{N_p} \Delta \tau$  ( $\Delta \tau$  — элементарный отрезок времени), а второе — из баланса количества частиц в элементарном объеме газодисперсной смеси.

Для замыкания уравнений (7)–(9) нужно в каждом конкретном случае рассмотреть вопросы определения скорости горения или испарения частиц  $\dot{K}$  и теплоты процессов  $Q_r$  на единице поверхности частицы. Проиллюстрируем это на конкретном примере горения в



воздухе углерода в частицах угля. Ограничимся рассмотрением следующих реакций:



В определенных условиях можно считать, что газ является смесью, состоящей из семи компонентов,  $O_2$ ,  $C$ ,  $O$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$ . Тогда в соответствии с приведенным перечнем реакций для определения скоростей исчезновения и образования компонент на единице поверхности частицы  $\dot{K}_k$  можно записать следующие соотношения:

$$\begin{aligned} \dot{K}_{O_2} &= -k_{\text{эф},1} X_{O_2}, \quad \dot{K}_{CO_2} = \frac{\mu_{CO_2}}{\mu_{O_2}} k_{\text{эф},1} X_{O_2} - k_{\text{эф},2} X_{CO_2}, \\ \dot{K}_{CO} &= k_{\text{эф},2} \frac{2\mu_{CO}}{\mu_{CO_2}} X_{CO_2} + k_{\text{эф},3} \frac{\mu_{CO}}{\mu_{H_2O}} X_{H_2O}, \\ \dot{K}_{H_2O} &= -k_{\text{эф},3} X_{H_2O}, \quad \dot{K}_{H_2} = k_{\text{эф},3} \frac{\mu_{H_2}}{\mu_{H_2O}} X_{H_2O}. \end{aligned}$$

где  $\mu_k$  — молярная масса  $k$ -й компоненты;  $k_{\text{эф}}$  — эффективные константы скоростей реакций (индексы 1, 2, 3 — номера реакций из (10)),  $k_{\text{эф}} = \frac{1}{1/k + (1 + \epsilon_s)/\beta}$ ,  $k = k_0(T) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$  — кинетическая константа скорости реакции;  $\beta = \alpha / \bar{C}_p$  — коэффициент массопереноса, выражающий влияние диффузионных процессов.

Использование эффективной константы скорости реакции  $k_{\text{эф}}$  позволяет учесть соотношение между кинетическим и диффузионным режимами реагирования.

Скорость уноса массы углерода с единицы поверхности частицы определяется соотношением  $\dot{K}_C = \dot{K}_{O_2} + \dot{K}_{CO_2} + \dot{K}_{CO} + \dot{K}_{H_2O} + \dot{K}_{H_2}$ .

Количество теплоты, передаваемой газу с единицы поверхности частиц, отражающее влияние теплоты гетерогенных химических реакций на температуру газа и частиц, определяется параметром  $Q_r = \sum_k \sum_{\alpha} \dot{m}_{pk}^{\alpha} h_k(T) / \mu_k$ , где индексы  $k$  и  $\alpha$  — номер компоненты и номер химической реакции;  $h_k$  — молярная энтальпия компоненты;  $\dot{m}_{pk}^{\alpha}$  — скорость образования  $k$ -й компоненты газовой смеси в  $\alpha$ -й гетерогенной химической реакции.

Для рассматриваемой системы реакций имеем

$$\begin{aligned} Q_r &= (h_{CO_2}(T_S) - h_{O_2}(T)) \frac{k_{\text{эф},1} X_{O_2}}{m_{O_2}} + (2h_{CO}(T_S) - h_{CO_2}(T)) \frac{k_{\text{эф},2} X_{CO_2}}{m_{CO_2}} + \\ &+ (h_{H_2}(T_S) + h_{CO}(T_S) - h_{H_2O}(T)) m \frac{k_{\text{эф},3} X_{H_2O}}{m_{H_2O}}. \end{aligned}$$

При оценке влияния фазовых переходов можно принять простейшую модель испарения капли. Испарение начинается при нагреве капли до температуры кипения  $T_f$ . После

этого температура частиц дисперсной фазы остается неизменной  $T_S = T_f$ , и все подводимое тепло расходуется на испарение. В этих предположениях скорость уноса массы с единицы поверхности капли вследствие испарения определяется соотношением  $\dot{K} = \alpha \frac{T_g - T_f}{\dot{r}}$ , где  $T_g$  и  $\lambda_g$  — температура и коэффициент теплопроводности несущего газа;  $\dot{r}$  — теплота парообразования;  $\alpha$  — коэффициент теплоотдачи.

В рамках модели квазигомогенной среды представляет интерес рассмотреть и более общий случай, когда в газодисперсной смеси присутствуют мелкие и относительно крупные (далее “крупные”) частицы дисперсной фазы, для которых длина скоростной релаксации соизмерима с характерным линейным размером рассматриваемого течения. Мелкие частицы рассматриваются в рамках гомогенной модели, “крупные” частицы нужно рассматривать в рамках двухскоростной двухтемпературной сплошной среды. Частицы и мелкой и “крупной” фракций могут испаряться или вступать в химическое взаимодействие с несущим газом.

Принимая, что  $m_p$  — скорость перехода частиц “крупной” фракции дисперсной фазы в газ вследствие гетерогенных химических реакций или фазовых переходов, уравнения для гомогенной смеси несущего газа и мелких частиц дисперсной фазы (несущая среда) запишем в виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho^g u}{\partial z} + \frac{\partial \rho^g v}{\partial r} + \frac{\rho^g v}{r} &= m_p; \\ \rho^g u \frac{\partial u}{\partial z} + \rho^g v \frac{\partial u}{\partial r} &= -\frac{\partial p}{\partial z} + U_\mu + \dot{m}_p(u_p - u) - F_{p,z}; \\ \rho^g u \frac{\partial v}{\partial z} + \rho^g v \frac{\partial v}{\partial r} &= -\frac{\partial p}{\partial r} + V_\mu + \dot{m}_p(v_p - v) - F_{p,r}; \\ \rho^g u \frac{\partial H^g_0}{\partial x} + \rho^g v \frac{\partial H^g_0}{\partial y} &= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\mu}{Pr} \frac{\partial H^g_0}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \mu \left(1 - \frac{1}{Pr}\right) u \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\mu}{Pr} \frac{\partial h^g_p}{\partial r} - \\ &\quad - f_T \alpha (T - T_p) + \dot{m}_p (H_{p,g} - H^g_0) - \frac{1}{2} \dot{m}_p (\bar{V}_p - \bar{V})^2 - \bar{V}_p \cdot \bar{F}_p; \\ \frac{\partial \rho u X_k}{\partial x} + \frac{\partial \rho v X_k}{\partial y} + \frac{\rho v X_k}{y} &= \frac{1}{y^v} \frac{\partial}{\partial y} \left( y^v \left( \frac{\mu}{Sm} \right)_{ef} \frac{\partial X_k}{\partial y} \right) + \bar{W}_k + M^P_k + M_k; \\ \rho u \frac{\partial \kappa}{\partial z} + \rho v \frac{\partial \kappa}{\partial r} &= \frac{\partial}{\partial r} \mu_p \frac{\partial \kappa}{\partial r} + \mu_p \frac{1}{r} \frac{\partial \kappa}{\partial r} - (1 + \kappa) \dot{m}_p^g - \kappa \dot{m}_p \end{aligned}$$

Уравнения для переноса “крупных” частиц дисперсной фазы:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_p u_p}{\partial z} + \frac{\partial \rho_p v_p}{\partial r} + \frac{\rho_p v_p}{r} &= -\dot{m}_p, \quad \rho_p u_p \frac{\partial u_p}{\partial z} + \rho_p v_p \frac{\partial u_p}{\partial r} = F_{p,z}, \\ \rho_p u_p \frac{\partial v_p}{\partial z} + \rho_p v_p \frac{\partial v_p}{\partial r} &= F_{p,r}, \quad \rho_p u_p C_S \frac{\partial T_p}{\partial z} + \rho_p v_p C_S \frac{\partial T_p}{\partial r} = f_T \alpha (T - T_p) - m_p Q_r. \end{aligned}$$

В этих уравнениях  $\bar{F}_p$  – вектор силового взаимодействия гомогенной смеси и частиц “крупной” фракции. В простейшем случае при учете только лобового сопротивления частиц компоненты этого вектора определяются соотношениями  $F_{p,z} = f_q(u - u_p)$ ,  $F_{p,r} = f_q(v - v_p)$ . Параметры  $\dot{m}_p = N_p \dot{K} S_{\text{бок}}$ ,  $\dot{K}_p$ ,  $S_p$ ,  $d_S$ ,  $N_p$ ,  $\tilde{W}_k$ ,  $M_k$  для “крупных” частиц имеют тот же смысл что и соответствующие параметры для частиц в гомогенной газодисперсной смеси и определяются по параметрам “крупных” частиц.

К этим уравнениям нужно добавить уравнения типа (8) и (9) для определения характеристик “крупных” частиц: диаметра частиц и их количества.

В уравнениях переноса компонент газовой смеси изменение концентраций  $X_k$  как вследствие газофазных химических реакций, так и гетерогенных реакций между несущим газом и частицами и испарения или конденсации материала частиц учитывается слагаемыми  $\tilde{W}_k$ ,  $M_k^g$  и  $M_k$ . Слагаемое  $\tilde{W}_k$  представляет собой скорость изменения массы данной компоненты в единице объема вследствие газофазных химических реакций. Слагаемые  $M_k^g$  и  $M_k$  отражают изменение массы  $k$ -й компоненты вследствие физико-химического взаимодействия газа с материалом частиц в гомогенной смеси и частиц “крупной” фракции, параметры которых определяются в рамках модели двухскоростной, двухтемпературной сплошной среды. При этом имеем:  $M_k^p = m_p^g X_k^g$ ,  $M_k = m_p X_k^p$ , где  $\dot{m}_p^g$  – скорость изменения массы мелких частиц дисперсной фазы в гомогенной смеси,  $X_k^g$  и  $X_k^p$  – концентрации  $k$ -й компоненты в продуктах физико-химического взаимодействия материала мелких и “крупных” частиц с несущим газом. Скорость изменения массы гомогенной смеси определяется соотношением  $\dot{m}_p = \sum_k M_k$ .

При записи уравнения относительно массовой доли дисперсной фазы  $\mu$  использовано второе уравнение из (7), в которое по аналогии с уравнением для концентраций компонент газовой смеси введен эффективный “коэффициент вязкости”  $\mu_p$ . Подбором значения этого коэффициента можно менять степень влияния турбулентного перемешивания на изменение массовой доли мелких частиц дисперсной фазы. При  $\mu_p = 0$  дисперсная фаза не увлекается в турбулентное перемешивание, при  $\mu_p = \frac{\mu}{Sm}$  дисперсная фаза подвергается перемешиванию наравне с компонентами смеси газовой фазы.

Следует отметить, что вопросы определения параметров взаимодействия дисперсной и газовой фаз (в частности для полидисперсных течений) при их турбулентном перемешивании требуют отдельного рассмотрения [7].

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Стернин П.Е., Шрайбер А.А. Многофазные течения газа с частицами. Москва: Машиностроение, 1994. 320 с.
2. Тимошенко В.И. Теоретические основы технической газовой динамики. Киев: Наук. думка, 2013. 426 с.
3. Белоцерковец И.С., Тимошенко В.И. Маршевый расчет течения при взаимодействии сверхзвуковой турбулентной струи со спутным ограниченным дозвуковым потоком. *Вісн. Дніпропетров. ун-ту. Механіка*. 2008. Вип.11, 1, № 5. С. 30–41.
4. Марбл Ф. Динамика запыленных газов. Механика. *Период. сборник переводов иностранных статей*. 1971. № 6. С. 48–89.

5. Тимошенко В.И. Влияние объемного распределения температуры в угольных частицах на их прогрев и воспламенение в газодисперсном потоке. *Инж.-физ. журн.* 2014. **87**, № 4. С. 767–771.
6. Тимошенко В.И. Численное моделирование прогрева и воспламенения сухих и водонасыщенных угольных частиц в газодисперсном потоке. *Прикл. гидромеханика.* 2015. **17** (89), № 2. С. 64–72.
7. Шрайбер А.А., Гавин Л.Б., Наумов В.А., Яценко В.П. Турбулентные течения газовзвеси. Киев: Наук. думка, 1987. 240с.

Поступило в редакцию 26.10.2017

#### REFERENCES

1. Sternin, P. E. & Shraiber, A. L. (1994) Multiphase flows of a gas with particles. Moscow: Mechanical Engineering (in Russian).
2. Timoshenko, V. I. (2013) Theoretical foundations of technical gas dynamics. Kiev: Naukova Dumka (in Russian).
3. Belotserkovets, I. S. & Timoshenko, V. I. (2008) March flow calculation for the interaction of a supersonic turbulent jet with a confined limited subsonic flow. Bulletin of the Dnipropetrovsk University. Mechanics, Iss. 11, 1, No. 5, pp. 30 (in Russian).
4. Marble, F.E. (1970) Dynamics of dusty gases. Annual Rev. Fluid Mechanics, 2, pp. 397-446.
5. Timoshenko, V. I. (2014). Influence of the volume distribution of temperature in coal particles on their heating and ignition in a gas-dispersed flow. J. Engineering Physics and Thermophysics, 87, No. 4, pp. 767-771 (in Russian).
6. Timoshenko, V. I. (2015). Numerical simulation of heating and ignition of dry and water-saturated carbon particles in a gas-dispersed stream. Applied hydromechanics, 17 (89), No. 2, pp. 64-72 (in Russian).
7. Shrayber, A. A., Gavin, L.B., Naumov, V. A. & Yatsenko, V. P. (1987). Turbulent flows of a gas suspension. Kiev: Naukova Dumka (in Russian).

Received 26.10.2017

В.И. Тимошенко

Інститут технічної механіки НАН України і Державного космічного агентства України, Дніпро  
E-mail: vitymoshenko@nas.gov.ua

#### КВАЗІГОМОГЕННА МОДЕЛЬ ГАЗОДИСПЕРСНИХ ТЕЧІЙ З ХІМІЧНИМИ РЕАКЦІЯМИ ТА ФАЗОВИМИ ПЕРЕТВОРЮВАННЯМИ

Наводиться формулювання і дається стислий опис квазігомогенної математичної моделі газодисперсних течій за наявності нерівноважних газофазних і гетерогенних хімічних реакцій. Розглянуто випадок, коли в квазігомогенній газодисперсній суміші присутні крім дрібних частинок і відносно великі частинки дисперсної фази.

**Ключові слова:** газодисперсні течії, термогазодинамічні і тепло-масообмінні процеси, фазові переходи, гетерогенні хімічні реакції.

V.I. Timoshenko

Institute of Technical Mechanics of the NAS of Ukraine and State Space Agency of Ukraine, Dnieper  
E-mail: vitymoshenko@nas.gov.ua

#### QUASIHOMOGENEOUS MODEL OF GAS-DISPENSED FLOWS WITH CHEMICAL REACTIONS AND PHASE TRANSITIONS

The formulation and description of a quasihomogeneous mathematical model of gas-dispersed flows in the presence of a nonequilibrium gas-phase and heterogeneous chemical reactions is given. The case where, in addition to fine particles, relatively large particles of a dispersed phase are present in a quasihomogeneous gas-dispersed mixture is considered.

**Keywords:** gas-dispersed flows, thermogasdynamic, heat and mass transfer processes, phase transitions, heterogeneous chemical reactions.

doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2018.02.043>

УДК 539.188;537.186

**О.Б. Шпеник, О.В. Пилипчинець, А.М. Завілопуло**

Інститут електронної фізики НАН України, Ужгород

E-mail: gzavil@gmail.com

## **Фрагментація молекули РТСДА електронним ударом**

*Представлено академіком НАН України О.Б. Шпеником*

*Методом мас-спектрометрії електронного удару досліджено повну та дисоціативну іонізацію молекули 3, 4, 9, 10-діангідриду тетракарбоксілової кислоти перилена  $C_{24}O_6H_8$  (РТСДА). Встановлено, що основними каналами розпаду молекули електронним ударом є процеси утворення фрагментарних іонів, а саме — периленового ядра  $C_{20}H_8^+$ , його половини  $C_{10}H_4^+$  та  $CO^+$ ,  $CO_2^+$  і  $O^+$ . Досліджено також функції повної (інтегральної) іонізації молекули РТСДА та фрагментарних іонів, а методом найменших квадратів за пороговою ділянкою кривої повного відносного перерізу іонізації визначена енергія іонізації молекули РТСДА та енергії появи іонів фрагментів. Визначені температурні залежності формування найбільш інтенсивних іонів фрагментів в інтервалі температур 320—500 К при енергії електронів 80 еВ.*

**Ключові слова:** іонізація, електронний удар, фрагментарні іони, енергія появи.

У сучасних наукоємних технологіях широко застосовуються органічні речовини (електроактивні молекули), в тому числі в приладах з використанням молекулярної електроніки [1]. Робота молекулярних електронних пристроїв базується на перенесенні електронів через молекули, при цьому відбуваються елементарні процеси взаємодії молекул з електронами різної енергії [2]. Особливості взаємодії визначаються як величиною енергії електронів, так і структурою самої молекули. Незважаючи на широке застосування органічних молекул у молекулярній електроніці, в радіаційній хімії, біології та медицині, не існує достатньо інформації, яка стосується їх взаємодії з електронами. Це обумовлює потребу в дослідженнях процесів взаємодії електронів із складними молекулами, зокрема фрагментації молекул під дією електронів. При фрагментації молекул внаслідок взаємодії з електронами утворюються радикал-іони, які призводять до гасіння люмінесценції, що викликає деградацію пристроїв молекулярної електроніки. У зв'язку з цим явищем вивчення як мас-спектрів електроактивних молекул при різних енергіях іонізуючих електронів, так і визначення ефективних перерізів прямої та дисоціативної іонізації є актуальним. Зазначимо про певні експериментальні труднощі при дослідженні іонізації електроактивних молекул, що підтверджується обмеженим числом даних, не дивлячись на значний інтерес до них з боку роз-

© О.Б. Шпеник, О.В. Пилипчинець, А.М. Завілопуло, 2018

ISSN 1025-6415. Допов. Нац. акад. наук Укр. 2018. № 2

43

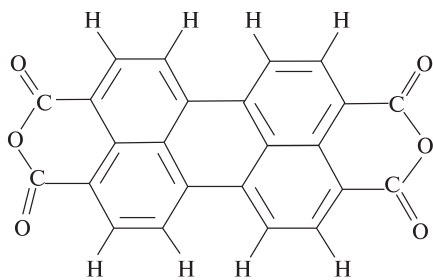
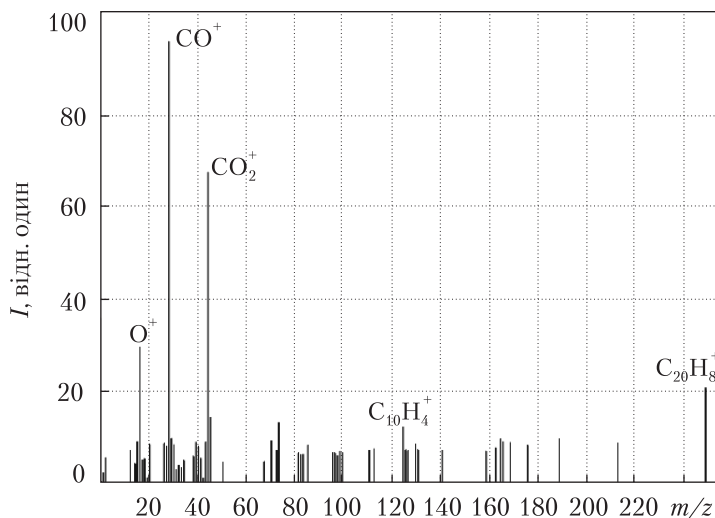


Рис. 1. Структура молекули PTCDA

Рис. 2. Мас-спектр молекули PTCDA (U<sub>i</sub>=80 eV)



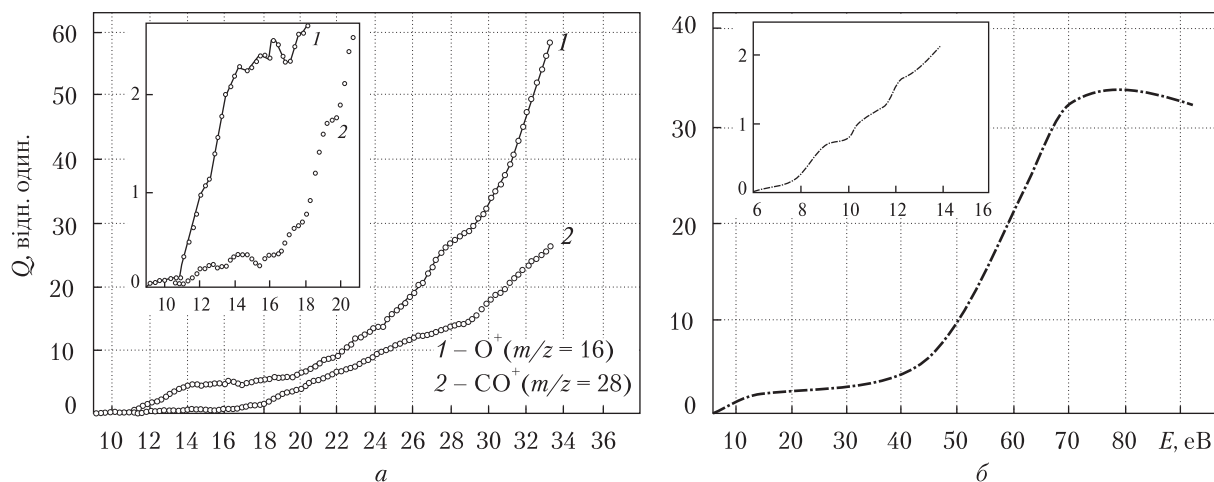
робників приладів молекулярної електроніки. Нами в роботах [3, 4] наведені результати дослідження процесів однократної і дисоціативної іонізації молекули 1,4-бі (2,5-фенілоксазоліл) бензолу (РОРОР) та молекули 9,10-бі (фенілетинил) антрацену (ВРЕА) електронним ударом у газовій фазі.

У даній роботі вперше проведені мас-спектрометричні дослідження і виміряні енергетичні залежності ефективного перерізу однократної іонізації молекули 3,4,9,10-діангідриду перилена-тетракарбонної кислоти (PTCDA, C<sub>24</sub>O<sub>6</sub>H<sub>8</sub>) у широкому інтервалі енергій бомбардуючих електронів та температур випаровування молекул. Досліджувався стандартний зразок фірми Sigma-Aldrich (продукт № 77350).

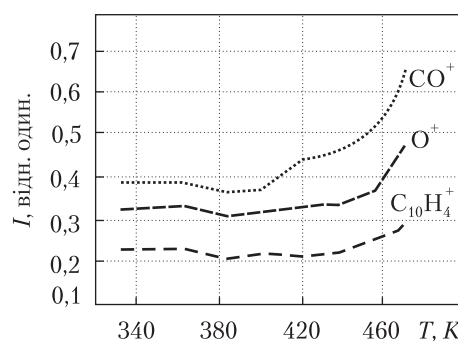
Як вже наголошено вище, дослідження складних органічних молекул — це дуже цікавий, актуальний і перспективний об'єкт для органічної електроніки, так як вони мають унікальні багатообіцяючі оптичні та електронні властивості. Завдяки здатності формувати тонкі шари кристалічної структури на різних поверхнях їх найчастіше використовують в якості органічних плівок у фотогальванічних перетворювачах енергії та світловипромінювальних пристроях. Слід зауважити, що експерименти в більшості опублікованих робіт, присвячених молекулі PTCDA, виконані методами електронної, фотоелектронної [5, 6] і рентгенівської спектроскопії [7]. Були також проведені ретельні дослідження процесів з вивчення утворення від'ємних іонів при взаємодії електронів з такими молекулами [8]. Тому дослідження електронної іонізації з виходом позитивних іонів значно розширюють знання про електронну структуру молекули PTCDA. Не менш актуальним є дослідження закономірностей і особливостей взаємодії електронів малих енергій з молекулами PTCDA, зокрема, дослідження процесів утворення іонів, зокрема фрагментарних іонів, а також вимірів функцій іонізації молекул електронним ударом.

Схема структури молекули PTCDA наведена на рис. 1. Вона складається з периленового ядра (п'ять бензольних кілець), до якого з кожної сторони прикріплені дві ангідридні групи, що містять по три атома кисню. Молекули PTCDA мають помірну хімічну реактивність і утворюють на різних підкладках добре впорядковані плівки, що мають вигляд “цегляної кладки” [7].





**Рис. 3.** Відносні перерізи утворення іонів фрагментів кисню та окису вуглецю (а) та повний відносний переріз іонізації молекули РТСДА (б), на вставках — порогові ділянки



**Рис. 4.** Температурні залежності утворення фрагментарних іонів ( $U_i = 80$  еВ)

Експерименти виконувалися на установці з монопольним мас-спектрометром MX 7304A [9] з розділенням по масі  $\Delta M = 1$  Да. Молекулярний пучок РТСДА формувався за допомогою джерела ефузійного типу, концентрація молекул в області взаємодії з електронами була близькою до  $10^{10} - 10^{11}$  см $^{-3}$ . Джерело іонів з електронною іонізацією працювало в режимі стабілізації струму і дозволяло отримувати пучки електронів з фіксованою енергією від 5 до 90 еВ при струмах в 0,05–0,5 мА і розкидом електронів по енергії  $\Delta E = 250$  мЕВ. Калібрування шкали мас проводили по ізотопах атомів Аг і Хе, а шкали енергій електронів — по початковій ділянці функції іонізації молекули N $_2$ . Експеримент мав два етапи: на першому — вимірювався мас-спектр у діапазоні мас 0–400 а.о.м., на другому — енергетичні залежності перерізів дисоціативної іонізації фрагментарних іонів, особливу увагу при цьому приділяли вивченню порогових залежностей іонізації.

Зауважимо, що в мас-спектрах, одержаних у роботі [5], піки з  $m/z = 392$ , що відповідають повній масі молекули РТСДА, не знайдено. У [8] спостерігався від'ємний молекулярний іон [РТСДА] $^-$  ( $m/z = 392$ ) та фрагментарні аніони з масовими числами  $m/z = 348$ , 336 і 320. Виникнення цих іонів відповідає відриву від молекулярного аніона карбонільних груп та діоксиду вуглецю, що призводить до виникнення фрагментів дослідженої молекули: [РТСДА-CO $_2$ ] $^-$ , [РТСДА-2(CO)] $^-$  і [РТСДА-CO-CO $_2$ ] $^-$  відповідно. Тобто, молекула РТСДА ефективно приєднує до себе повільний електрон (0–10 еВ), утворюючи від'ємний іон. Відрив електрона від вихідної молекули і перетворення в позитивний іон відбувається при більших енергіях електронів ( $E > 10$  еВ).

При зіткненні електронів з молекулами РТСДА можливі кілька альтернативних шляхів процесу виникнення позитивно заряджених іонів. На рис. 2 представлено один із одержаних мас-спектрів молекули РТСДА в діапазоні мас 0–260 а.о.м., при температурі джерела 480 К і енергії іонізуючих електронів  $E = 80$  еВ. Саме в цьому діапазоні мас спостерігається найбільш інтенсивний вихід іонів, що виникають внаслідок дисоціативної іонізації молекули РТСДА електронним ударом.

Аналізуючи отриманий мас-спектр, можна відмітити, що найбільш інтенсивні піки відповідають іонам атомарного кисню ( $O^+$ ), окису та двоокису вуглецю ( $CO^+$ ) та ( $CO_2^+$ ). В області важких мас виділяються молекулярні фрагменти при  $m/z = 248$  і  $124$ , які відповідають периленовому ядру молекули  $C_{20}H_8$  і його половині  $C_{10}H_4$ . Це свідчить про те, що, як у випадку утворення від'ємних іонів [8], так і у випадку утворення позитивних, іони з  $m/z = 28$  і  $44$  найбільш ефективні. Близькі за інтенсивністю сигнали, які відповідають іонам  $CO^+$  і  $CO_2^+$ , вказують на те, що взаємодія електронів з молекулами РТСДА призводить до відриву і розкладання карбоксильних груп. Поява атомарного іона кисню ( $m/z = 16$ ), на наш погляд, обумовлена сумарним процесом дисоціації молекул  $CO_2$  ( $CO_2 = CO + O$ ) та локалізації заряду на атоми кисню (див. рис. 1) при  $\beta$ -розриві молекулярного іона [9]. З іншого боку, наявність у мас-спектрі іонів молекул  $CO$  і  $CO_2$  слід вважати результатом фрагментації нестабільної дикарбоксильної групи  $C_2O_3$  [5, 10].

Налаштувавши мас-спектрометр на виділення певної маси, вимірювалися відносні перерізи формування найбільш інтенсивних фрагментарних іонів, що виникають в процесі дисоціативної іонізації молекули РТСДА від порогу процесу до 90 еВ, а повний відносний переріз іонізації було отримано шляхом вимірювання повного струму на іонний колектор. На рис. 3, а представлені криві дисоціативної іонізації вихідної молекули атома кисню з утворенням іона  $O^+$  і молекулярного іона окису вуглецю  $CO^+$ . Як видно, від порогу процесу криві плавно наростають із збільшенням енергії бомбардуючих електронів, на яких з'являються незначні особливості у вигляді зломів, особливо вони чітко проявляються на пороговій ділянці функції іонізації (див. вставку на рис. 3, а).

Пояснити особливості на енергетичних залежностях можна включенням нових каналів реакції і їх взаємодією (див. вставку на рис. 3, б). Природа появи цих особливостей потребує

**Енергії іонізації (виділено жирним) та енергії появи іонів фрагментів молекули РТСДА**

Іон	$E_{ip}$ , eV					$E_{ap}$ , eV. Експеримент (наші дані)
	Експеримент		Розрахунок			
	наші дані	[11]	[12]	[13]	[14]	
$C_{24}O_6H_8^+$ , $m/z = 392$	<b><math>8,11 \pm 0,25</math></b>	8,2	8,00	8,14	7,68	—
$O^+$ , $m/z = 16$	—	—	—	—	—	$10,61 \pm 0,25$
$CO^+$ , $m/z = 28$	—	—	—	—	—	$11,54 \pm 0,25$
$CO_2^+$ , $m/z = 44$	—	—	—	—	—	$12,11 \pm 0,25$
$C_{20}H_8^+$ , $m/z = 248$	—	—	—	—	—	$17,40 \pm 0,25$
$C_{10}H_4^+$ , $m/z = 124$	—	—	—	—	—	$21,50 \pm 0,25$

детального теоретичного розгляду з урахуванням енергії зв'язку в молекулі PTCDA, для якої найменша (3,6 еВ) відповідає одинарному C–C-зв'язку між периленовим ядром і термінальною карбоксильною групою. Найбільш перспективними в цьому плані, на наш погляд, є розрахунки електронної структури на основі теорії функціонала густини (ТФГ). Так, в роботі [11] показано, що різниця енергій LUMO-НОМО для молекули PTCDA, яку розраховано за різницею енергій електронного споріднення та іонізації, добре збігається з даними експерименту.

У таблиці представлені енергії появи іонів фрагментів і енергія іонізації молекули PTCDA, які визначені методом найменших квадратів [4] за пороговими ділянками енергетичних залежностей іонів фрагментів і повного відносного перерізу іонізації молекули PTCDA.

Як відомо [3, 7], для електроактивних молекул, до яких відносяться молекули PTCDA, температура речовини в газовій фазі має значний вплив на процес випаровування і на зміну структури молекули, що призводить до зменшення енергії зв'язку та, відповідно, зміни ефективності її розвалу і, таким чином, співвідношення інтенсивності фрагментів при взаємодії молекул з електронами малих енергій з температурою може змінюватись. Для з'ясування впливу температури на процеси дисоціації нами були виміряні температурні залежності формування найбільш інтенсивних фрагментарних іонів в інтервалі температур 320–500 К при енергії електронів 80 еВ. Ці залежності показані на рис. 4. Як видно з рисунку, температурні залежності утворення іонів фрагментів різняться: мають тенденцію збільшення інтенсивності з ростом температури – для іонів  $O^+$  і  $CO^+$  починається різке зростання після 460 К, а для іонів  $C_{10}H_4^+$  зростання дуже повільне. Оскільки сублімація молекул PTCDA починається при температурі, що вища за 630 К, то термічне руйнування внутрішньомолекулярних зв'язків малоімовірно в наших умовах [5], тому температура зразка впливає на інтенсивність утворення окремих компонент, для яких енергії зв'язку близькі до термічних [7].

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Di Ventra M., Evoy S., Heflin J. R. (Eds.). Introduction to Nanoscale Science and Technology. Boston: Kluwer. 2004. 611 p.
2. Кухто А.В. Электролюминесценция тонких пленок органических соединений (Обзор). *Журн. прикл. спектроскопии*. 2003. **70**, № 2. С.151–176.
3. Romanova L, Zavilopulo A., Kukhta A. et al. Dissociative ionization of 1,4-bis(2,5-phenyloxazolyl) benzene. *Inter. J. Mass Spectrom.* 2009. **279**. P. 10–14.
4. Kukhta A.V., Kukhta I.N., Zavilopulo A.N., Agafonova A.S., Shpenik O.B. Ionization of 4,4'-bis(phenylethynyl)- anthracene by electron impact. *Eur. J. Mass Spectrom.* 2009. **15**. P. 563–570.
5. Ramonova A.G., Tvauri I.V., Khubezhov S.A., et al. Photoinduced decomposition of PTCDA molecules and desorption of their fragments from the films formed on the GaAs(110) surface. *Russian J. Phys. Chemistry A*. 2015. **89**. P. 1944–1947. doi: <https://doi.org/10.1134/S0036024415100271>
6. Dori N., Menon M., Kilian L., et al. Valence electronic structure of gas-phase 3,4,9,10-perylene tetracarboxylic acid dianhydride: Experiment and theory, *Phys. Rev. B*. 2006. **73**. 195208. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.195208>
7. Cho S.W., Newby D., DeMasi Jr.A., Smith K.E., Piper L.F.J. and Jones Citation T.S. Determination of the individual atomic site contribution to the electronic structure of 3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic-dianhydride (PTCDA). *The J. Chem. Physics*. 2013. **139**. 184711). doi: <https://doi.org/10.1063/1.4829764>
8. Пшеничнюк С.А., Кухто А.В., Кухто И.Н., Комолов А.С. Спектроскопические состояния отрицательных ионов PTCDA и их связь с максимумами плотности вакантных состояний зоны проводящего моста. *Журн. техн. физики*. 2011. Вып. 81, № 6. С. 8–13.

9. Zaviropulo A.N., Markush P.P., Shpenik O.B., Mykyta M.I. Electron Impact Ionization and Dissociative Ionization of Sulfur in the Gas Phase. *Techn. Physics*. 2014. **59**. № 7. P. 951–958.
10. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. Москва: БИНОМ, 2003. 493 с.
11. Тихонов Е.В., Успенский Ю.А., Хохлов Д.Р. Особенности электронной структуры и фотоэмиссионных спектров органических молекулярных полупроводников: молекулы металл-фталоцианинов и РТСДА. *Письма в ЖЭТФ*. 2013. **98**. Вып. 1. С. 17–22. doi: <http://dx.doi.org/10.7868/S0370274X13130043>
12. Marom N., Ren X., Moussa J.E., Chelikowsky J.R. and Kronik L. Electronic structure of copper phthalocyanine from  $G_0W_0$  calculations. *Phys. Rev. B*. 2011. **84**. 195143. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.195143>
13. Sharifzadeh S., Biller A., Kronik L. JB Neaton Quasiparticle and optical spectroscopy of the organic semiconductors pentacene and PTCDA from first principles. *Phys. Rev. B*. 2012. **85**. 125307. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.125307>
14. Blase X., Attaccalite C., Olevano V. First-principles GW calculations for fullerenes, porphyrins, phtalocyanine, and other molecules of interest for organic photovoltaic applications. *Phys. Rev. B*. 2011. **83**. 115103. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.115103>

Надійшло до редакції 18.10.2017

## REFERENCES

1. Di Ventra, M., Evoy, S. & Heflin, J. R. (Eds). (2004). Introduction to Nanoscale Science and Technology. Boston: Kluwer Academic Publishers.
2. Kukhta, A. V. (2003). *J. Appl. Spectroscopy*. 70, No. 2, pp. 151-176 (in Russian).
3. Romanova, L, Zaviropulo, A., Kukhta, A. et al. (2009). Dissociative ionization of 1,4-bis(2,5-phenyloxazolyl) benzene. *Inter. J. Mass Spectrometry*, 279, pp. 10-14.
4. Kukhta, A. V., Kukhta, I. N., Zaviropulo, A. N., Agafonova, A. S. & Shpenik, O. B. (2009). Ionization of 4,4'-bis(phenylethynyl)- anthracene by electron impact. *Eur. J. Mass Spectrom*, 15, pp. 563-570.
5. Ramonova, A. G., Tvauro, I. V., Khubezhov, S. A., et al. (2015). Photoinduced decomposition of PTCDA molecules and desorption of their fragments from the films formed on the GaAs(110) surface. *Russian J. Phys. Chemistry A*, 89, pp. 1944-1947. doi: <https://doi.org/10.1134/S0036024415100271>
6. Dori, N., Menon, M., Kilian, L., et al. (2006). Valence electronic structure of gas-phase 3,4,9,10-perylene tetracarboxylic acid dianhydride: Experiment and theory, *Phys. Rev. B*, 73. 195208. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.195208>
7. Cho, S. W., Newby, D., DeMasi, Jr. A., Smith, K. E., Piper, L. F. J. & Jones Citation T.S. (2013). Determination of the individual atomic site contribution to the electronic structure of 3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic-dianhydride (PTCDA). *The J. Chem. Physics*, 139. 184711). doi: <https://doi.org/10.1063/1.4829764>
8. Pshenychnyuk, S. A., Kukhta, A. V., Kukhta, I. N. & Komolov, A. C. (2011). *J. Tech. Phys.*, Iss. 81, No. 6, pp. 8-13 (in Russian).
9. Zaviropulo, A. N., Markush, P. P., Shpenik, O. B. & Mykyta, M. I. (2014). Electron Impact Ionization and Dissociative Ionization of Sulfur in the Gas Phase. *Tech. Phys.*, 59. No. 7, pp. 951-958.
10. Lebedev, A. T. (2003). *Mass Spectrometry in Organic Chemistry*, Moscow: BINOM.
11. Tichonov, E. V., Uspenskii, Yu. A. & Chochlov, D. P. (2013). *J. Exper. Teor. Phys. Letters*, 98, Iss. 1, pp. 17-22. doi: <http://dx.doi.org/10.7868/S0370274X13130043> (in Russian).
12. Marom, N., Ren, X., Moussa, J. E., Chelikowsky, J. R. & Kronik, L. (2011). Electronic structure of copper phthalocyanine from  $G_0W_0$  calculations. *Phys. Rev. B*, 84. 195143. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.195143>
13. Sharifzadeh, S., Biller, A. & Kronik, L. (2012). JB Neaton Quasiparticle and optical spectroscopy of the organic semiconductors pentacene and PTCDA from first principles. *Phys. Rev. B*, 85, 125307. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.125307>
14. Blasé, X., Attaccalite, C. & Olevano, V. (2011). First-principles GW calculations for fullerenes, porphyrins, phtalocyanine, and other molecules of interest for organic photovoltaic applications. *Phys. Rev. B*, 83, 115103. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.115103>

Received 18.10.2017

О.Б. Шпенник, О.В. Пилипчинец, А.Н. Завилопуло

Институт электронной физики НАН Украины, Ужгород

E-mail: gzavil@gmail.com

#### ФРАГМЕНТАЦИЯ МОЛЕКУЛЫ PTCDA ЭЛЕКТРОННЫМ УДАРОМ

Методом масс-спектрометрии электронного удара исследовано полную и диссоциативную ионизацию молекулы 3,4,9,10-диангирида тетракарбоксовой кислоты перилена  $C_{24}O_6H_8$  (PTCDA). Установлено, что основными каналами развала молекул электронным ударом является образование фрагментарных ионов, при этом наиболее интенсивными в масс-спектре ионы — периленового ядра  $C_{20}H_8$ , его половина  $C_{10}H_4$ , а также  $CO^+$ ,  $CO_2^+$  и  $O^+$ . Исследованы сечения полной ионизации молекулы PTCDA и фрагментарных ионов, а методом наименьших квадратов по начальным участкам кривых определены энергии ионизации молекулы PTCDA и энергии появления ионов фрагментов. Измерены температурные зависимости формирования наиболее интенсивных фрагментарных ионов в интервале температур 320–500 К при энергии электронов 80 эВ.

**Ключевые слова:** ионизация, электронный удар, фрагментарные ионы, энергия появления.

O.B. Shpenik, O.V. Pylipchynets, A.M. Zavilopulo

Institute of Electronic Physics of the NAS of Ukraine, Uzhhorod

E-mail: gzavil@gmail.com

#### FRAGMENTATION OF A PTCDA MOLECULE BY ELECTRON IMPACT

The dissociative ionization of a 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride (PTCDA) molecule is investigated by the mass spectrometry method. It has been established that the basic process is the decay of a PTCDA molecule. The most intense in the mass spectrum are the fragment ions perylene core  $C_{20}H_8$ , its half  $C_{10}H_4$ , carbon dioxide, carbon monoxide, and atomic oxygen. The appearance energies of fragment ions  $O^+$  and  $CO^+$  are determined by the least-squares method ( $E = 10.61$  eV for  $O^+$ ); ( $E = 11.54$  eV for  $CO^+$ ). The temperature dependence of the most intense ions formation in the temperature range 320–500 K are measured at an electron energy of 80 eV.

**Keywords:** ionization, electron impact, fragment ions, appearance energy.

doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2018.02.050>

УДК 532.529: 536.24 536.423

**В.В. Панин, Ф.А. Кривошей, А.А. Сємин**

Государственный университет инфраструктуры и технологий, Киев

E-mail: seudme.duit@gmail.com

## **Статистический метод обработки экспериментальных данных о кипении водных растворов полимеров**

*Представлено академиком НАН Украины А. А. Халатовым*

*На основе статистического подхода, адекватного стохастическому характеру кипения, реконструированы явления самоорганизации, связанные с упорядоченными периодическими изменениями (автоколебаниями) гидродинамического и теплового режимов при кипении закалочных сред — водных растворов полимеров.*

**Ключевые слова:** водный раствор, полимер, кипение, закалочная среда.

При движении неньютоновских жидкостей (полимеров, расплавов парафинов и др.) в ротационном вискозиметре и истечении их из капилляров были обнаружены и исследованы авто- и стохастические колебания, связанные, в частности, с упорядоченным изменением касательных напряжений [1–3]. Если пренебречь эффектами диссипации, то эти колебания представляют собой гидродинамические адиабатные процессы самоорганизации, связанные с подводом к системе механической энергии. Использование в технологии термообработки металлов в качестве закалочных сред водных растворов различных полимеров определяет интерес к их гидродинамическому и тепловому поведению при термическом воздействии на них. Оказалось, что при определенных условиях в водных растворах полимеров возникают взаимосвязанные гидродинамические и тепловые процессы, сочетающие в себе черты не только стохастического, но и упорядоченного поведения. Так, при погружении стальных образцов, нагретых до температур 1073–1173 К, в водные растворы полимеров с определенной концентрацией происходит ударное поверхностное вскипание, на фоне которого развиваются затухающие периодические изменения гидродинамических и тепловых режимов при кипении. При этом гидродинамические автоколебания отождествляются с периодическими макроскопическими изменениями гидродинамической обстановки на поверхности, обусловленными критическими явлениями перехода от пленочного к пузырьковому кипению. В отличие от чисто гидродинамических явлений самоорганизации, связанных только со структурными изменениями полимеров, для термического воздействия на них характерно сложное взаимное влияние гидродинамики и теплообмена, отягощенное термодеструкцией. При этом практически единственной доступной для измерений величиной является температура на поверхности и внутри охлаждаемого металлического об-

© В.В. Панин, Ф.А. Кривошей, А.А. Сємин, 2018



разца. Ранее экспериментально наблюдаемые колебания температуры на поверхности образцов, охлаждаемых в водных растворах полимеров, как правило, ассоциировались с ошибками ее измерений. Это в какой-то мере объяснимо, если учесть стохастический характер кипения, высокие скорости охлаждения (до 200 К/с) и несовершенство методов измерений. Корректное экспериментальное доказательство достоверности колебаний температуры после ударного вскипания водных растворов полимеров, по-видимому, впервые было получено в [4]. Путем многократных измерений электропроводности  $G$  пристенного слоя жидкости (пара) установлено, что колебания во времени температуры поверхности  $T$  коррелируют с колебаниями электропроводности и адекватны определенным периодическим процессам на поверхности образцов. Авторы [4] объясняют периодический характер изменения  $G(t)$  и  $T(t)$  внезапным переходом от пленочного кипения к пузырьковому, после чего возникает новая фаза пленочного кипения, причем такой процесс может повторяться многократно. Однако методика экспериментальных исследований [4] не позволяет получить количественные характеристики автоколебаний.

Хотя гидродинамические уравнения могут иметь решения с чисто статистическими свойствами [5], система уравнений взаимосвязанных процессов теплопереноса при кипении водных растворов полимеров на поверхности остается незамкнутой. Причиной этого является отсутствие аналитического описания критических явлений перехода пленочного кипения в пузырьковое и сопутствующей ему неустойчивости. Даже при наличии одной фазы кипения (развитого пузырькового или пленочного) система уравнений теплопереноса не дает адекватного гидродинамического описания спонтанных процессов образования и схлопывания ансамбля пузырьков, метастабильного состояния паровой пленки, развития и затухания автоколебаний с учетом структурных изменений полимеров и термодеструкции. Поэтому целесообразен интегрированный подход к оценке явлений самоорганизации, который, учитывая стохастическую природу кипения, давал бы возможность получить количественные оценки автоколебаний. Функциональной зависимостью, позволяющей в рамках статистического подхода реконструировать тепловую и гидродинамическую ситуации, характерные для пленочного и пузырькового кипения водополимеров, является временная зависимость плотности теплового потока  $q(t)$  на поверхности образца. Динамика характеристики  $q(t)$  содержит интегрированную информацию о взаимосвязанных гидродинамических и тепловых процессах на поверхности, структурных изменениях и позволяет идентифицировать гидродинамические автоколебания при кипении.

Статистический метод реконструкции тепловых автоколебаний по экспериментальным температурам заключается в следующем. При допущениях об одномерности температурного поля в среднем по высоте сечения образца и постоянстве удельной теплоемкости приближенная функция плотности теплового потока на поверхности кипения определяется из уравнения нестационарной теплопроводности и имеет вид

$$q(R, t) = R^{-1} \int_0^R c_p \rho r \frac{\partial T}{\partial t} dr, \quad (1)$$

где  $r$ ,  $R$  — соответственно текущий и конечный радиусы цилиндра;  $c_p \rho$  — удельная объемная теплоемкость, которая вследствие слабой зависимости от температуры принята постоянной, равной среднеинтегральной в рассматриваемом диапазоне температур 375–1173 К.

Интегрируя выражение (1) по времени, получаем интегральное уравнение I рода относительно плотности теплового потока на поверхности  $q(R, t)$ :

$$\int_0^t q(R, t') dt' = R^{-1} c_p \rho \int_0^R r (T - T_n) dr, \quad (2)$$

где  $T_n(r)$  — начальное распределение температур. Известно, что задача определения функции  $q(R, t)$  из уравнения (2) некорректна, так как его решения неустойчивы относительно не точно заданной правой части, содержащей измеренные температуры. Для устранения некорректности используем статистический подход.

Специфические процессы поверхностного кипения водных растворов полимеров имеют явно выраженный статистический характер. Если учесть, что измеряемые температуры и время являются реализациями некоторых случайных процессов, то вследствие стохастичности эксперимента эти величины представимы в виде суммы осредненного и случайного слагаемых:  $T = \langle T \rangle + \delta T(t)$ ,  $t = \langle t \rangle + \delta t$ .

Рассмотрим функционал типа:

$$F = \int_0^t q(R, t') dt',$$

где  $q = -\lambda(\partial T / \partial r)$  — детерминированная функция;  $t$  — случайная, причем  $t = \langle t \rangle + \delta t$ ,  $\langle \delta t \rangle = 0$ , а корреляционная функция, как показано в [6], может быть описана гауссовским дельта-коррелированным процессом:

$$\langle \delta t_1, \delta t_2 \rangle = \sigma_t^2 \delta(t_1 - t_2), \quad (3)$$

где  $\sigma_t^2$  — дисперсия отсчета времени. Учитывая, что  $q = \langle q \rangle + \delta q(t)$ , статистически осредненный функционал  $F$  по реализациям случайных  $\delta t$ :

$$\langle F \rangle = \int_0^{\langle t \rangle} \langle q \rangle d\langle t' \rangle + \int_0^{\langle t \rangle} \langle q \delta t \rangle d\langle t' \rangle. \quad (4)$$

Расщепляя статистическую нелинейность  $\langle q \delta t \rangle$  по формуле Фурутцу–Новикова [7] с учетом корреляционной функции (3) и подставляя результат в (4), находим

$$\langle F \rangle = \int_0^{\langle t \rangle} \langle q \rangle d\langle t' \rangle + \sigma_t^2 \langle q \rangle. \quad (5)$$

Выражение (5) может быть получено также с помощью преобразования Лапласа случайной функции. Пусть  $q(t)$  — функция случайного аргумента с корреляционной функцией (3). В первом приближении интенсивность флуктуаций  $\delta t$ , соответствующих случайным ошибкам измерений, можно положить малой, тогда допустимо сохранить первые два члена разложения по  $\delta t$  экспоненты флуктуаций в преобразовании Лапласа:

$$q(s) = \int_0^{\infty} q(t) \exp(-st) dt.$$

В линейном приближении имеем

$$q(s) = \int_0^{\infty} (q + \delta q) \exp(-st)(1 + s\delta t) dt.$$

Осредняя это выражение по реализациям случайных  $\delta t$ , после преобразований получаем связь между изображениями детерминированной и осредненной случайной функции  $\langle q(s) \rangle$ :

$$q(s) = (1 + \sigma_t^2 s) q(s). \quad (6)$$

Соответствующая выражению (6) связь между оригиналами детерминированной и осредненной случайной функции имеет вид

$$\langle q(t) \rangle = \alpha \int_0^t q(t') \exp[-\alpha(t-t')] dt',$$

где  $\alpha = \sigma_t^{-2}$ . Из этого выражения следует, что при  $\sigma_t \rightarrow 0$  ( $\alpha \rightarrow \infty$ )  $\langle q(t) \rangle \rightarrow q(t)$ . Очевидно, что применив для нахождения среднего значения функционала  $F$  преобразование Лапласа случайной функции и связь (6), сразу получаем результат (5). Таким образом, преобразование Лапласа случайной функции эквивалентно процедуре статистического осреднения ее соответствующего функционала. Преобразование Лапласа случайной функции может быть обосновано следующим образом. Пусть  $\varphi(t) = \langle \varphi(t) \rangle + \delta\varphi(t)$  — случайная функция, рассмотрим ее функционал — преобразование Лапласа:

$$L[\langle \varphi \rangle + \delta\varphi] = \int_0^{\infty} (\langle \varphi \rangle + \delta\varphi) \exp(-st) dt,$$

где  $\exp(-st)$  — детерминированная функция. Разложим функционал  $L$  в функциональный ряд Тейлора [7] по функции  $\delta\varphi(t)$  в окрестности  $\delta\varphi \sim 0$ :

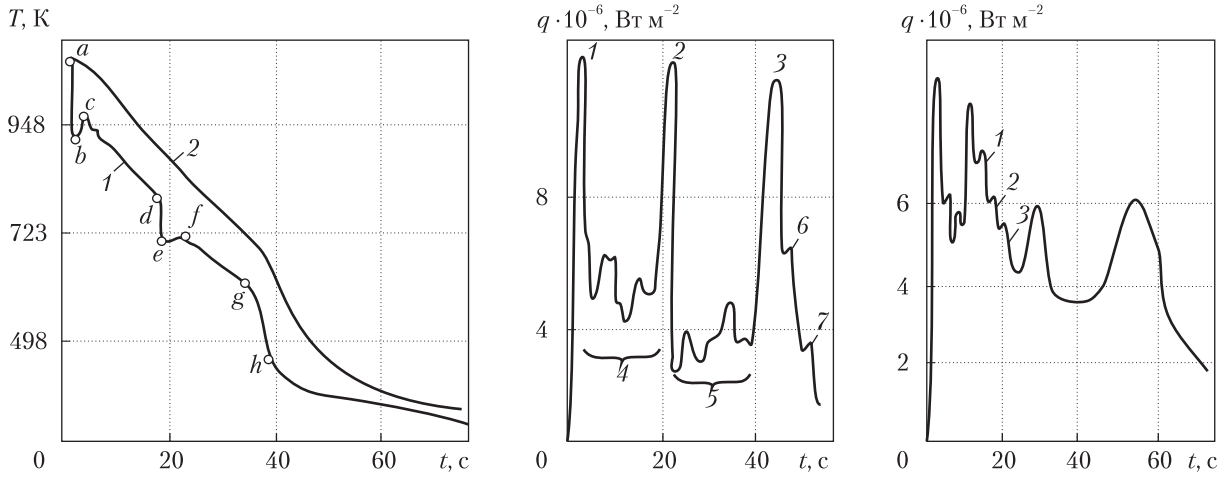
$$\begin{aligned} L[\langle \varphi \rangle + \delta\varphi] &= L[\langle \varphi \rangle] + \int_0^{\infty} \frac{\delta L[\langle \varphi(t) \rangle]}{\delta[\langle \varphi(t) \rangle]} \delta\varphi(t) dt + \\ &+ \frac{1}{2!} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \frac{\delta^2 L[\langle \varphi \rangle]}{\delta[\langle \varphi(t_1) \rangle] \delta[\langle \varphi(t_2) \rangle]} \delta\varphi(t_1) \delta\varphi(t_2) dt_1 dt_2 + \dots \end{aligned} \quad (7)$$

Поскольку  $\varphi \gg \delta\varphi \sim 0$ , в (7) можно ограничиться линейным членом разложения  $L$  по  $\delta\varphi$ . Тогда вычислив функциональную производную [7]  $\delta L[\langle \varphi \rangle] / \delta[\langle \varphi \rangle]$ , после преобразований получаем:

$$L[\langle \varphi \rangle + \delta\varphi] = L[\langle \varphi \rangle] + \int_0^{\infty} t \delta\varphi \exp(-st) dt. \quad (8)$$

Статистическое осреднение последнего интеграла в (8) приводит к следующему выражению:

$$L[\langle \varphi \rangle + \delta\varphi] = L[\langle \varphi \rangle] + \int_0^{\infty} \langle \delta t \varphi \rangle \exp(-st) dt.$$



**Рис. 1.** Временная зависимость температуры на поверхности (1) и в центре (2) образца при кипении водного раствора полиэтиленоксида (концентрация 0,3%)

**Рис. 2.** Плотность теплового потока на поверхности образца при кипении водного раствора полиэтиленоксида (концентрация 0,3%)

**Рис. 3.** Плотность теплового потока на поверхности образца при кипении водного раствора полиэтиленоксида (концентрация 1%)

Полагая, что распределение случайной величины  $\delta t$  имеет гауссовский характер с дисперсией  $\sigma^2$ , после осреднения имеем:

$$L[\langle \varphi \rangle + \delta \varphi] = L[\langle \varphi \rangle] + \sigma^2 \int_0^\infty \left\langle \frac{d\varphi}{dt} \right\rangle \exp(-st) dt.$$

Последнее выражение можно переписать в виде  $\varphi(s) = (1 + \sigma^2 s) \langle \varphi(s) \rangle$ , идентичном (6). Хотя преобразование Лапласа случайной функции включает в себя преобразование детерминированной функции как частный случай (при  $\sigma^2 = 0$ ), в общем случае оно применимо только для линейных операторов. Однако для некоторых типов уравнений в частных производных (в частности, для уравнения Бюргерса) преобразование Лапласа случайной функции при статистическом осреднении позволяет свести нелинейность типа  $\varphi^2(x, t)$  к виду  $\langle \partial \varphi / \partial x \rangle^2$  и последующем интегрировании по  $x$  – к квазилинейностям типа  $\varphi \varphi'_x, \varphi \varphi''_x$ .

Применяя полученные результаты к уравнению (2), получаем интегральное уравнение II рода для осредненного значения функции  $\langle q \rangle$ :

$$\sigma_t^2 \langle q \rangle + \int_0^t \langle q \rangle dt' = R^{-1} c_p \rho \int_0^R r (\langle T \rangle - T_n) dr, \tag{9}$$

решение которого

$$\langle q \rangle = R^{-1} c_p \rho \alpha \left[ \int_0^R r (\langle T \rangle - T_n) dr - \alpha \int_0^t \int_0^R r (\langle T \rangle - T_n) \exp[-\alpha(t-t')] dr dt' \right] \tag{10}$$

устойчиво относительно возмущенной правой части. С целью оценки устойчивости и точности расчетного выражения (10) проведен численный эксперимент по восстановлению функции  $\langle q \rangle$ . Для этого в тестовой задаче точные исходные данные по  $T(t)$  возмущались добавлением псевдослучайных нормально распределенных чисел с различными стандартами ( $\delta_t = 0,05 \div 0,25$ ), моделирующих ошибки измерений. Результаты восстановления показали, что наибольшим относительным “ошибкам измерений” 0,02–0,06 соответствуют относительные погрешности восстановления порядка 0,06–0,11, что можно считать приемлемым для обработки опытных данных.

Анализ и обработка опытных данных выполнены следующим образом. Выражение (10) было использовано для восстановления величины интенсивности теплообмена по экспериментальным температурам, полученным при кипении водного раствора полиэтиленоксида с концентрацией 0,3 % на поверхности цилиндрического образца из стали Х18Н9Т (рис. 1). Крупномасштабные периодические флуктуации  $abc$ ,  $def$ ,  $gh$  температуры поверхности (кривая 1) при кипении водного раствора полимера устойчиво воспроизводились в многократных опытах (кривая 2 – центр образца). Аномальные (по сравнению с дистиллированной водой) повышения (“забросы») температуры  $bc$  и  $ef$  на рис. 1 связаны с гидродинамическим (и соответственно тепловым) запиранием доступа охлаждающей среды к поверхности вследствие образования на ней паровой пленки. Участки  $cd$  и  $fg$  кривой 1 соответствуют явлению повторного смачивания и мелкомасштабных флуктуаций температуры на фоне монотонного охлаждения. Характерно, что величина “заброса» во втором цикле ( $ef$ ) меньше, чем в первом ( $bc$ ) и исчезает в третьем ( $gh$ ).

На рис. 2 приведены результаты восстановления функции  $\langle q(t) \rangle$  по опытным данным, показанным на рис. 1. Полученная зависимость  $\langle q(t) \rangle$  имеет явно выраженный периодический характер, причем интенсивность потока в моменты времени, далекие от начального (пики 2, 3), может достигать значений, характерных для начала процесса автоколебаний (пик 1). Пики интенсивности 1–3 соответствуют последовательным фазам развитого пузырькового кипения, которое вследствие схлопывания пузырьков переходит в фазу пленочного кипения (зоны 4, 5). Среднемасштабные флуктуации в этих зонах связаны с метастабильным состоянием паровой пленки накануне ее разрушения (повторного смачивания) и перехода к следующей фазе развитого пузырькового кипения. В результате восстановления функции  $\langle q(R, t) \rangle$  обнаружен эффект высокочастотных мелкомасштабных флуктуаций (6, 7) на нисходящей ветви  $\langle q \rangle$ . Такой характер изменения интенсивности, при котором ветвь крупномасштабной флуктуации является носителем мелкомасштабных флуктуаций, можно объяснить спонтанными циклическими процессами схлопывания и образования ансамбля пузырьков при переходе к фазе пленочного кипения, Автоколебания, связанные с периодическими изменениями гидродинамической обстановки на поверхности вследствие смен фаз кипения (пленка  $\leftrightarrow$  пузырьки), устойчиво воспроизводятся при кипении водных растворов полиэтиленоксида с концентрацией 1 % (рис. 3, мелкомасштабные флуктуации 1–3),

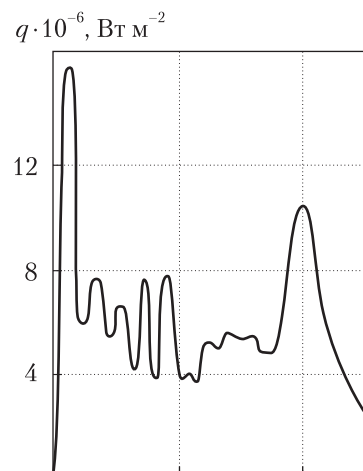


Рис. 4. Плотность теплового потока на поверхности образца при кипении водного раствора полиакриламида (0,2 %) и полифосфата (1 %)

растворов 0,2 % полиакриламида с добавлением 1 % полифосфата (рис. 4), натрийцеллюлозы. Данные киносъемок, подтверждающие периодичность смены ламинарного и турбулентного режимов кипения [4], позволяют предположить возможность описания таких переходов на основе модели удвоения периодов (хотя она не является их необходимым условием). Однако анализ результатов численной реконструкции автоколебаний не подтверждает гипотезу о том, что переходные кризисные явления смены фаз могут реализовываться по сценарию Фейгенбаума путем удвоения периода автоколебаний [5]. Ранее было установлено, что температурные колебания на поверхности, как правило, наблюдаются при кипении слабых растворов солей и полимеров. В [8] выдвинута качественная гипотеза о том, что эти колебания обусловлены периодическими изменениями критического значения  $q$ . Если принять эту гипотезу, то можно допустить следующий механизм колебаний: при кипении водных растворов полимеров на металлической поверхности образуется тонкая пленка полимерных продуктов, в результате чего критическое значение  $q$  возрастает и паровая пленка разрушается. При этом жидкость смачивает поверхность, смывая полимерную пленку и понижая критическое значение  $q$ . Вновь возникает пленочное кипение, затем пленка разрушается и наступает повторное смачивание. Такой циклический процесс продолжается до тех пор, пока значение  $q$  не понизится до критического, соответствующего чистой поверхности. Однако результаты восстановления функции  $\langle q(t) \rangle$  для различных растворов полимеров показали, что при повышении их концентрации, несмотря на образование на поверхности пленки полимерных продуктов, автоколебания отсутствуют. В частности, зависимость  $\langle q(t) \rangle$  для водного раствора полиакриловой кислоты с концентрацией 2,1 % качественно близка к зависимости  $q(t)$  для дистиллированной воды, имеющей один максимум при ударном вскипании. Таким образом, объяснение механизма автоколебаний на основе гипотезы о периодическом разрушении пленки полимерных продуктов (повторном смачивании) не вполне адекватно рассматриваемому явлению. По-видимому, механизм автоколебаний обусловлен более сложным взаимодействием гидродинамических и тепловых факторов и связан также со структурными изменениями полимеров.

Таким образом, колебания температуры на поверхности адекватны реальным периодическим процессам гидродинамической и тепловой самоорганизации при поверхностном кипении водных растворов полимеров. Необоснованное сглаживание экспериментальных температур на поверхности кипения приводит не только к существенным количественным ошибкам при оценке интенсивности теплообмена, но и к потере информации об упорядоченном гидродинамическом и тепловом поведении кипящих водных растворов полимеров.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Бувевич Ю.А., Леонов А.И. Автоколебания в куэттовском течении несжимаемой максвелловской жидкости. *Журн. прикл. механики и техн. физики*. 1966. № 2. С. 103–107.
2. Карякин А.В., Леонов А.И. Об автоколебаниях при истечении полимерных расплавов из капилляра. *Журн. прикл. механики и техн. физики*. 1968. № 3. С. 110–115.
3. Ахатов И.Ш., Хасанов М.М., Хусаинов И.Г. Авто- и стохастические колебания в гидродинамике неньютоновских жидкостей. *Прикл. матем. и механика*. 1993. 57. № 1. С. 71–75.
4. Тензи Г.М., Стицельбергер-Якоб П. Влияние повторного смачивания на процессы закалки. *Прикл. теплотехника*. 1989. 11. № 4. С. 57–63.
5. Фейгенбаум М. Универсальность в поведении линейных систем. *Успехи физ. наук*. 1983. 141 Вып. 2. С. 343–350.



6. Гречанний О.А., Кривошей Ф.А. Обратные задачи нестационарной теплопроводности на основе стохастической аппроксимации уравнения переносом. *Докл. АН УССР. Сер. А.* 1989. № 12. С. 69–70.
7. Кляцкин В.И. Стохастические уравнения и волны в случайно-неоднородных средах. Москва: Наука, 1980. 336 с.
8. Яшнов В.И. Влияние смачиваемости поверхности нагрева на кризис кипения. Сб. научн. тр. ЦКТИ. Ленинград, 1965. Вып. 53. С. 78–82.

Поступило в редакцию 25.10.2017

#### REFERENCES

1. Buyevich, Y. A., Leonov, A. I. (1966). Self-oscillations in the Couette flow of an incompressible Maxwell liquid. *Zhurn. prikl. mehaniki i tehn. Fiziki*, No. 2, pp. 103-107 (in Russian).
2. Karyakin, A. V. & Leonov, A. I. (1968). Self-oscillations during the expiration of polymer melts from a capillary. *Zhurn. prikl. mehaniki i tehn. Fiziki*, No. 3, pp.110-115 (in Russian).
3. Ahatov, I. S., Hasanov, M. M. & Husainov, I. G. (1993). Auto- and stochastic oscillations in the hydrodynamics of non-Newtonian fluids. *Prikl. matem. i mehanika*, 57. No.1, pp. 71-75 (in Russian).
4. Tenzi, G. M. & Stizelberger-Yakob, P. (1989). The effect of rewet on quenching processes. *Prikl. teplotehnika*, 11, Iss. 4, pp. 57-63 (in Russian).
5. Feygerbaum, M. (1983). Versatility in the behavior of linear systems. *Uspehi fiz. nauk*, 141. Iss. 2, pp. 343 (in Russian).
6. Grechannyi, O. A. & Krivoshey, F. A. (1989). Inverse problems of non-stationary heat conduction on the basis of stochastic approximation of the transport equation. *Dokl. AN USSR, A*, No. 12, pp. 69-70 (in Russian).
7. Klyatzkin, V. I. (1980). Stochastic equations and waves in randomly inhomogeneous media. Moscow: Nauka (in Russian).
8. Yashnov, V. I. (1965). Influence of the wettability of the heating surface on the boiling crisis. *Sb. nauchn. tr. ZKTI, Leningrad*, Iss. 53, pp. 78-82 (in Russian).

Received 25.10.2017

*V. V. Panin, F. A. Krivoshey, O. A. Somin*

Державний університет інфраструктури та технологій, Київ  
E-mail: seudme.duit@gmail.com

#### СТАТИСТИЧНИЙ МЕТОД ОБРОБКИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДАНИХ ПРО КИПІННЯ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ПОЛІМЕРІВ

На основі статистичного підходу, адекватного стохастичному характеру кипіння, реконструйовані явища самоорганізації, пов'язані з впорядкованими періодичними змінами (автоколиваннями) гідродинамічного і теплового режимів при кипінні гартівних середовищ – водних розчинів полімерів.

**Ключові слова:** водний розчин, полімер, кипіння, закалювальне середовище.

*V. V. Panin, F. A. Krivoshey, O. A. Somin*

State University of Infrastructure and Technologies, Kiev  
E-mail: seudme.duit@gmail.com

#### STATISTICAL METHOD FOR THE PROCESSING OF EXPERIMENTAL DATA ON THE BOILING OF AQUEOUS SOLUTIONS OF POLYMERS

Based on the statistical approach adequate to the stochastic nature of the boiling, the phenomenon of self-organization associated with ordered periodic changes (self-vibrations) of the hydrodynamic and thermal regimes during the boiling of aqueous solutions of polymers as the quenching media is reconstructed.

**Keywords:** water solution, polymer, boiling, quenching medium.

---

doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2018.02.058>

УДК 536.11

**А.А. Халатов<sup>1</sup>, О.С. Ступак<sup>1</sup>, М.С. Гришук<sup>2</sup>, О.І. Галака<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Інститут технічної теплофізики НАН України, Київ

<sup>2</sup> ПАТ “БРОТЕП-ЕКО”, Бровари

E-mail: artem.khalatov1942@gmail.com, stupakalewka@gmail.com

## **Новий комбінований термодинамічний цикл**

*Представлено академіком НАН України А.А. Халатовим*

*Розглянуто новий термодинамічний цикл, що використовує комбінацію циклів Майсоценко і Ренкіна. Експериментальне дослідження підтвердило високу ефективність циклу, яка вища за всі відомі цикли.*

**Ключові слова:** термодинамічний цикл, непряме випарне охолодження, температура сухого і мокрого термометра, коефіцієнт досконалості.

Проблема зниження вартості локального теплопостачання населення України залишається гострою і є одним з головних питань енергетичної безпеки країни. Більш широке використання місцевих видів палива (торф, біомаса) частково вирішує цю проблему, але призводить до значного погіршення локального екологічного становища внаслідок недосконалості теплогенеруючих установок. Теплові насоси, що працюють за циклом Ренкіна та використовують енергію навколишнього середовища (повітря, землі чи води), забезпечують високий коефіцієнт перетворення енергії на рівні 3–4, але характеризуються підвищеною питомою вартістю (понад 1000 євро за 1 кВт встановленої теплової потужності) і тривалим строком повернення інвестицій (8–10 років). Відсутність вітчизняного виробництва компресорів фреонового типу обумовлює високу вартість теплових насосів.

Тому пошук нових схем и створення більш ефективних, екологічно чистих і дешевих установок локального теплопостачання є однією з головних проблем теплоенергетики України. Оскільки в Україні протягом останніх років спостерігається надлишок виробництва електричної енергії, то найбільш перспективним напрямком уявляється комбінація термодинамічних циклів з використанням електричної енергії.

В Україні понад 30 років тому В. Майсоценко розробив новий термодинамічний цикл [1, 2], який використовує психрометричну енергію навколишнього середовища у формі різниці температур сухого і мокрого термометра. Цикл реалізується в тепломасообмінному апараті непрямого випарного типу охолодження із системою сухих і вологих каналів не-

© А.А. Халатов, О.С. Ступак, М.С. Гришук, О.І. Галака, 2018

великої висоти, в яких організовані процеси випаровування води та її конденсації. В результаті атмосферне повітря в апараті М-циклу розділяється на охолоджене повітря та насичене (до 100 %) повітря з початковою температурою, але більш високою ентальпією за рахунок використання психрометричної енергії. Оскільки ступінь термодинамічної досконалості термодинамічних процесів, що відбуваються в апараті непрямого випарного охолодження, близький до одиниці, теоретичною межею охолодження повітря в циклі є температура точки роси. Такого результату неможливо досягнути за допомогою інших термодинамічних циклів.

Відмінною особливістю конструкції тепломасообмінного апарата за М-циклом є відсутність компресора і фреону. Для роботи тепломасообмінного апарата необхідна тільки електрична енергія для роботи вентилятора, який подає повітря в канали апарата. Як робоче тіло для виконання термодинамічних процесів випаровування та конденсації використовується вода або інші рідини.

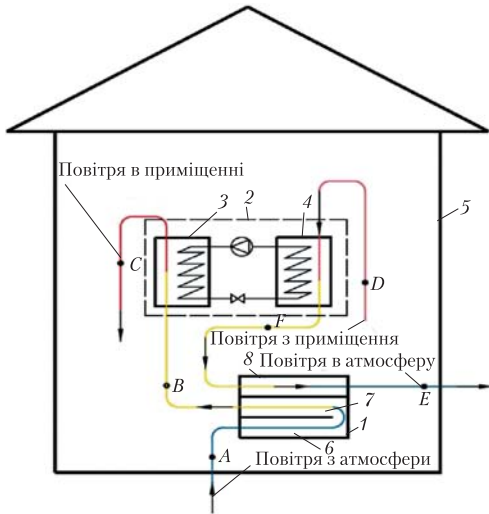
Однією з важливих властивостей М-циклу є висока ефективність в області високих температур наволишнього середовища, тобто там, де цикл Ренкіна має низьку ефективність. Деякі особливості застосування М-циклу в області підвищеної вологості повітря не є обмеженням, оскільки нині створено ефективні системи осушення повітря [3]. Цикл може використовуватися в різноманітних технічних застосуваннях [1, 2].

У США проф. В. Майсоценко реалізував ідею у вигляді безкомпресорного і безфреонового кондиціонера, який витрачає в 8–10 разів менше електричної енергії на виробництво одиниці холоду, ніж усі відомі пароконпресорні холодильні установки, що працюють за циклом Ренкіна. В даний час кондиціонери за М-циклом серійно випускаються в США та деяких країнах Азії [4].

**Комбінований цикл Майсоценко та Ренкіна.** Цикл Майсоценко може застосовуватися для цілей локального теплопостачання, але в такому випадку ефективність його використання недостатньо висока. На підставі термодинамічного аналізу у авторів виникла інноваційна ідея послідовного застосування циклів Майсоценко та Ренкіна для більш ефективного використання кращих якостей циклів і створення ультраефективної установки локального теплопостачання. Установки повітряного теплопостачання з послідовним використанням циклів Майсоценко та Ренкіна запатентовано авторами в Україні [5–7].

Для перевірки висунутої ідеї одна із схем установки комбінованого циклу по заявці на винахід [7] була реалізована авторами на території ПАТ “БРОТЕП-ЕКО” (м. Бровари). На даному етапі окремі компоненти установки були закуплені в Компанії “Coolerado” (США). Вона включає (рис. 1) повітряний тепловий насос за циклом Ренкіна та тепломасообмінний апарат непрямого випарного охолодження за циклом Майсоценко (показана тільки одна чарунка, що включає в себе два сухі й один вологий канал).

Тепломасообмінний апарат за М-циклом 1 забезпечує виробництво вологого насиченого повітря підвищеної ентальпії у вологому каналі 7 за рахунок використання психрометричної енергії навколишнього середовища та високого рівня рекуперації в каналі 8 (т. В). Повітря 100 % вологості надходить до конденсатора теплового насоса 3 за циклом Ренкіна, де за рахунок підігріву повітря досягаються параметри, які відповідають санітарним умовам системи теплопостачання (т. С). Після циркуляції в приміщенні (т. D) повітря поступає до випарника теплового насоса 4, де воно охолоджується і надходить у сухий канал



**Рис. 1.** Загальна схема установки повітряного теплопостачання за комбінованим термодинамічним циклом: 1 – тепломасообмінний апарат за М-циклом; 2 – тепловий насос за циклом Ренкіна; 3 – конденсатор теплового насоса; 4 – випарник теплового насоса; 5 – приміщення; 6 – робочий сухий канал; 7 – робочий вологий канал; 8 – сухий канал конденсації

конденсації 8 апарата М-циклу. Після охолодження потоку до точки роси починається конденсація вологи з виділенням теплоти, причому тепло, яке виділяється, поступає до вологого каналу (рекуперації), використовується для випаровування води і отримання насиченого повітря.

На рис. 2 наведено термодинамічні процеси в I–D діаграмі вологого повітря за результатами одного з експериментів (дослід № 3, таблиця). На рис. 2 точка A визначається параметрами вхідного атмосферного повітря. Теоретично атмосферне повітря в кінці сухого каналу 6 досягає температури точки роси, а на виході з вологого каналу насичене повітря відповідає параметрам у т. B. В адіабатному апараті М-циклу температура вологого повітря має відповідати параметрам у т. E. Однак внаслідок конденсації вологи в сухих каналах 8, виділення теплоти конденсації і її передачі у вологий канал (процес D–F–E) вона відповідає умовам у т. B.

Процес B–C відповідає підігріву повітря за допомогою конденсатора теплового насоса Ренкіна для досягнення санітарних умов. Процес C–D – охолодження повітря в приміщен-

### Результати експериментальних досліджень

Номер дослід	Властивості навколишнього повітря			Властивості повітря після вологих каналів апарата М-циклу			Вентиляційні викиди з приміщення			Властивості повітря, що видаляється, після апарата М-циклу в атмосферу			ККД апарата М-циклу за температурою, %	ККД апарата М-циклу за ентальпією, %	Ефективність установки, COP
	t, °C	φ, %	h, кДж/кг	t, °C	φ, %	h, кДж/кг	t, °C	φ, %	h, кДж/кг	t, °C	φ, %	h, кДж/кг			
1	-5	80	0	3,5	100	16	18	45	32	-0,2	100	9	79,1	71,9	7,44
2	-0,8	65	4,9	6	100	21	18,4	36	31	0,7	98	11	92,2	77,6	7,46
3	0,9	63,5	7,4	11,4	100	33	21,2	42,7	39	3,9	100	17	85,2	70,2	9,73
4	1,5	60	7	8,7	100	27	18,8	43	34	4,2	100	17,5	84,4	61,1	8,39
5	1,8	75	9,5	8,7	100	27	18,3	38	31	5	90	17,5	80,6	62,8	7,8
6	4	70	13	8,7	100	27	16,4	52	32,5	5,2	100	19,5	90,3	66,7	8,74
7	5,6	86	18,1	11	100	32	17	55	35	7,4	100	24	84,5	64,9	6,98

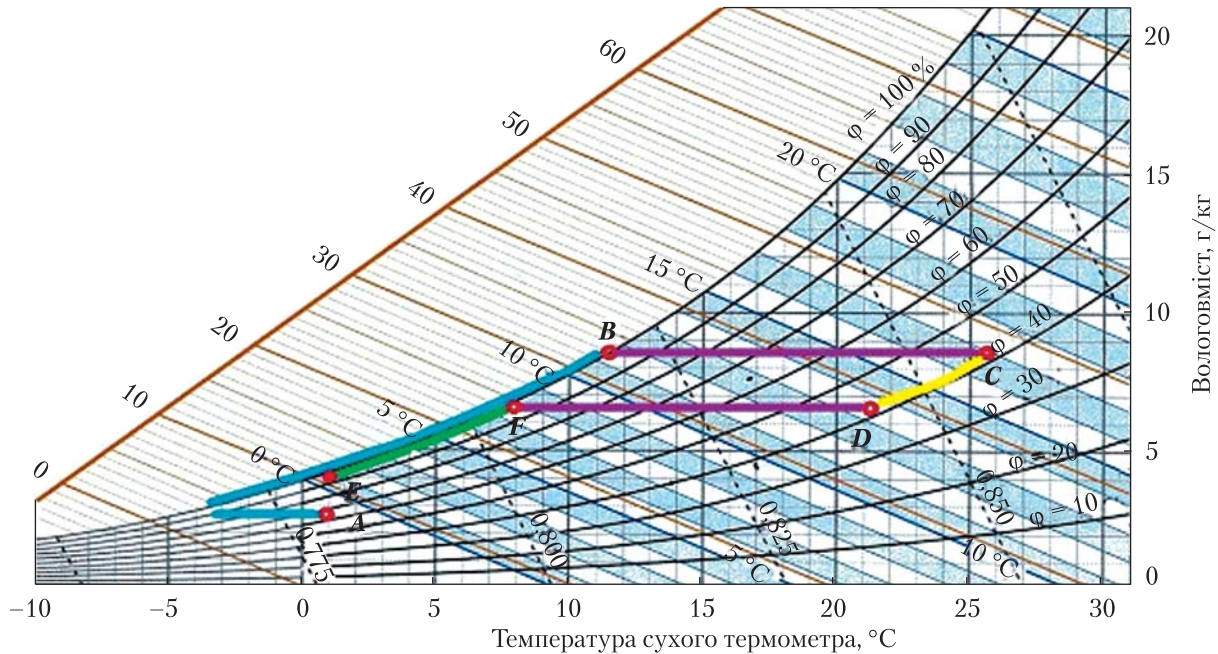


Рис. 2. I–D діаграма комбінованого циклу Майсоценко і Ренкіна

ні, а процес  $D-F-E$  – охолодження вологого повітря випарника теплового насоса Ренкіна (частина процесу  $D-F$ ), охолодження повітря до температури точки роси (т.  $F$ ) в сухому каналі  $\delta$  і подальша конденсація вологи в ньому ( $F-E$ ). Таким чином, процес  $D-F-E$  (за винятком частини процесу  $D-F$ ) визначає теплоту рекуперації (повернення теплоти) в апараті М-циклу.

Вихідні умови відповідають т.  $E$ . Теоретична температура повітря, яке видаляється з приміщення, може відповідати температурі мокрого термометра навколишнього середовища. Це означає, що за рахунок низького ступеня необоротності і високого ступеня регенерації ефективність тепломасообмінного апарата непрямого випарного охолодження за циклом Майсоценко може наближатися до одиниці. Як відомо, ефективність кращих промислових теплообмінних “сухих” апаратів становить 0,7–0,75. Як наслідок, комбінація двох циклів забезпечує високий синергетичний ефект запропонованої термодинамічної схеми. Високий коефіцієнт досконалості циклу забезпечується за рахунок використання енергії навколишнього середовища в циклах Майсоценко (психрометрична енергія) та Ренкіна, підвищення ефективності теплового насоса Ренкіна завдяки використанню теплоти конденсатора і випарника, але головним чином внаслідок високого рівня регенерації теплоти в апараті М-циклу при конденсації вологи із витяжного повітря.

В експериментах вимірювалися параметри, необхідні для визначення ефективності тепломасообмінного апарата Майсоценко і загальної ефективності установки (підготовки повітря до санітарних норм). Вони включають температуру, відносну вологість та масову витрату повітря, для цього у повітропроводах у всіх ключових точках установки встановлено термометри та гігрометри (точки  $A, B, C, D, E, F$ ), а на вході в апарат Майсоценко – витратоміри повітря (точки  $A, E$ , див. рис. 1).



**Результати тестування.** Ефективність тепломасообмінного апарата Майсоценко обчислювалася за класичною формулою:

$$\eta^t = \frac{t_D - t_E}{t_D - t_A}. \quad (1)$$

Оскільки даний апарат безпосередньо залежить від зміни фазового стану водяних парів у повітрі, то ефективність також обраховується і за ентальпією повітря за формулою

$$\eta^h = \frac{h_D - h_E}{h_D - h_A}. \quad (2)$$

Загальна ефективність установки комбінованого циклу визначається за допомогою параметра COP (coefficient of performance) за формулою

$$\text{COP} = \frac{\text{користь}}{\text{затрата}} = \frac{Q_{ERV} + Q_{TH}}{N_{ERV} + N_{TH}}. \quad (3)$$

Експериментальні дослідження були проведені в січні—березні 2016—17 рр. у двох різних режимах роботи апарата М-циклу — при різній температурі і вологості атмосферного повітря. У першому режимі апарат працював у сухому режимі, тобто повітря у вологому робочому каналі проходило по сухому каналу і не зволожувалося, а лише нагрівалося. Ефективність роботи теплообмінного апарата була нижче 60 %. Експериментальні дослідження в другому режимі проводилися з повноцінною роботою тепломасообмінного апарата М-циклу з подачею води до вологих каналів. Результати досліджень представлені в таблиці, де  $t$  — температура,  $\phi$  — відносна вологість,  $h$  — ентальпія повітря.

Як впливає з отриманих результатів, ККД апарата за М-циклом підвищився до 79,5—92,2 %, що значно вище результатів, отриманих для “сухого” апарата. Оскільки температура і ентальпія повітря на виході з апарата М-циклу в усіх випадках вище атмосферних умов, то вимоги повного охолодження потоку в сухих каналах апарата М-циклу (до температури мокрого термометра) не були досягнуті. Вологість вихідного повітря практично у всіх випадках становить 100 %, тобто процес конденсації вологи в апараті М-циклу повністю не завершується. Очевидно, для умов експерименту серійний апарат виробництва США, застосований в установці, не забезпечує оптимальних умов охолодження повітря. Незважаючи на це, залежно від умов експерименту ефективність установки (COP) становить 6,98—9,73, що є достатньо високим показником. Це підтверджує перспективність ідеї комбінації (послідовного застосування) циклів Майсоценко та Ренкіна для отримання високих показників ефективності установок локального теплопостачання. Розробка більш досконалих апаратів М-циклу дасть змогу створювати установки локального теплопостачання з коефіцієнтом 9—11.

У проведених експериментах ефективність тепломасообмінного апарата М-циклу для потреб рекуперації повітря на базі системи повітряного опалення приміщень спостерігалася на рівні 85 % за температурою та близько 75 % за ентальпією. Завдяки тому, що під час утилізації теплоти з потоку повітря, що видаляється, конденсуються водяні пари, і досягається вища ефективність рекуперації. Цей процес добре простежується на діаграмі, наприклад для досліді № 3 (див. таблицю).



Таким чином, запропонована нова концепція ультраефективної установки локального теплопостачання на основі комбінації циклів Майсоценко і Ренкіна. Результати експериментів підтвердили високу ефективність установки комбінованого циклу (COP), яка становить від 7 до 9,7 залежно від умов навколишнього середовища.

Висока ефективність установки визначається використанням енергії навколишнього середовища в циклах Майсоценко та Ренкіна, більш ефективним використанням теплоти конденсатора і випарника теплового насоса, але головним чином високим ступенем регенерації теплоти в циклі Майсоценко.

Теоретично застосування комбінованого циклу дає змогу охолоджувати повітряний потік, що виходить, до температури точки роси, тобто забезпечити практично повну утилізацію теплової енергії в циклі.

Подальше дослідження буде направлено на створення установки локального теплопостачання з оптимальними характеристиками, тоді стане можливим досягти показника COP на рівні 9–11.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Khalatov A., Karp I., Isakov B. Prospects of the Maisotsenko thermodynamic cycle application in Ukraine. *Int. J. Energy Clean Environ.* 2011. **12**, Iss. 2-4. P. 141–157. doi: <https://doi.org/10.1615/InterJEnerCleanEnv.2012005916>
2. Халатов А.А., Карп І.М., Ісаков Б.В. Термодинамічний цикл Майсоценка і перспективи його застосування в Україні. *Вісн. НАН України.* 2013. № 2. С. 38–49.
3. Хмельнюк М.Г., Важинский Д.И., Жихарева Н.В. Современные технологии осушения воздуха. *Холодильна техніка та технологія.* 2014. № 3. С. 15–21.
4. COOLERADO. URL: <https://www.coolerado.com> (Дата звернення: 25.09.2017).
5. Система повітряного опалення: пат. на корисну модель 111096 Україна. МПК F24F12/00, F24D5/00; заявл. 09.06.2016. Опубл. 25.10.2016.
6. Система повітряного опалення: заявка на пат. винаходу а2016 09765; заявл. 22.09.2016.
7. Система повітряного опалення: заявка на пат. винаходу а2017 06465; заявл. 23.06.2017.

Надійшло до редакції 02.11.2017

#### REFERENCES

1. Khalatov, A., Karp, I. & Isakov, B. (2011). Prospects of the Maisotsenko thermodynamic cycle application in Ukraine. *Int. J. Energy Clean Environ.*, 12, Iss. 2-4, pp. 141-157. doi: <https://doi.org/10.1615/InterJEnerCleanEnv.2012005916>
2. Khalatov, A. A., Karp, I. N. & Isakov, B. V. (2013). Maisotsenko thermodynamic cycle and prospects of its application in Ukraine. *Visn. Nac. Acad. Nauk Ukr.*, No. 2, pp. 38-49 (in Ukrainian).
3. Khmelniuk, M., Vazhynskiy, D. & Zhikhareva, N. (2014). Modern dehumidification technologies. *Holodilnaya tehnika i tehnologia*, No. 3, pp. 15-21.
4. COOLERADO. (2011). Retrieved from <https://www.coolerado.com>
5. Utility model pat. 111096 UA, IPC F24F12/00, F24D5/00, Air cooling system, Stupak, O.S., Khalatov, A.A., Galaka, O.I., Grishuk, M.S., Publ. 25.10.2016 (in Ukrainian).
6. Pat. application a2016 09765, Air cooling system, Stupak, O.S., Khalatov, A.A., Galaka, O.I., Grishuk, M.S., appl. date 22.09.2016 (in Ukrainian).
7. Patent application a2017 06465, Air cooling system, Stupak, O.S., Khalatov, A.A., Galaka, O.I., Grishuk, M.S., appl. date 23.06.2017 (in Ukrainian).

Received 02.11.2017

А.А. Халатов<sup>1</sup>, О.С. Ступак<sup>1</sup>, М.С. Гришук<sup>2</sup>, А.И. Галака<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт технической теплофизики НАН Украины, Киев

<sup>2</sup> ЧАО "БРОТЕП-ЭКО", Бровары

E-mail: artem.khalatov1942@gmail.com, stupakalewka@gmail.com

#### НОВЫЙ КОМБИНИРОВАННЫЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ЦИКЛ

Рассмотрен новый термодинамический цикл, использующий комбинацию циклов Майсоценко и Ренкина. Экспериментальное исследование подтвердило высокую эффективность цикла, которая выше всех известных циклов.

**Ключевые слова:** термодинамический цикл, косвенно-испарительное охлаждение, температура сухого и мокрого термометра, коэффициент совершенства.

A.A. Khalatov<sup>1</sup>, O.S. Stupak<sup>1</sup>, M.S. Grishuk<sup>2</sup>, O.I. Galaka<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institute of Engineering Thermophysics of the NAS of Ukraine, Kiev

<sup>2</sup> BROTEP-ECO, Brovary

E-mail: artem.khalatov1942@gmail.com, stupakalewka@gmail.com

#### NOVEL COMBINED THERMODYNAMIC CYCLE

The novel thermodynamic cycle is suggested, by using a combination of the Maisotsenko and Ranque cycles. The experimental study has confirmed the superefficiency of the cycle that is greater than that of all currently known cycles.

**Keywords:** thermodynamic cycle, indirect-evaporative cooling, dew point temperature, wet bulb temperature, coefficient of performance.

doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2018.02.065>

УДК 661.183:677

**Н.В. Бошицька, А.О. Перекос, Є.Г. Гогоці,  
А.О. Левківська, К.Ю. Бошицький, І.В. Уварова, В.Г. Лесин**

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ  
E-mail: nata25lia@gmail.com

## **Стабільність фазового складу порошків на основі наноалмазу у фізіологічних розчинах**

*Представлено членом-кореспондентом НАН України О.М. Григор'євим*

*Досліджено фізико-хімічну стабільність порошків на основі наноалмазу у фізіологічних розчинах, які за своїм хімічним складом близькі до біологічних середовищ організму людини (вода, NaCl, розчини Рінгера і Рінгера–Локка). Показано, що стабільність досліджених порошків залежить від хімічного складу фізіологічних розчинів, а найбільш інтенсивно порошки реагують на розчин Рінгера–Локка, що містить у своєму складі глюкозу. При цьому головні лінії алмазу практично не змінюються, а спостерігається певний ступінь графітизації, що й робить їх перспективними для подальших досліджень із метою використання в медичній практиці.*

**Ключові слова:** *вуглець, детонаційний наноалмаз, біологічні середовища.*

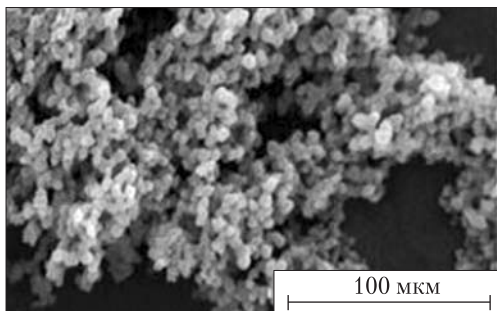
У сучасній медицині дедалі частіше використовують матеріали, що раніше створювалися для металургії (у тому числі порошкової), а також хімічної, нафтової і газової промисловостей із застосуванням біохімічних, біофізичних та генно-інженерних методів їх отримання. Коло використовуваних у медицині відповідних препаратів вельми широке й включає як базові складові великий спектр матеріалів природного і штучного походження, серед яких — метали, кераміки, вуглець та матеріали на його основі, різні композити тощо.

Вчені, що працюють у галузі медичного матеріалознавства, проводять дедалі більш новітні дослідження із застосування наноалмазів (НА) у медицині та біології. При цьому слід враховувати, що токсичність використовуваних на сьогодні антиоксидантних препаратів для хіміотерапії онкологічних хворих є дуже високою, а тому актуальним є пошук нових малотоксичних лікарських засобів аналогічної дії. Зокрема, саме алмази не є токсичними чи канцерогенами і не викликають мутації генів, а також вони не розчиняються в біологічних рідинах. Проте біологічна активність НА раніше не досліджувалася. Так, у кристалів НА хімічно пасивне ядро класичного алмазу набуває майже округлої або ж овальної форми і наявна достатньо хімічно активна поверхнева “бахрома” з безпечних для живого організму

© Н.В. Бошицька, А.О. Перекос, Є.Г. Гогоці, А.О. Левківська, К.Ю. Бошицький, І.В. Уварова,  
В.Г. Лесин, 2018

ISSN 1025-6415. Допов. Нац. акад. наук Укр. 2018. № 2

65



**Рис. 1.** Мікрофотографія порошку наноалюма, отриманого детонаційним способом згідно з ТУ

функціональних груп, що надають поверхні гідрофільних властивостей. Крім того, кожен кристал НА має велику кількість неспарених електронів і є, по суті, множинним радикалом [1, 2].

НА належать до принципово нових протипухлинних препаратів. Їх можна розглядати як поліфункціональні надмолекулярні структури з полярними групами (ОН, NH<sub>2</sub>, С(О)NH<sub>2</sub>), які зумовлюють їхні антиоксидантну активність і здатність брати участь у вільнорадикальних процесах у живих клітинах. Чимало функціональних груп на поверхні частинок НА може забезпечувати як додат-

кове генерування, так і знешкодження надлишкових радикалів у метаболічних процесах. І саме здатність до регулювання вільнорадикальних процесів під дією НА може стати основою для їх протипухлинного впливу [3].

Згідно з літературними даними, у разі використання водних суспензій НА наявна позитивна динаміка стану хворих. Так, істотно зменшуються або ж повністю зникають сильні болі; відбувається нормалізація перистальтики кишечника (у тому числі із відновленням його прохідності); поліпшуються показники крові; помітно покращується робота імунної системи і психологічний стан хворих (спостерігається різке посилення бажання жити) [4]. Показано, що на основі НА можливе створення препаратів, які чинять стимулюючу дію на ферментативну ланку антиоксидантного захисту клітин [5].

Метою дослідження було вивчення фізико-хімічної стійкості отриманих детонаційним методом порошків на основі вуглецю, що містять фазу НА, у процесі їх взаємодії з фізіологічними розчинами різного хімічного складу.

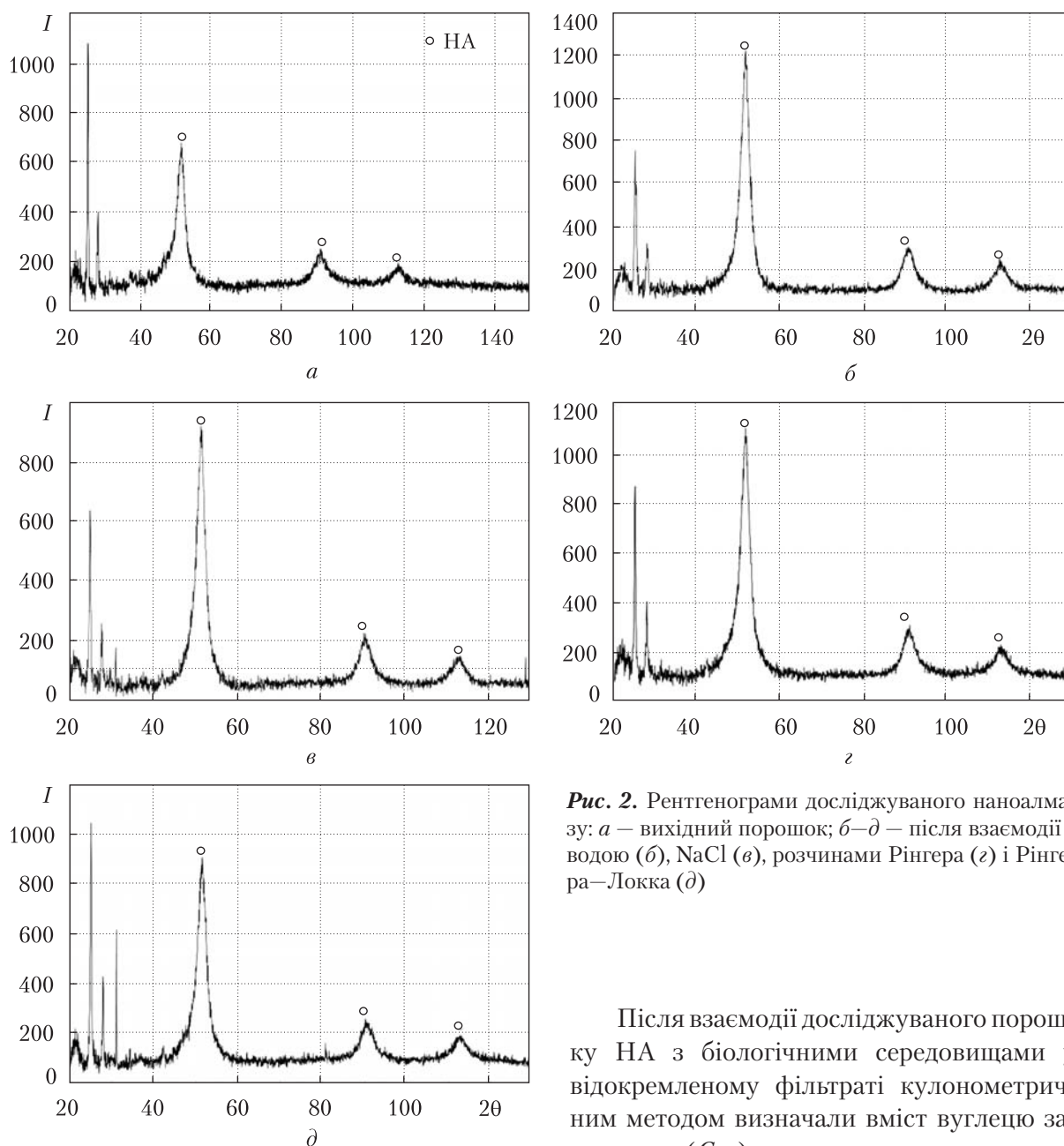
**Матеріали та методи дослідження.** Об'єктом дослідження обрано порошок на основі вуглецю, отриманий детонаційним способом (рис. 1).

Рентгеноструктурні дослідження порошків проводили за допомогою рентгенівського дифрактометра "ДРОН-3,0" із застосуванням СоK<sub>α</sub>-випромінювання і комп'ютерної програми аналізу та обробки дифракційних даних [6].

З метою дослідження взаємодії порошкових матеріалів із середовищами живого організму наважки порошку (~0,5 г) розміщували в колбах із притертими корками, заливали 50 мл біологічного середовища й вміщували в термостат "ТВЗ-25" із температурою 37–38 °С на 5 діб, періодично збовтуючи (тривалість експерименту визначалася тим, що виведення порошкових частинок з організму найефективніше відбувається протягом перших 5–8 діб після введення). Потім порошки відокремлювали від біологічного середовища, фільтруючи на фільтрі з білою стрічкою, промивали дистильованою водою й сушили в сушильній шафі при 70–80 °С.

Як неорганічні середовища використовували дистильовану воду і фізіологічні розчини різного сольового складу, а саме:

- 0,9 %-й NaCl;
- розчин Рінгера, г/л: NaCl – 8,6; KCl – 0,3; CaCl<sub>2</sub> – 0,33;
- розчин Рінгера–Локка, г/л: NaCl – 9,0; NaHCO<sub>3</sub>, CaCl<sub>3</sub>, KCl – по 0,2; глюкози – 1.



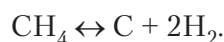
**Рис. 2.** Рентгенограми досліджуваного наноалмазу: *а* – вихідний порошок; *б–д* – після взаємодії з водою (*б*), NaCl (*в*), розчинами Рінгера (*з*) і Рінгера–Локка (*д*)

Після взаємодії досліджуваного порошку НА з біологічними середовищами у відокремленому фільтраті кулонометричним методом визначали вміст вуглецю загального ( $C_{\text{заг}}$ ), використовуючи експрес-аналізатор типу “Н-7529” [7].

**Результати дослідження та їх обговорення.** Дані рентгенофазового аналізу та розмір областей когерентного розсіяння (ОКР) наведено на рис. 2 і в таблиці. Дифрактограми на великих кутах розсіювання для досліджуваного порошку відповідають ґратці алмазу з параметром  $a = 3,565 \pm 0,005 \text{ \AA}$ , а лінії відбиття 002 ( $2\theta \approx 25^\circ$ ) і 101 ( $2\theta \approx 44^\circ$ ) характерні для модифікованого вуглецю (для вуглецевих наноструктур). Таким чином, аналіз даних рис. 2, *а* показує, що синтезований порошок на основі вуглецю складається з НА (~90 %) та домішок графітоподібних структур (~10 %), серед яких можна зафіксувати і вуглецеві нанотрубки.

Наявність графітоподібних домішок у НА можна пояснити тим, що після детонації відбувається адіабатичне розширення утворених продуктів [2], а умови стабільності алмазу зберігаються недовго. Так, якщо щільність продуктів детонації є близькою до початкової щільності вибухової речовини, то передумови для стабільності алмазу змінюються на умови для стабільності графіту. Оптимальними ж умовами утворення ультрадисперсного НА в детонаційній хвилі та його збереження є відносно високий тиск і одночасно низька температура продуктів детонації, які відповідають точці Чепмена–Жуге [8].

Цей процес дає змогу одержати первинний вуглецевий матеріал – алмазоподібну шихту, до складу якої входять власне НА, графітоподібні структури та забруднювальні речовини (метали та їхні сполуки). Причинами ж виникнення сажі в алмазоподібній шихті можуть бути неідеальність детонації в деяких частинах об'єму заряду (зокрема в зоні ініціювання та граничних ділянках), де значення тиску і температури низькі і вуглець конденсується відповідно до схеми пара–аморфний вуглець, а також наслідки утворення метану, який у результаті детонації розкладається до рівня сажі за реакцією



У реальних (неідеальних і нестационарних) режимах детонації вуглець окиснюється, як правило, не до  $\text{CO}_2$ , а до  $\text{CO}$ . Для цього процесу характерними є нижчі значення тиску і температури, а відповідно, й менша кількість вільного вуглецю в продуктах і зниження рівня виходу НА [8].

Методом рентгенофазового аналізу показано, що при взаємодії з усіма дослідженими розчинами спостерігається стійкість фази НА, тоді як у фази графітоподібних домішок у твердому залишку після взаємодії з водою вона знижується, про що й свідчить зменшення інтенсивності відповідних ліній на дифрактограмі (див. рис. 2, б). Після взаємодії ж із розчинами, до складу яких входять солі хлоридів  $\text{NaCl}$  та розчину Рінгера, на дифрактограмі спостерігається певне збільшення інтенсивності ліній графітоподібних домішок з нанотрубками та їх часткова графітизація (див. рис. 2, в, г). Активніший процес графітизації графітоподібних домішок з нанотрубками і збільшення їх розміру відмічається після взаємодії з розчином Рінгера–Локка, до складу якого входить, крім хлоридів, гідрокарбонатна глюкоза, причому в частковій графітизації починає брати участь і фаза алмазу. У свою чергу, фаза графіту має вдвічі більший розмір частинок порівняно з фазою графітоподібних домішок, до складу якої входять нанотрубки (див. рис. 2, д).

**Фазовий склад і дисперсність (розміри ОКР) вуглецевих матеріалів (ГС – графітоподібні структури; НА – наноалмаз; ВНТ – вуглецеві нанотрубки)**

Зразок	Фази	Фазовий склад, %	D, нм
Вихідний наноалмаз	НА	90	4
	(ГС із ВНТ)	10	30
Після взаємодії з водою	НА	90	5
	(ГС із ВНТ)	10	30
Після взаємодії з $\text{NaCl}$	НА	90	5
	(ГС із ВНТ, графіт)	9	50
		1	—
Після взаємодії з розчином Рінгера	НА	90	5
	(ГС із ВНТ, графіт)	9	50
		1	—
Після взаємодії з розчином Рінгера–Локка	НА	83	5
	(ГС із ВНТ, графіт)	14	70
		3	100



Водночас слід зауважити, що в жодному з розчинів після взаємодії з НА не зафіксовано вільного вуглецю, тобто НА залишається стабільним у всіх досліджених середовищах.

Розмір ОКР графітоподібних структур, які містять НА та вуглецеві нанотрубки (величина  $L$ , Å), було розраховано за формулою Шеррера —  $L = k\lambda/\beta L_{\cos}\theta$  із використанням ширини дифракційного відбиття на порошковій дифрактограмі (де  $\beta L$  — ширина дифракційного відбиття на половині його висоти, рад;  $\lambda$  — довжина хвилі, Å). Розрахунки ОКР вказують на те, що розміри частинок НА знаходяться в діапазоні 4–5 нм, а розмір домішок дещо збільшується — з 30 до 70–100 нм — після взаємодії з відповідними розчинами (див. таблицю).

З метою аналізу фізико-хімічної стабільності порошку на основі вуглецю в біологічних середовищах проведено дослідження фільтратів фізіологічних розчинів після взаємодії із зазначеним порошком щодо визначення вмісту вуглецю. Виявлено, що у всіх фільтратах кількість вуглецю становить 0 мг/100 мл.

Таким чином, встановлено стабільність фазового складу дослідженого порошку на основі вуглецю у воді та фізіологічних середовищах NaCl і розчину Рінгера. При взаємодії ж із розчином Рінгера–Локка, який містить глюкозу, на дифрактограмах твердих залишків спостерігається часткова графітизація порошку.

Підсумовуючи результати дослідження, доходимо таких висновків:

- фізико-хімічна стабільність порошку на основі вуглецю, що містить фазу НА, отриманого детонаційним методом, залежить від хімічного складу фізіологічних розчинів;
- найбільшу стабільність фазового складу порошку на основі НА встановлено у дистильованій воді, тоді як на дифрактограмах твердих залишків після відповідної взаємодії не виявлено змін фазового складу;
- найбільш інтенсивно досліджений порошок взаємодіє з фізіологічним розчином Рінгера–Локка, що містить у своєму складі глюкозу, причому на відповідних дифрактограмах після взаємодії спостерігається часткова графітизація твердих залишків;
- відносна стабільність порошку, що містить фазу НА в усіх досліджених фізіологічних розчинах, а також відсутність після відповідної взаємодії на дифрактограмах побічних сполук дають підстави рекомендувати цей порошок для подальшого дослідження з метою використання в медичній практиці.

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Долматов В.Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза: свойства и применение. *Успехи химии*. 2001. **70**, № 7. С. 687–708.
2. Даниленко В.В. Синтез и спекание алмазов взрывом. Москва: Энергоиздат, 2003. 271 с.
3. Верещагин А.Л., Петрова Л.А., Брыляков П.М. Полярографическое исследование алмазоподобной фазы углерода. *Сверхтвердые материалы*. 1992. № 1. С. 14–16.
4. Верещагин А.Л., Цой Т.Л., Ларионова И.С. Биологическая активность детонационных наноалмазов. *Научная сессия МИФИ-2004. Сб. науч. тр.* Москва. 2004. Т. 8. С. 221.
5. Долматов В.Ю., Кострова Л.Н. Наноалмазы детонационного синтеза и возможность создания нового поколения лекарственных средств. *Сверхтвердые материалы*. 2000. № 3. С. 82–85.
6. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. Москва: ИД МИСиС, 1994. 328 с.
7. ГОСТ 26239.7–84. Кремний полупроводниковый. Метод определения кислорода, углерода и азота. Москва, 1986. 19 с.

8. Даниленко В.В. Особенности синтеза детонационных наноалмазов. *Физика горения и взрыва*. 2005. **41**, № 5. С. 104–116.

Надійшло до редакції 15.09.2017

#### REFERENCES

1. Dolmatov, V. Yu. (2001). Detonation synthesis ultradispersed diamonds: properties and applications. *Russ. Chem. Rev.*, 70, No. 7, pp. 607-626. doi: <https://doi.org/10.1070/RC2001v070n07ABEH000665>
2. Danilenko, V. V. (2003). Synthesis of diamonds an explosion. Moscow: Energoizdat (in Russian).
3. Vereschagin, A. L., Petrova, L. A. & Brylyakov, P. M. (1992). Polarographic study of diamond-like carbon phase. *Sverkhtverdye Materialy*, No. 1, pp. 14-16 (in Russian).
4. Vereschagin, A. L., Tsoy, T. L. & Larionova, I. S. (2004). Biological activity of detonation nanodiamonds. Scientific session of MEFH–2004, Collection of scientific works, Vol. 8 (pp. 221). Moscow (in Russian).
5. Dolmatov, V. Yu. & Kostrova, L. N. (2000). Nanodiamonds of detonation synthesis and the possibility of creating a new generation of drugs. *Sverkhtverdye Materialy*, No. 3, pp. 82-85 (in Russian).
6. Gorelyk, S. S., Skakov, Yu. A. & Rastorguev, L. N. (1994). Sciagraphy and electrono-optical analysis. Moscow: ID MISiS (in Russian).
7. GOST 26239.7–84. Semiconductor silicon. Method of oxygen, carbon and nitrogen determination. Moscow, 1986 (in Russian).
8. Danilenko, V. V. (2005). Specific features of synthesis of detonation nanodiamonds. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 41, No. 5, pp. 577-588.

Received 15.09.2017

*Н.В. Бошицька, А.Е. Перекос, Є.Г. Гогоці,  
А.А. Левківська, К.Ю. Бошицький, І.В. Уварова, В.Г. Лесин*

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев  
E-mail: nata25lia@gmail.com

#### СТАБИЛЬНОСТЬ ФАЗОВОГО СОСТАВА ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ НАНОАЛМАЗА В ФИЗИОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ

Исследована физико-химическая стабильность порошков на основе наноалмаза в физиологических растворах, которые по своему химическому составу близки к биологическим средам организма человека (вода, NaCl, растворы Рингера и Рингера–Локка). Показано, что стабильность исследованных порошков зависит от химического состава физиологических растворов, а наиболее интенсивно порошки реагируют с раствором Рингера–Локка, который содержит в своем составе глюкозу. При этом главные линии алмаза практически не изменяются, а наблюдается некоторая степень графитизации, что и делает их перспективными для дальнейшего исследования с целью использования в медицинской практике.

**Ключевые слова:** *углерод, детонационный наноалмаз, биологические среды.*

*N.V. Boshytska, A.O. Perecos, H.G. Gogotsi,  
A.O. Levkivska, K.Yu. Boshytsky, I.V. Uvarova, V.G. Lesin*

Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of the NAS of Ukraine, Kiev  
E-mail: nata25lia@gmail.com

#### STABILITY OF A PHASE COMPOSITION OF POWDERS ON THE BASIS OF NANODIAMOND IN PHYSIOLOGICAL SOLUTIONS

The physicochemical stability of powders on the base of nanodiamond in physiological solutions, which are similar by chemical composition to biological media of living organisms (water, NaCl, Ringer, and Ringer–Locke), has been investigated. It is established that the stability of the investigated powders depends on the chemical composition of physiological solutions: the powders react most intensively to Ringer–Locke solution, which includes glucose. In this case, the diamond line did not changed, but a small extent of the graphitization is observed. This make them perspective for the following use in medicine.

**Keywords:** *carbon, detonating nanodiamond, biological media.*

doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2018.02.071>

УДК 561.261:551.762(477.75)

**Л.М. Матлай**

Інститут геологічних наук НАН України, Київ

E-mail: lidijamatlai@ukr.net

## **Біостратиграфічна характеристика юрських відкладів Рівнинного Криму та Присивашся**

*Представлено академіком НАН України П.Ф. Гожиком*

*Наведено біостратиграфічну характеристику юрських відкладів Рівнинного Криму та Присивашся за молюсками, форамініферами, вапняковим нанопланктоном та спорами і пилком. Вперше визначено асоціації вапнякового нанопланктону для нижнього байосу та апту свердловини Шубинська-7. Складено регіональну стратиграфічну схему юрських відкладів Рівнинного Криму та Присивашся.*

**Ключові слова:** юра, крейда, молюски, форамініфери, вапняковий нанопланктон, спорово-пилковий комплекс, Рівнинний Крим, Присивашся.

Юрські відклади в Рівнинному Криму та Присивашші поширені в Північному, Центральному та Південному структурно-фаціальних районах [1]. Вони представлені нижнім та середнім відділами і лише на південному сході — верхнім. У Північному і Центральному структурно-фаціальних районах юрські породи складені пісковиками, аргілітами, алевролітами, з лінзами та прошарками вапняків, у Південному — пісковиками та конгломератами.

Відклади нижньої юри розкриті свердловинами в Північному Присивашші біля с. Новоолексіївка (свердловина Новоолексіївська Р-1), м. Генічеськ (свердловина Генічеська-5) та на півдні — поблизу смт Зуя (свердловина Зуйська-30), біля с. Шубине (свердловина Шубинська-7) (рис. 1). Вони представлені на півночі сірими алевролітами з прошарками глини та включеннями ефузивних порід, які на південь, у районі Зуї, фаціально заміщуються пісковиками [3]. Охарактеризовані амонітами верхнього тоару, форамініферами тоару та палінокомплексом тоару — аалену.

Середньоюрські відклади поширені на Новоселівському піднятті (свердловина Новоселівська Р-1), поблизу смт Зуя (свердловини Зуйська-9, 26, 30), м. Саки, біля с. Новоолексіївка (свердловина Новоолексіївська Р-1) та м. Генічеськ (свердловина Генічеська-5) (див. рис. 1). Вони представлені в Північному Присивашші темно-сірими брунатними глинами з прошарками пісковиків та конкреціями сидеритів, які на захід (у районі Новоселівського підняття) заміщуються ефузивно-осадовою товщею, що складена глинами, алевролітами, з

малопотужними прошарками вапняків та ефузивів [3]. На півдні, в районі Зуї, свердловинами розкриті конгломерати, пісковики і глини, поширення яких на північ обмежено субширотним розломом [3]. Охарактеризовані молюсками бату, форамініферами байос-бату, палінокомплексом аалену.

Відклади верхньої юри відомі лише на південному сході Рівнинного Криму, де представлені рифогенними фаціями пізньотитонського віку. Охарактеризовані форамініферами верхнього титону, палінокомплексом титону, тинтинідами.

Найповніший розріз відкладів нижнього та середнього відділів юри розкритий свердловиною Новоолексіївська Р-1 (інтервал 2660,0–2789,0 м), що є стратотиповим розрізом атейської світи (див. рис. 1) [1]. За палеонтологічними рештками до складу атейської світи входять породи тоару – нижнього байосу.

Поблизу с. Новоолексіївка Генічеського району Запорізької області свердловиною Р-1 розкрито:

2588,0 – 2660,0 м – пісковики світло-сірі, пухкі, не вапнисті, дрібно- і різнозернисті, зім'яті, з прожилками вуглисто-бітумінозних глин, місцями трапляється дрібнообкатана галька кварцу;

2660,0 – 2710,0 м – глини жовтувато-сірі, міцні, бітумінозні, окременілі, з тонкими лінзоподібними прошарками темно-сірого пісковуку з галькою;

2710,0 – 2780,0 м – пісковики міцні, з прошарками темно-сірих міцних глин (інтервали 2720,0 м, 2740,0 м, 2760,0 м) та лінзами вапняків. В органогенно-уламковому вапняку (інтервал 2723,0–2729,0 м) спостерігаються членики голкошкірих, остракоди, гастроподи, форамініфери;

2780,0 м та нижче – конгломерати строкаті, окременілі, дуже міцні, складені зі слабо вапнистих уламків вивержених, метаморфічних та осадових порід.

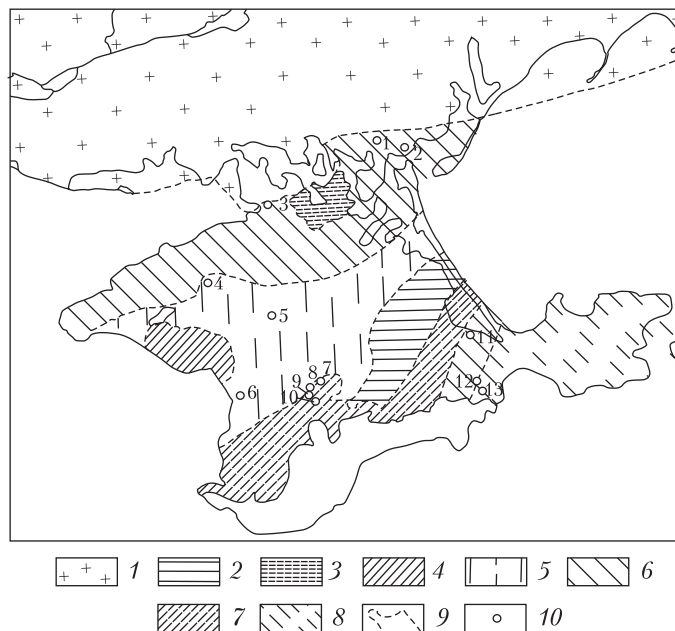
Наявність конгломератів на Новоолексіївській площі розкрито свердловиною 6 в інтервалі 2664,0 – 2960,0 м. Конгломерати світло-брунатні і зеленуваті, з галькою вивержених порід і кременю, на гравійному цементі. Місцями конгломерати слабо метаморфізовані.

У відкладах стратотипового розрізу свердловини Р-1 в інтервалі 2754,0–2759,0 м у темно-сірих вапняках І.М. Ямниченком знайдені черепашки *Pecten* sp. та інші невизначені рештки двостулкових молюсків, а в інтервалі 2723,0–2729,5 м у чорному глинистому сланці – амоніт пізнього тоару *Pseudogrammoceras fallacoisum* (Bayle), а також *Belemnites* sp., *Pseudomonotis* sp. [4]. Байоські відклади розрізу свердловини охарактеризовані форамініферами *Reinholdella media* Капт. (визначення О.К. Каптаренко-Черноусової), *Lenticulina caucasica* (Ant.), *Spirillina involuta* Ant. (визначення Д.М. П'яткової) [5].

За вапняковим нанопланктоном у глинах інтервалу 2735,0–2754,0 м автором встановлено шари з *Lotharingius hauffii* і *Mitrolithus jansae* раннього тоару [6] з комплексом характерних видів: *Mitrolithus elegans* Deflandre, *M. jansae* (Wiegand) Bown, *Biscutum finchii* Cruх, *Crepidolithus crassus* (Deflandre) Noël, *Similiscutum cruciulus* de Kaenel and Bergen, *S. orbiculus* de Kaenel and Bergen, *Crucirhabdus primulus* Prins and Rood, *Schizosphaerella punctulata* Deflandre and Dangeard, *Lotharingius hauffii* Grün and Zweili.

В аргілітах інтервалу 2721,0–2723,0 м виявлено комплекс вапнякового нанопланктону, що не заперечує пізньотоарський вік відкладів, визначений за макрофауною: *Lotharingius hauffii* Grün and Zweili, *L. barozii* Noël, *L. sigillatus* (Stradner) Prins, *L. aff. velatus* Bown

**Рис. 1.** Схематична мапа докрейдової поверхні Рівнинного Криму та Присивашшя (за [2], із доповненням автора): 1 – докембрійські утворення; 2 – палеозой-верхньопротерозойські; 3 – пермо-тріасові; 4 – верхньотріасові – нижньоюрські; 5 – нижньо- і середньоюрські (?); 6 – середньоюрські; 7 – середньо- і верхньоюрські (?); 8 – верхньоюрські; 9 – ймовірні межі стратиграфічних комплексів; 10 – свердловини. Цифрами на мапі позначені свердловини: 1 – Новоолексіївська Р-1; 2 – Генічеська-5; 3 – Красноперекопська-2; 4 – Березівська-4; 5 – Новоселівська Р-1; 6 – Миколаївська-1; 7 – Зуйська-9; 8 – Зуйська-26; 9 – Зуйська-30; 10 – Зуйська-33; 11 – Шубинська-7; 12 – Журавкинська-1; 13 – Південно-Видненська-1



and Cooper, *L. crucicentralis* (Medd) Grün and Zweili, *Tubirhabdus patulus* Rood, *Calyculus* sp., *Sollasites* sp., *Schizosphaerella punctulata* Deflandre and Dangeard, *Carinolithus superbis* (Deflandre and Fert) Prins, *Discorhabdus* sp. та ін.

В глинистій товщі інтервалу вище за розрізом (інт. 2696,0–2702,0 м; 2659,0–2662,0 м; 2629,0–2636,0 м) цієї свердловини визначено *Schizosphaerella punctulata* Deflandre and Dangeard, *Discorhabdus* sp., *Triscutum sullivanii* de Kaenel et Bergen, *Zeughrabdotos erectus* (Deflandre) Reinhardt, *Watznaueria barnesae* (Black) Perch-Nielsen, *W. britannica* (Stradner) Reinhardt, *Retecapsa incompta* Bown, *Biscutum* sp., *B. dubium* (Noël) Grün, *Lotharingius hauffii* Grün and Zweili. Перша поява виду *Watznaueria britannica* (Stradner) Reinhardt фіксується з нижнього байосу. За таксономічним складом комплекс належить нанопланктонній зоні NJ9 / *Watznaueria britannica* раннього байосу (за схемою П. Боуна, 1989) [7].

Аналогічні відклади в Присивашші розкриті свердловиною Генічеська-5 в інтервалі 2694,0–2910,0 м (парастратотиповий розріз атейської світи), що пробурена за 8 км на північний захід від м. Генічеськ Херсонської області (див. рис. 1):

2694,0–2876,0 м – аргіліти з тонкими прошарками алевролітів та дрібнозернистих пісковиків. В інтервалі 2842,0–2874,0 м зустрічаються масові скупчення уламків та відбитків фауни поганої збереженості. Пісковики (інтервал 2695,0–2699,0 м) сірі, темно-сірі, місцями чорні, олігоміктові, з глинистим і змішаним складом цементу. Алевроліти (інтервал 2751,0–2899,0 м) олігоміктові та кварцові, з глинистим і глинисто-кременистим цементом;

2876,0–2910,0 м – сірі пісковики та алевроліти з підпорядкованими прошарками аргілітів. Аргіліти темно-сірі і чорні, алевритисті, не вапнисті, з обвугленими рослинними рештками та глинисто-сидеритовими стяжіннями;

2910,0–3227,0 м – аргіліти з тонкими прошарками алевролітів, пісковиків і гравелітів. Аргіліти (2959,0–3223,0 м) сіро-зелені, переважно не вапнисті, з лінзами алевролітів та пісковиків, місцями сильно зім'яті та роздрібнені. Пісковики (інтервал 2937,0–3194,0 м) сіро-



зелені, різнозернисті, поліміктові, з тонкими тріщинами, що заповнені кременистим цементом. Гравеліти (інтервал 3171,0–3175,0 м) зелені, дрібногравійні, складені з уламків ефузівів, філітів, кременистих порід, зеленувато-сірих пісковиків.

Л.М. Голубничою в аргілітах з глибини 2842,0–2846,0 м і 2853,0–2856,0 м визначено юрські форамініфери: *Lenticulina perlucea* Blank., *L. ex gr. subinvoluta* Капт., *L. sp. (aff. simplex)*, *Reinholdella cf. incrassata* (Капт.), *R. cf. media* (Капт.) [4]. За даними Г.О. Орлової-Турчиної у відкладах інтервалу 3219,0–3223,0 м виявлено палінокомплекс ранньолейасового віку. В породах інтервалу 3135,0–3194,0 м нею знайдено спори *Osmunda jurassica* К.-М., *Equisetites rotundus* (Naum.), *Coniopteris sp.* та пилок *Pseudowalchia sp.*, *Podocarpus arcusta* К.-М., *P. cf. nexilis* Bolch., *Paleoconiferus asuccata* Bolch., що вказують на середньо-пізньолейасовий вік порід. У відкладах з інтервалу 2883,0–2884,0 м Г.О. Орлова-Турчина встановила палінокомплекс ааленського віку.

В аргілітах інтервалу 2694,0–2846,0 м Г.М. Волошиною визначено форамініфери *Lenticulina sp.*, *Reinholdella sp.* і Г.О. Орловою-Турчиною – палінокомплекс байоського віку [8].

На жаль, відклади розрізу свердловини Генічеська-5 на вапняковий нанопланктон не досліджено.

У Великотокмацькому районі в товщі, розкритій свердловинами 1419, 1420, 1421, Д.М. П'яtkовою виявлено комплекс форамініфер тоарського віку: *Ammodiscus infimus* Strick., *Ammodiscus sp.*, *Haplophragmoides sp.*, *Trochammina squamataformis* Капт. [1].

На південно-східному Присивашші середньоюрські відклади атейської світи розкриті свердловиною Шубинська-7 (інтервал 4504,0–4550,0 м), що пробурена за 1 км на північний захід від с. Шубине Кіровського району в центроклінальній частині Індольського прогину (див. рис. 1). Вони представлені чорними аргілітами, з прошарками вапняків і пісковиків. Аргіліти (4509,0–4550,0 м) чорні, слюдисті, слабо алевритисті, з уламковим зломом, прошарками туфогенного матеріалу, міцні, місцями з дзеркалами ковзання. Трапляються включення розсіпів піриту. Вапняки (4503,0–4509,0 м) темно-сірі, піщанисті, міцні. Пісковики (4509,0–4518,0 м) ясно-сірі, кварцові, поліміктові, дрібнозернисті, вапнисті, міцні, на глинисто-слюдисто-карбонатному цементі. В інтервалах 4518,0–4529,0 м і 4546,0–4550,0 м спостерігається темно-зелений глинистий сидерит, із зернами кварцу, прошарками кварц-хлоритового і хлорито-слюдистого сланцю, лусками мусковіту [9].

В аргілітах Г.О. Орловою-Турчиною визначено спори *Uvaesporites argenteoformis* (Bolch.) Schul. і пилок *Classopollis classoides* (Pflug) Pockock Jones, а в пісковиках – пилок *Coniferae*, *Picea singularae* Bolch, *Pinus sp.* [8]. У сидериті інтервалу 4546,0–4550,0 м Л.М. Голубничою виявлено форамініфери роду *Reinholdella*, що характерні для відкладів аалену – байосу і поширені в байосі.

В аргілітах інтервалу 4546,0–4550,0 м автором встановлено комплекс вапнякового нанопланктону зони NJ9 / *Watznaueria britannica* раннього байосу: *Watznaueria britannica* (Stradner) Reinhardt, *W. barnesae* (Black) Bown, *W. fossacincta* (Black) Bown, *W. manivitiaie* Bukry, *Lotharingius crucicentralis* (Medd) Grün and Zweili, *L. sigillatus* (Stradner) Prins, *Lotharingius hauffii* Grün and Zweili, *L. barozii* Noël, *Biscutum dubium* (Noël) Grün, *Biscutum novum* (Goy) Bown, *Zeugrhabdotus erectus* (Deflandre) Reinhardt, *Podorhabdus grassei* Noël, *Stephanolithion sp.*, *Triscutum sullivanii* de Kaenel et Bergen, *T. tizienze* de Kaenel et Bergen, *T. beaminsterensis* Dockerill.



У сірих аргілітових глинах з обвугленими рослинними рештками та прошарками сірих кварцових дрібно- і середньозернистих пісковиків, розкритих свердловинами 062, 6к, 094, М.А. Вороною зі співавт. виявлено палінокомплекс середньоюрського віку [1].

На південному заході Рівнинного Криму, в Альмінській западині, параметричною свердловиною Миколаївська-1 (с. Миколаївка Сакського району) розкриті нижньо-середньоюрські відклади в інтервалі 1145,0–3200,0 м, що представлені аргілітами, переверстованими алевролітами та пісковиками. Аргіліти (інтервал 1145,0–1635,0 м) темно-сірі до чорних, філітоподібні, тонкошаруваті, не вапнисті, зім'яті, місцями сидеритові, з прожилками кальциту. Алевроліти (інтервали 1200,0–1203,0 м, 1512,0–1516,0 м) темно-сірі, сірі, польовошпато-кварцові. Пісковики (інтервал 1394,0–1398,0 м) сірі, польовошпато-кварцові, катаклазові. Провертки чорних зім'ятих гравелітів спостерігаються з глибини 2626,0 м. Вони складені уламками метаморфізованих алевритових і глинистих порід, що зцементовані глинистим цементом, де зустрічаються вуглефіковані рослинні рештки. Численні тріщини з частими дзеркалами ковзання заповнені кварцом [10]. У породах інтервалу 1145,0–3200,0 м Г.В. Орловою-Турчиною визначено палінокомплекс тоар-ааленського віку: спори *Selaginella* sp., *Colamosporia* sp., *Equisetites* sp., *Osmunda* sp., *Coniopteris* sp., ?*Hausmannia* sp., *Dyctyophyllidites* sp., ?*Pecopteris* sp., *Portinabulbifera* Mal., *Tripartina variabilis* Mal., *Trichomanes crassus* (Naum.) Bolch., *Camptotriletes* sp. і пилок *Cycas* sp., *Podocarpus* aff. *patula* Bolch., *Protopicea* sp. [9, 10].

У Південному районі Рівнинного Криму відклади атейської світи розкрито свердловинами на Зуйській площі, що пробурені в підвищеній ділянці поблизу смт Зуя (див. рис. 1). Вони складені сірими алевролітами, дрібнозернистими пісковиками і темно-сірими до чорних аргілітами і глинами. Трапляються в верхній частині розрізу прошарки глинистого сланцю, строкатоколірні глини, місцями лінзи та прошарки галечнику і конгломератів. За даними Г.А. Орлової-Турчиної, що визначила спори та пилок з відкладів інтервалу 141,0–223,0 м свердловини Зуйська-9, строкатоколірна товща належить до верхньої юри. М.І. Мандельштамом за комплексами остракод ці відклади віднесено до верхів титону – низів крейди. Перекриваються гравійними пісковиками, слабозцементованими, з кутуватими уламками різних порід. Загальна потужність юрських відкладів понад 350 м.

Найбільш повний розріз атейської світи на Зуйській площі розкрито поблизу с. Верхні Орішники свердловиною 33 в інтервалі 467,0–590,4 м:

467,0–579,7 м – перешарування пісковиків та аргілітів. Пісковики темно-сірі поліміктові, дрібно-, середньо- і крупнозернисті, міцні, з кутастими зернами кварцу, включеннями сланцю, на карбонатно-глинистому цементі. Відмічаються прошарки чорних аргілітів. Аргіліти темно-сірі до чорних, міцні, слабо піщанисті, шаруваті, з прошарками сірого поліміктового пісковіку. В інтервалах 423,1–488,5 м і 510,0–579,7 м трапляються включення дрібного гравію та кутастих уламків молочно-білого кварцу і кварциту. В інтервалі 555,0 – 555,8 м спостерігаються сліди брижі та хвилеприбійні знаки;

579,7–580,5 м – темно-сірі гравеліти, дуже міцні, на піщанисто-глинистому цементі. Уламковий матеріал представлений гравієм та напівкутастими уламками кварцу, окварцованих пісковиків і кварцитів;

580,5–590,4 м – темно-сірі пісковики, дрібнозернисті, поліміктові, щільно зцементовані. В інтервалі 584,0 – 586,0 м трапляється прошарок чорного міцного аргіліту.

Нижня товща атейської світи, що датована за вапняковим нанопланктоном раннім тоаром, визначена в пісковиках та аргілітах інтервалу 478,2–508,5 м свердловини Зуйська-30 (рис. 2), що пробурена за 2,7 км на північний захід від свердловини 33. В них встановлено нанопланктонні шари з *Lotharingius hauffii* і *Mitrolithus jansae* [6, 11] з комплексом характерних видів: *Lotharingius hauffii* Grün and Zweili, *Mitrolithus elegans* Deflandre, *Crepidolithus pliensbachensis* Cruх, *C. crassus* (Deflandre) Noël, *C. granulatus* Bown. Вони незгідно перекриваються байоськими відкладами, охарактеризованими нанопланктоном. У пісковиках інтервалу 348,0–446,3 м свердловини Зуйська-30 і аргілітах інтервалу 271,7–279,0 м свердловини Зуйська-9 визначено комплекс вапнякового нанопланктону зони NJ9 / *Watznaueria britannica* раннього байосу [6, 11]: *Watznaueria britannica* (Stradner) Reinhardt, *W. barnesae* (Black) Bown, *W. fossacincta* (Black) Bown, *Triscutum sullivanii* de Kaenel et Bergen, *T. tizenze* de Kaenel et Bergen, *Lotharingius crucicentralis* (Medd) Grün and Zweili, *Crepidolithus crassus* (Deflandre) Noël, *Biscutum dorsetensis* Varol and Girgis, *B. dubium* (Noël) Grün, *Discorhabdus striatus* Moshkovitz and Ehrlich.

В темно-сірих аргілітах інтервалу 451,0 – 542,0 м свердловини 33 І.М. Ямниченком визначено байоські молюски *Meleagrinnella* sp., *Witchellia* sp.

Слід визначити, що в темно-сірих аргілітах інтервалу 266,3 м свердловини Зуйська-30 Д.М. П'яtkовою виявлено форамініфери *Glomospira* sp., *Lenticulina caucasica* (Ant.), *L. psebaica* (Ant.), *Reinholdella* sp., *Spirillina involuta* Ant., що характерні, за її висновками, для верхнього байосу, та І.М. Ямниченком – двостулкові молюски байосу–бату *Posidonia buchi* (Roem.) [1]. Але знахідки фауни встановлені у верхній піщано-глинистій товщі, що незгідно залягає на конгломератах з кутастими та обкатаними уламками зелених метаморфізованих сланців, зелених габро, габро-діориту, молочно-білого кварцу (інтервали 298,0–305,4 м, 317,6–325,0 м, 329,1–349,4 м). Присутність відкладів верхнього байосу доведена комплексом молюсків зони *Parkinsonia parkinsoni*: *Parkinsonia* sp., *Meleagrinnella* sp., *Posidonia buchi* (Roem.), *Astarte* sf. *slavensis* Ben., що визначені І.М. Ямниченком у темно-сірих аргілітах інтервалу 414,8–448,0 м свердловини 33. Це може свідчити про наявність на Зуйській площі інших літостратиграфічних горизонтів, що належать до верхнього байосу–бату. Зазначимо, що в цих відкладах трапляються уламки габро-діоритів, які спостерігаються на півночі, в баті, на Новоселівському піднятті.

Деякі дослідники [12] на Зуйській площі виділяють за літологічними ознаками утворення бітакської світи, порівнюючи їх зі стратотиповим розрізом поблизу м. Сімферополь в Гірському Криму. Але приймати конгломерати за маркуючий горизонт недоцільно, тим паче, що під час буріння їх виявляли як в юрських відкладах, так і в крейдових.

Відклади атейської світи в Рівнинному Криму та Присивашші незгідно залягають на триасових і більш давніх утвореннях та перекриваються незгідно чайчинською товщею, або палеонтологічно охарактеризованими породами апту–раннього альбу, як зазначалося О.К. Каптаренко-Черноусовою на Новоолексіївській площі. Це добре простежується на прикладі розрізу свердловини Шубинська-7, де піщано-карбонатні утворення раннього апту незгідно залягають на теригенних породах раннього байосу (див. рис. 1, 3).

Підстеляючі відклади, які раніше були віднесені до пермо-тріасу, представлені дислокованими сіро-зеленими аргілітами, алевролітами, пісковиками, гравелітами та конгломератами, що змінені глибинним епігенезом та початковим метаморфізмом [2]. Про біль-

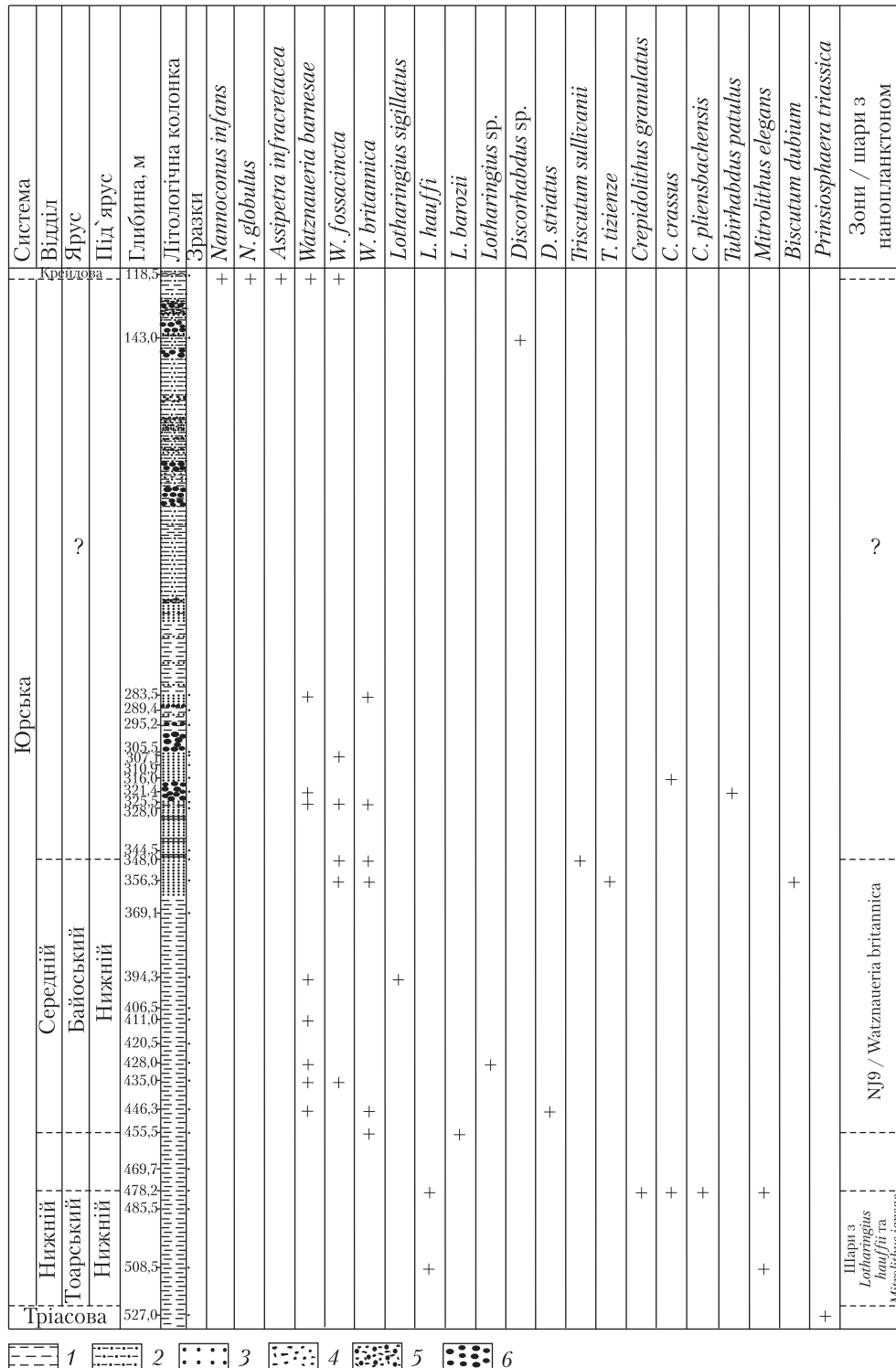


Рис. 2. Стратиграфічне поширення вапнякового нанопланктону у відкладах свердловини Зуйська-30. Умовні позначення: 1 – аргіліти; 2 – алевроліти; 3 – пісковики; 4 – гравеліти; 5 – гравеліти піщаністі; 6 – конгломерати

ший ступінь метаморфізму конгломератів згадано також у роботах Н.І. Черняк (1961 р.), М.А. Бородуліна (1962 р.) та ін. Присутність в цих породах тріасових відкладів доведена знахідками фауни, спорово-пилковими комплексами та даними абсолютного датування порід [2]. У районі м. Саки та Євпаторії свердловинами 12 і 10 розкриті тріасові аргіліти та вапняки, що вміщують пеліциподи карнію та палінокомплекси пізнього тріасу [2]. Наявність верхньотріасових відкладів на півдні дослідженої території підтверджено видами нанопланктону пізнього норію *Prinsiosphaera triassica* Jafar, що визначені автором у пісковиках глибини 527,0 м свердловини Зуйська-30 [11]. Місцями ця товща розмита, і юрські породи незгідно залягають на альбіт-хлоритових, кварц-кальцитових сланцях нижнього палеозою та мігматитах, гранітах, діоритах і габро-діабазах докембрію [10].

Чайчинська товща поширена в Північному і Центральному структурно-фаціальних районах Рівнинного Криму та Присивашся [1]. Її вік (пізній байос—ранній бат) встановлений умовно за стратиграфічним положенням у розрізі та належності до пізньобайоської—ранньобатської спіліто-кератофірової формації. Типовим розрізом товщі є розріз свердловини Р-1 (інтервал 1570,0—1712,0 м), пробуреній поблизу с. Новоселівка на Новоселівському піднятті, за 35 км на північний схід від м. Євпаторія (див. рис. 1).

Свердловиною розкритий такий геологічний розріз:

1515,0—1580,0 м — у підшві пачки спостерігаються прошарки мікрокристалічного туфу та плагіоклазових порфіритів, вище залягають пісковики сірі і світло-сірі, кварцові, кварц-глауконітові, вапнисті, переверстовані з алевролітами, конгломератами, вуглисто-глинистими сланцями з рідкими прошарками вапняків. У середній частині відмічено прошарки строкатоколірних утворень, а в покрівлі пачки — вивержені породи типу габро-діабазів;

1580,0—1624,0 м — вапняки сірі і темно-сірі, переверстовані з кременисто-глинистими і вуглисто-глинистими сланцями з рідкими прошарками кварцових пісковиків, у верхній частині трапляються прошарки строкатоколірних аргілітів і конгломератів;

1624,0—1760,0 м — мармуроподібні вапняки, з прошарками пісковиків та глинистих сланців, а також габро-діабазів і діабазів у середній частині пачки. В інтервалі 1665,0—1666,26 м виявлені темно-зелені діабази, з прожилками кальциту, рудними включеннями та дрібними ксенолітами осадових порід. Вони підстеляються світло-сірими вапняками, міцними, доломітизованими, мармуроподібними, з прожилками кальциту, що на контакт з виверженими породами перетворюються в білий мармур. В інтервалі 1639,0—1658,0 м розкриті габро-діабази темно-сірі, дрібно- і середньозернисті, піроксенові, складені звітрілим плагіоклазом типу лабрадору та піроксеном і рудними мінералами. Спостерігаються прошарки бурого баститу з численними зернами піриту, що заміщують піроксен.

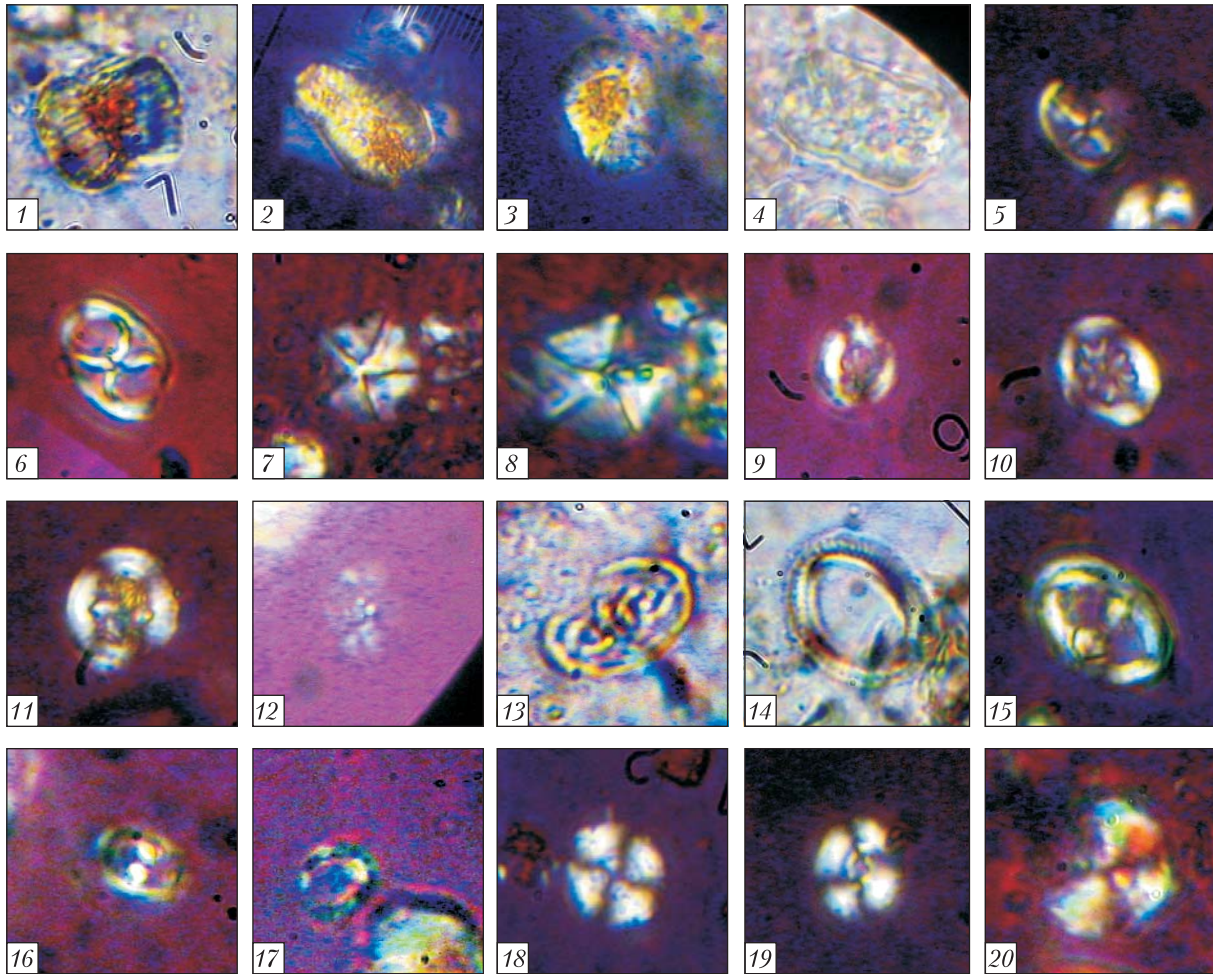
Палеонтологічних решток у відкладах чайчинської товщі на сьогодні не визначено.

Чайчинська товща залягає незгідно на утвореннях атейської світи та перекривається без видимого перериву породами ішунської світи [5].

Ішунська світа поширена в Північному та частково Центральному структурно-фаціальному районах Рівнинного Криму та Присивашся [1]. Її стратотиповим розрізом прийнято вважати розріз свердловини Новоселівська Р-1 в інтервалі 1387,0—1570,0 м, що розкрила такі відклади:

1370,0—1410,0 м — конгломерати, складені гальками темно-сірих вапняків, молочно-білого кварцу, кременю. Спостерігаються прошарки глинистих сланців та кварцових піско-





**Рис. 3.** Вапняковий нанопланктон із аптських відкладів свердловини Шубинська-7 (зображення в схрещених ніколях 90°, зб. 1575): 1 – *Nannoconus truitti* subsp. *frequens* Deres and Achéritéguy; 2 – *Nannoconus kamptneri* Bronnimann *kamptneri*; 3 – *Nannoconus globulus* subsp. *globulus* Bronnimann; 4 – *Nannoconus dislocatus* Perch-Nielsen; 5 – *Staurolithus* aff. *crux* (Deflandre and Fert) Caratini; 6 – *Tegumentum stradneri* Thierstein; 7 – ? *Micrantholithus obtusus* Stradner; 8 – *Micrantholithus hoschulzii* (Reinhardt) Thierstein; 9 – *Helenea chiastia* Worsley; 10, 11 – *Retecapsa angustiforata* Black; 12 – *Discorhabdus ignotus* (Gorka) Perch-Nielsen; 13 – ? *Rhagodiscus infinitus* (Worsley) Applegate; 14 – *Manivitella pemmatoidea* (Deflandre) Thierstein; 15 – *Zeugrhabdotus embergeri* (Noël) Perch-Nielsen; 16 – *Zeugrhabdotus erectus* (Deflandre) Reinhardt; 17 – *Rotelapillus laffitei* (Noël) Noël; 18 – *Watznaueria bamesae* (Black) Perch-Nielsen; 19 – *Watznaueria britannica* (Stradner) Reinhardt; 20 – *Watznaueria manivittiae* Bukry

виків. Деякі дослідники цю пачку вважають базальним горизонтом нижньої крейди. Відмічено, що її перекривають строкатоколірні породи нижньої крейди, що в новоселівських свердловинах Р-7 і Р-9 підстеляються гравелітами та гравелітоподібними пісковиками ранньокрейдового віку;

1410,0–1515,0 м – глинисті та глинисто-вуглисті сланці, з прошарками кварцових і кварцово-польовошпатових пісковиків дрібнозернистих і грубозернистих, зцементованих кременисто-глинистим і залізиисто-глинистим цементом. В інтервалі 1418,0–1422,0 м

спостерігається прошарок зеленувато-сірого звітрілого плагіоклазового порфіриту. В середній частині пачки відмічено строкатоколірні алевроліти. Трапляються лінзи та прошарки габро-діабазів (інтервал 1504,0–1507,0 м) потужністю 4–5 м. Габро-діабази темно-сірі, середньозернисті, піроксенові, складені з плагіоклазу типу лабрадору, піроксену, рудних мінералів;

1515,0–1580,0 м – кварцові пісковики з прошарками алевролітів, конгломератів, глинистих сланців, габро-діабазів. На глибині 1517,0 м знайдена черепашка брахіоподи *Terebratulula aff. voghtii* Moiss. поганой збереженості, що поширена переважно в юрських відкладах.

У цих породах І.М. Ямниченком визначено плечоногі та двостулкові молюски байосу-бату: *Nucula ventricosa* P sel., *Lucina bellona* (Orb.), *Terebratulula aff. voghtii* Moiss., а О.К. Каптаренко-Черноусовою – середньоюрські форамініфери *Reinholdella media* Kart.

Вік світи, як середньо-пізньобатський, встановлено лише за поодинокими палеонтологічними рештками та стратиграфічним положенням у розрізі [5].

У Центральній частині Рівнинного Криму батські відклади виявлено в зразках керну свердловини Березівська-4 (інтервал 2438,0–2447,0 м), пробуреній на від'ємній структурі поблизу с. Березівка Роздольненського району Криму (див. рис. 1). Вони представлені міцними алевритами, не вапнистими, дрібношаруватими, що доверху заміщуються різнозернистими пісковиками, з включеннями гравію та прошарками алевриту та алевроліту. Пісковики червоно-бурі, місцями сірі, часто тріщинуваті, із дзеркалами ковзання. В них місцями трапляються рослинні рештки.

В алевритах цієї свердловини автором виявлено комплекс вапнякового нанопланктону, що складається з видів *Watznaueria barnesae* (Black) Perch-Nielsen, *W. fossacincta* (Black) Bown, *Schizosphaerella punctulata* Deflandre and Dangeard, *Lotharingius sigillatus* (Stradner) Prins, *L. crucicentralis* (Medd) Grün and Zweili, *Staurolithites* sp., *Stephanolithion hexum* Rood and Barnard, *Ansulasphaera helvetica* Grün and Zweili, *Biscutum* sp., *Polypodorhabdus escaigii* Noël, *Pseudoconus enigma* Bown and Cooper. За наявністю видів *Ansulasphaera helvetica* Grün and Zweili та *Stephanolithion hexum* Rood and Barnard вік відкладів від пізнього бату до раннього келовею.

У с. Красноперекопськ Красноперекопського району свердловиною 2 в інтервалі 3466,0–3472,0 м (див. рис. 1) розкрито середньоюрські відклади, які згодом автором за численним комплексом нанопланктону віднесено до пізнього бату.

Знизу до верху прослідковуються такі шари:

3466,0–3470,0 м – алеврити темно-сірі, слабо шаруваті, місцями озалізовані;

3470,0–3472,0 м – сланці темно-сірі, брудно-сірі;

3472,0–3525,0 м – сланці темно-сірі до чорного, міцні, слабо вапнисті, шаруваті, з прошарками темно-сірого вапняку, міцного, дрібнозернистого, з прожилками кальциту. В сланцях палеонтологічних решток не виявлено.

Комплекс вапнякового нанопланктону представлений видами *Stephanolithion speciosum speciosum* Deflandre, *S. hexum* Rood and Barnard, *Retecapsa incompta* Bown, *Lotharingius contractus* Bown and Cooper, *L. crucicentralis* (Medd) Grün and Zweili, *L. sigillatus* (Stradner) Prins, *Schizosphaerella punctulata* Deflandre and Dangeard, *Tetrapodorhabdus shawensis* Medd, *Staurolithites* sp., *Zeughabdotus erectus* (Deflandre) Reinhardt, *Discorhabdus striatus* Moshkovitz and Ehrlich, *Podorhabdus grassei* Noël, *Watznaueria barnesae* (Black)



МСШ		РЕГІОНАЛЬНІ СТРАТИГРАФІЧНІ ПІДРОЗДІЛИ				КОРЕЛЯЦІЯ МІСЦЕВИХ СТРАТИГРАФІЧНИХ ПІДРОЗДІЛІВ						
Система	Відділ	Біозональні шкали		Палеонтологічні рештки		Присивашся	Рівнинний Крим					
		Ярус	Під'юрус	Моллюски (за І.М. Ямниченком)	Форамініфери (за О.К. Каптаренко-Чернуосовою, Д.М. П'яtkовою, Г.М. Волошиною, Л.М. Голубничюю, Н.М. Жабіною)			Спорово-пилкові комплекси (за Г.О. Орловою-Турчиною)				
Ю р с	Верхній	Титонський	Верхній	Helenea chiasitia		<i>Anchispirocyclina lusitana</i> , <i>Textularia densa</i> , <i>Trocholina alpina</i> , <i>T. elongata</i> , <i>Spirophthalmidium spiralis</i> та ін.	Спори: <i>Osmunda</i> sp., <i>Leiptriletes</i> sp.; пиліок: <i>Classopollis classoides</i> , <i>Exesipollenites tumilus</i>	К <sub>1</sub>				
			Нижній						К <sub>1</sub>			
			Кімеридзький	Верхній							К <sub>1</sub>	
				Нижній								К <sub>1</sub>
			Оксфордський	Верхній							К <sub>1</sub>	
				Середній								К <sub>1</sub>
			Келовійський	Верхній							К <sub>1</sub>	
				Середній								К <sub>1</sub>
			Батський	Верхній	Шари з <i>Ansulaspheera helvetica</i> і <i>Lotharingius contractus</i>	Моллюски: <i>Nucula ventricosa</i> , <i>Lucina bellona</i> , <i>Terebratula</i> aff. <i>voghtii</i>	<i>Reinholdella media</i>				Ішунська світа	
				Нижній							Шари з <i>Ansulaspheera helvetica</i> і <i>Lotharingius contractus</i> 400 м	
			Байоський	Верхній		Амоніти: <i>Parkinsonia</i> sp., моллюски: <i>Posidonia bachi</i> , <i>Astarte</i> sf. <i>slavensis</i>	<i>Reinholdella media</i> , <i>Lenticulina caucasica</i> , <i>L. psebaica</i> , <i>L. perlucea</i> , <i>L. ex gr. subinvoluta</i> , <i>L. aff. simplex</i> , <i>Spirillina involuta</i> , <i>Reinholdella</i> cf. <i>incrassata</i>			Спори: <i>Uvaeosporites argenteoformis</i> ; пиліок: <i>Classopollis classoides</i> , <i>Picea singularae</i> , <i>Pinus</i> sp. та ін.	Чайчинська товща	К <sub>1</sub>
				Нижній	Watznaueria britannica (NJ9)	Амоніти: <i>Wichelha</i> sp., моллюски: <i>Meleagrinella</i> sp.					До 150 м	
Ааленський	Верхній					Атейська світа	К <sub>1</sub>					
	Середній				Спори: <i>Trichomanes crassus</i> , <i>Camptotriletes</i> sp., <i>Tripartina variabilis</i> ; пиліок: <i>Cycas</i> sp., <i>Protopicea</i> sp. та ін.							
Тюарський	Верхній		Амоніти: <i>Pseudogrammoceras falaciosum</i> ; моллюски: <i>Belemnites</i> sp., <i>Pseudomonotis</i> sp.	<i>Ammodiscus infimus</i> , <i>Ammodiscus</i> sp., <i>Haplophragmoides</i> sp., <i>Trochammina squamataformis</i>	Спори: <i>Osmunda jurassica</i> , <i>Equisetites rotundus</i> , <i>Coniopteris</i> sp.; пиліок: <i>Pseudowalchia</i> sp., <i>Podocarpus arcuata</i> , <i>P. cf. nexilis</i> , <i>Paleocomiferus asuccata</i>	Шари з <i>Lotharingius hauffii</i> і <i>Mitrolithus jansae</i>	К <sub>1</sub>					
	Нижній	Шари з <i>Lotharingius hauffii</i> і <i>Mitrolithus jansae</i>						До 500 м				
Підстеляючі відклади							PZ, T					

Рис. 4. Регіональна стратиграфічна схема юрських відкладів Рівнинного Криму та Присивашся (складена автором за даними [3–6, 8–11])

Perch-Nielsen, *W. fossacincta* (Black) Bown, *W. britannica* (Stradner) Reinhardt, *W. manivittiae* Bukry. Одночасною наявністю видів *Stephanolithion hexum* Rood and Barnard та *Tetrapodorhabdus shawensis* Medd вік відкладів датовано пізнім батом (за схемою П. Боуна) [7].

Відклади ішунської світи залягають без видимого перериву на утвореннях чайчинської товщі та незгідно перекриваються породами нижньої крейди [5].

Верхньоюрські породи розкриті лише в південно-східній частині Рівнинного Криму свердловинами Видненська-1 (інтервал 2095,0–2500,0 м), Південно-Видненська-1 (інтервал 1604,0–2500,0 м), Журавкинська-1 (інтервал 2242,0–2500,0 м), Тамбовська-1 (інтервал 4073,0–4528,0 м) та ін. Вони представлені глинисто-карбонатними утвореннями кімериджу – титону та рифогенними – титону. Глинисто-карбонатна товща складена темно-сірими до чорних пелітоморфними дрібнозернистими вапняками з прошарками мергелів. Н.М. Жабіною на різних рівнях товщі визначено форамініфери кімериджу і титону: *Nautiloculina oolithica* Mohl., *Gaudryina jurassica* Cush. et Glaz., *G. vadaszi* Cush. et Glas., *Trocholina* aff. *aplina* (Leup.), *Epistomina* aff. *mosguensis* Uhl., *Quenqueloculina verbizhiensis* Dulub та ін. [9]. Рифогенна товща представлена моховатко-водорослево-кораловими сірими вапняками з кремовим відтінком, місцями шоколадного, бурого і зеленувато-сірого відтінків. У відкладах свердловин Видненська-1, Південно-Видненська-1, Журавкинська-1 нею виявлено комплекс форамініфер титонського віку: *Anchispirocyclus lusitanica* (Egger), *Textularia densa* Hofman, *Trocholina alpina* (Leup.), *T. elongata* (Leup.), *Pseudocyclammina* ex gr. *ragolai* Cush. et Glaz., *Bramcampella arabica* Redm., тинтиніди *Crassicollaria intermedia* (D. Delga), *Calpionella alpina* Lorenz, *Lorenziella transdanubica* Knauer et Nagy, *Tintinnopsella carpathica* (Murgeanu et Filipescu), *Calpionella oblonga* (Cadisch) [9]. Але за останніми дослідженнями Н.М. Жабіної ці дві товщі треба відносити лише до верхнього титону [1].

У сірих алевритистих мергелях інтервалу 4269,0–4528,0 м свердловини Тамбовська-1 Г.М. Волошиною визначено титонські форамініфери *Anchispirocyclus lusitanica* (Egger), *Spirophthalmidium spirialis* Gorb., *Trocholina elongata* (Leup.), *Haplophragmium* sp., а Г.О. Орловою-Турчиною – спорово-пилковий комплекс титону: спори *Osmunda* sp., *Leiptriletes* sp. та пилко *Classopollis classoides* (Pflug) Pospelov et Jons., *Exesipollenites tumilus* Balme [9].

Пізньютитонський комплекс вапнякового нанопланктону зони NJK / *Helenea chiastia* встановлено автором в темно-сірих мергелях інтервалу 2423,0–2433,0 м свердловини Журавкинська-1 та глинистих мергелях інтервалу 2418,0–2423,0 м свердловини Південно-Видненська-1. Його складають види *Polycostella beckmanii* Thierstein, *Helenea chiastia* Worsley, *Hexalithus noeliae* Loeblich and Tappan та ін. [11].

За результатами дослідження складена Регіональна стратиграфічна схема юрських відкладів Рівнинного Криму та Присивашші (рис. 4), де біостратиграфічні підрозділи за вапняковим нанопланктоном прив'язані до МСШ.

Таким чином, у Рівнинному Криму та Присивашші за різними групами фауни та флори підтверджено наявність тоар–ранньобайоської атейської світи, пізньюбайоських–ранньобатських відкладів чайчинської товщі, середньо- і пізньюбатської ішунської світи та глинисто-карбонатних відкладів пізнього титону. На жаль, у більшості пробурених свердловин вихід керну 30–40 %, тому прослідкувати фаціальний перехід між різними літо- і біостратиграфічними підрозділами в просторово-часовому відношенні на даний час неможливо. Але на сьогодні можна впевнено стверджувати про стратиграфічну неповноту юрського

розрізу, що обмежується відкладами нижнього тоару, нижнього байосу, верхнього байосу, верхнього бату, верхнього титону.

Автор щиро вдячний канд. геол.-мін. наук В.А. Присяжнюку за цінні високопрофесійні консультації під час написання цієї роботи.

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Юрська система. Стратиграфія верхнього протерозою та фанерозою України у двох томах. Т. 1. Стратиграфія верхнього протерозою, палеозою та мезозою України: Гожик П.Ф. (голов. ред.). Київ: ІГН НАН України, Логос, 2013. С. 431–497.
2. Денег Б.И. О возрасте и некоторых особенностях строения домеловых отложений Равнинного Крыма и Присивашья. *Изв. АН СССР. Сер. геол.* 1973. № 3. С. 11–121.
3. Стратиграфия, тектоника и нефтегазоносность Северного Кавказа и Крыма: Бурштар М.С. (ред.). Москва: Недра, 1969. 238 с.
4. Орлова-Турчина Г.А., Плахотный Л.Г., Савицына А.А. и др. О возрасте нижних горизонтов осадочного чехла Присивашья в районе Геническа и Ново-Алексеевки. *Бюлл. МОИП. Отд. геол.* 1968. № 5. С. 52–57.
5. Астахова Т.В., Горак С.В., Краева Е.Я. и др. Геология шельфа УССР. Стратиграфия (шельф и побережье Чёрного моря). Киев: Наук. думка, 1984. 184 с.
6. Матлай Л. Биостратиграфическая характеристика юрских отложений Равнинного Крыма и Присивашья. *Materialele conferinței științifice naționale cu participare internațională „Mediul și dezvoltarea durabilă”. Ediția a III-a, consacrată aniversării a 80 ani de la nașterea prof. univ., dr. hab. Alexandru Lungu.* 06–08 octombrie 2016. Chișinău, 2016. S. 37–43.
7. Bown P. Calcareous nannofossil biostratigraphy. London: Chapman and Hall, 1998. 318 p.
8. Волошина А.М., Орлова-Турчина Г.А. Литолого-стратиграфическая характеристика разрезов параметрических скважин Северного Причерноморья. *Новые данные о геологическом строении и нефтегазоносности юга СССР по материалам региональных геолого-геофизических работ.* Львов, 1973. С. 20–49.
9. Лещух Р.Й., Пермяков В.В., Полухтович Б.М. Юрські відклади півдня України. Львів: Євросвіт, 1999. 336 с.
10. Волошина А.М., Денег Б.И., Орлова-Турчина Г.А. Результаты бурения параметрических скважин в Равнинном Крыму. *Новые данные о геологическом строении и нефтегазоносности юга СССР по материалам региональных геолого-геофизических работ.* Львов, 1973. С. 50–97.
11. Матлай Л. Вапняний нанопланктон з юрських відкладів Присивашья та Рівнинного Криму. *Палеонтол. зб.* 2012. № 44. С. 86–92.
12. Славин В.И., Чернов В.Г. Геологическое строение битакской свиты (тоар – средняя юра) в Крыму. *Изв. ВУЗОВ. Геология и разведка.* 1981. № 7. С. 21–33.

Надійшло до редакції 22.08.2017

#### REFERENCES

1. Jurassic system (2013). In Gottschick, P. F. (Ch. ed.). Stratigraphy of the Upper Proterozoic and Phanerozoic Ukraine in two volumes. T. 1. Stratigraphy of the Upper Proterozoic, Paleozoic and Mesozoic regions of Ukraine (pp. 431-497). Kiev: IGN NAS of Ukraine, Logos (in Ukrainian).
2. Denega, B. I. (1973). On the age and some features of the structure of the domelic deposits of the Flat Crimea and Prisivashija. *Izvestiya AN SSSR. Ser. geol.*, No. 3, pp. 117-121 (in Russian).
3. Burstard, M. S. (Ed.). (1969). Stratigraphy, tectonics and oil and gas content of the North Caucasus and the Crimea. Moscow: Nedra (in Russian).
4. Orlova-Turchina, G. A., Plakhotny, L. G., Savitsina, A. A. et al. (1968). About the age of the lower horizons of the sedimentary cover of Prisivashija in the Genichesk and Novo-Alekseevka area. *Byull. MOIP. Otd. geol.*, No. 5, pp. 52-57 (in Russian).
5. Astakhova, T. V., Gorak, S. V., Krayeva, E. Ya. et al. (1984). Geology of the shelf of the Ukrainian SSR. Stratigraphy (shelf and Black Sea coast). Kiev: Nauk. dumka (in Russian).

6. Matlay, L. (2016, October). Biostratigraphic characteristics of the Jurassic sediments of the Flat Crimea and Prisivashija. Materials for participation in conferences, devoted to "Environment and sustainable development". 3rd ed., dedicated to the 80th anniversary of the birth of Prof. Univ., Dr. hab. Alexandru Lungu (pp. 37-43), Kishinev (in Russian).
7. Bown, P. (1998). Calcareous Nannofossil Biostratigraphy. London: Chapman and Hall.
8. Voloshina, A. M. & Orlova-Turchina, G. A. (1973). Lithological and stratigraphic characteristics of the cuts of parametric wells in the Northern Black Sea Region. New data on the geological structure and oil and gas potential of the south of the USSR based on materials from regional geological and geophysical works (pp. 20-49), Lviv (in Russian).
9. Leschukh, R. Ya., Permyakov, V. V. & Polukhovich, B. M. (1999). Jurassic deposits of southern Ukraine. Lviv: Yevrosvit (in Ukrainian).
10. Voloshina, A. M., Denega, B. I. & Orlova-Turchina, G. A. (1973). Results of Drilling Parametric Wells in the Plain Crimea. In New data on the geological structure and petroleum potential of the south of the USSR on the basis of regional geological and geophysical works (pp. 50-97), Lviv (in Russian).
11. Matlay, L. (2012). Calcareous nanoplankton from the Jurassic deposits of the Prisivashija and the Flat Crimea. Paleontol. zb., No. 44, pp. 86-92 (in Ukrainian).
12. Slavin, V. I. & Chernov, V. G. (1981). Geological structure of the Bitak suite (Toarcian – Middle Jurassic) in the Crimea. Izv. VUZOV. Geologiya i razvedka, No. 7, pp. 21-33 (in Russian).

Received 22.08.2017

Л.М. Матлай

Институт геологических наук НАН Украины, Киев  
E-mail: lidijamatlai@ukr.net

#### БИОСТРАТИГРАФИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЮРСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ РАВНИННОГО КРЫМА И ПРИСИВАШЬЯ

Приведена биостратиграфическая характеристика юрских отложений Равнинного Крыма и Присивашья по моллюскам, фораминиферам, известковому нанопланктону и спорам и пыльце. Впервые определены ассоциации известкового нанопланктона нижнего байоса и апта скважины Шубинская-7. Составлена региональная стратиграфическая схема юрских отложений Равнинного Крыма и Присивашья.

**Ключевые слова:** юра, мел, моллюски, фораминиферы, известковый нанопланктон, споро-пыльцевой комплекс, Равнинный Крым, Присивашье.

L.M. Matlaj

Institute of Geological Sciences of the NAS of Ukraine, Kiev  
E-mail: lidijamatlai@ukr.net

#### BIOSTRATIGRAPHIC CHARACTERIZATION OF THE JURASSIC DEPOSITS OF THE FLAT CRIMEA AND THE NEAR-SIVASH REGION

The biostratigraphic description of the Jurassic deposits of the Flat Crimea and the Near-Sivash region for mollusks, foraminifera, calcareous nanoplankton, spores, and pollen is given. For the first time, the associations of calcareous nanoplankton for the Lower Bajocian and Aptian wells of Shubinskaya-7 have been identified. The regional stratigraphic scheme of the Jurassic deposits of the Flat Crimea and the Prisivashija region is made.

**Keywords:** Jurassic, Cretaceous, mollusks, foraminifera, calcareous nanoplankton, spore-pollen complex, Flat Crimea, Near-Sivash region.

---

doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2018.02.085>

УДК 504:528

**О.В. Томченко<sup>1</sup>, А.В. Хижняк<sup>1</sup>,  
Т.М. Дьяченко<sup>2</sup>, О.Д. Федоровський<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> ДУ “Науковий центр аерокосмічних досліджень Землі  
Інституту геологічних наук НАН України”, Київ

<sup>2</sup> Інститут гідробіології НАН України, Київ

E-mail: AVSokolovska@i.ua

## **Оцінка варіабельності ландшафтних складових гірлових областей річок (на прикладі Ананькіного кута)**

*Представлено членом-кореспондентом НАН України О.Д. Федоровським*

*На прикладі водойми Кілійської дельти Дунаю — Ананькіного кута обґрунтовано можливість оцінки варіабельності ландшафтних складових гірлових областей річок на основі мультифрактального аналізу матеріалів космічної зйомки. Підхід, що базується на індексах варіабельності, з використанням інтегральних інформативних показників аквально-ландшафтних комплексів, відкриває нові можливості для виявлення загальних тенденцій змін, що відбуваються у водних екосистемах і може скласти основу їх комплексного моніторингу на якісно новому рівні.*

**Ключові слова:** *аквальні ландшафтні комплекси, космічна інформація, мультифрактальний аналіз, Дунай, Ананькін кут.*

Ріка Дунай має стратегічне водогосподарське та природоохоронне значення для України і Румунії — як транспортний коридор, ресурс прісної води, об’єкт рекреації, рибальства, білатеральний румунсько-український біосферний резерват “Дельта Дунаю”. По Дунаю і його Кілійському рукаву проходить державний кордон між Україною і Румунією, тому проблемам дельти Дунаю приділяється увага урядів обох країн [1].

Українська частина дельти Дунаю (дельта Кілійського рукава) — надзвичайно динамічне утворення. Протягом навіть одного вегетаційного сезону тут відбувається зміна окремих елементів гідрографічної мережі (наростання і розмивання морських кіс, замулення, заростання внутрішньодельтових водойм і рукавів, зміна морфометричних характеристик морських заток тощо) і пов’язаних з цим умов існування гідробіонтів, що призводить до флуктуації та сукцесії в їх розвитку. Основним компонентом біоти більшості екосистем мілководних акваторій дельти є вища водна рослинність, яка не тільки відіграє важливу роль в їх функціонуванні [2], а й маркує елементарні ландшафтні одиниці, що їх складають.

© О.В. Томченко, А.В. Хижняк, Т.М. Дьяченко, О.Д. Федоровський, 2018

ISSN 1025-6415. Допов. Нац. акад. наук Укр. 2018. № 2





**Рис. 1.** Розташування озера Ананькін кут (фрагмент космічного знімку Sentinel станом на 18.06.2016)

Мета даної роботи — показати на прикладі однієї з ділянок дельти Дунаю — Ананькіного кута (рис. 1), можливість оцінити варіабельність ландшафтних складових гирлових областей річок на основі мультифрактального аналізу матеріалів космічної зйомки.

**Матеріали та методи.** У 1960-ті роки Ананькін кут безпосередньо з'єднувався з морем (рис. 2, а). Приблизно половина його акваторії заростала вищою водною рослинністю. Центральне плесо відрізнялося хорошим водообміном і було вільне від заростей. На прилеглих до моря ділянках збереглися “переживаючі” ценози, характерні для солонувато-водних заток. До 1990-х років, у результаті подовження коси Східної, Ананькін кут практично повністю відокремився від моря і перетворився на внутрішньодельтову водойму (див. рис. 2, б). Водообмін тут значно погіршився. Для його поліпшення в північній частині затоки був проритий канал, що з'єднує Ананькін кут з рукавом Східний. Відділення від моря та погіршення водообміну, а отже пониження солоності, накопичення мулів у донних відкладах, зменшення глибини, стало головною причиною зміни рослинності в затоці.

Сильне замулення і практично повна відсутність водообміну в південній частині водойми призвели до масового розвитку куширу зануреного з нитчастими водоростями, що свідчить про переважаючі процеси заболочування.

Крім детального геоботанічного вивчення [3], рослинність озера досліджувалася ландшафтним методом, суть якого полягає у виділенні ландшафтних одиниць у результаті одночасного дешифрування ознак абіотичного середовища (водообмін, вираженість алювіального і ґрунтоутворювального процесів, солоність тощо) і їх геоботанічної представленості. Тобто виділеним ландшафтним одиницям (біотопам) відповідають комбінації рослинних угруповань на рівні субасоціацій в обсязі школи Браун-Бланке, які їх маркують.

**Таблиця 1.** Площі АЛК Ананькіного кута, виділені в ході наземних спостережень, га

Тип АЛК	1960-ті рр.	1990-ті рр.
I	39,2	96,4
II	39,1	93,2
III	5,3	21,6
IV	21,5	15,2
Загалом	105,1	226,4

**Таблиця 2.** Площі ландшафтних комплексів Ананькіного кута, виділені на КЗ Pleiades 1B

Тип ландшафтного комплексу	Площа, га
1 — суцільна плаваюча рослинність	92,23
2 — розріджена плаваюча рослинність	25,18
3 — чиста вода	51,43
4 — повітряно-водна та плавнева рослинність	30,59
5 — дерев'янисто-чагарникова рослинність	2,85



Так, на основі гідроботанічних спостережень Ананькіного кута в 1960-ті та 1990-ті рр. було виділено 11 і 8 ділянок відповідно, об'єднаних у чотири типи аквально-ландшафтних комплексів (АЛК) [4–6]:

I АЛК — ділянки з інтенсивною седиментацією й перевідкладенням наносів. Розповсюджені, головним чином, у нових затоках. Домінують ценози *Nymphoidetum peltatae* з *Trapa natans*, *Elodeetum canadensis*, *Najadetum marinae* та *Ceratophylletum demersi*, s/ass. *najadosum*.

II АЛК — ділянки внутрішніх водойм і старих заток зі слабким водообміном й автохтонним мулонакопиченням. Переважають лататтеві ценози. Поряд з ними поширені угруповання *Ceratophylletum demersi*, *Typhetum angustifoliae*, *Phragmitetum communis* і *Sparganietum erecti*.

III АЛК — ізольовані ділянки заток і внутрішньодельтові водойми з гіперакумуляцією органічної речовини. Тут переважають угруповання *Ceratophyllo-Hydrocharitetum*, *Hydroharito-Stratiotetum aloides*, широко поширена синузія вільноплаваючих видів.

IV АЛК — найбільш підвищені ділянки водойм із чорними детритними мулами й болотними ґрунтами, представлені угрупованнями очерету й рогозу з водною рослинністю й болотним різнотрав'ям.

Результати розрахунку площ АЛК Ананькіного кута за наземними спостереженнями наведені в табл. 1.

Для аналізу сучасної структури Ананькіного кута було використано космічний знімок (КЗ) високого просторового розрізнення Pleiades 1В станом на 05.08.2013 (рис. 3, а). Але на відміну від наземних досліджень, за результатами яких було виділено чотири типи АЛК з різними набором і співвідношенням ценотичних одиниць рослинності, на КЗ нами було розпізнано більш крупні рослинні одиниці, які виділялися за типами рослинності або біоморфами та маркували більш високий рівень ландшафтних комплексів (біотопів).

Як дешифрувальні ознаки використовувалися спектральні яскравості відбиваючих поверхонь виділених типів рослинних одиниць, отриманих на основі еталонних ділянок, завірених експертом гідробіологом, обізнаним з територією дослідження. Віднесення тієї чи іншої досліджуваної ділянки до конкретного типу рослинних одиниць здійснювалося шляхом визначення домінуючої біоморфи серед рослин цієї ділянки. Для класифікації об'єктів, представлених на КЗ Pleiades 1В, застосовувалася об'єкт-орієнтована класифікація методом опорних векторів. У ході дешифрування КЗ Pleiades 1В нами виділено п'ять типів ландшафтних комплексів (табл. 2, рис. 3, б):

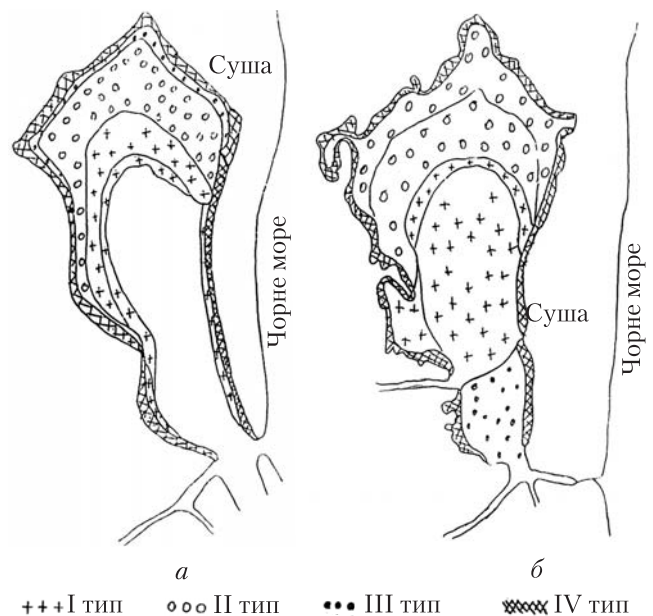


Рис. 2. Порівняльна карта водно-рослинних ландшафтних комплексів (ВРЛК) озера Ананькін кут 1960 р. (а) і 1990 р. (б)

**1. Суцільна плаваюча рослинність** — угруповання вкорінених плейстофітів з домінуванням *Nymphaea alba* і *Trapa natans*, які розвиваються на ділянках зі слабким водообміном на чорних рідких та грубодетритних мулах. У другій половині вегетаційного сезону тут з'являються вільноплаваючі види: *Salvinia natans*, *Spirodela polyrrhiza*, *Lemna minor*.

**2. Чиста вода** — як правило центральні, більш глибокі ділянки Ананькіного кута, з поліпшеним водообміном, піском чи сірим мулом у донних відкладах, які вільні від заростей або ж зайняті розрідженими заростями гідатофітів з домінуванням *Ceratophyllum demersum* та *Elodea Canadensis*.

**3. Розріджена плаваюча рослинність** — розріджені угруповання *Trapa natans* з *Ceratophyllum demersum* в нижньому ярусі, екотонна група, які розташовані по краю заростей плейстофітів та на межі між ценозами латаття з водяним горіхом і чистими заростями останнього.

**4. Повітряно-водна та плавнева рослинність** — периферійні, більш мілководні ділянки кута із заростями високотравних повітряно-водних рослин (*Typha angustifolia*, *Phragmites australis*) та ділянки плавнів з домінуванням очерету, видів роду *Carex* та болотного різнотрав'я.

**5. Дерев'янисто-чагарникова рослинність** — угруповання підвищених ділянок плавнів з вираженим процесом ґрунтоутворювання і включенням кущів та дерев (види роду *Salix*, *Populus*, *Alnus*).

Одним із системних методів, які використовуються для дослідження варіабельності складових дельтових територій, є фрактальний аналіз [7].

Для характеристики відхилення розподілу деякої величини від рівномірного використовується формула узагальненої ентропії Реньї [8], що заснована на моментах  $q$ -го порядку ймовірностей  $p_i$ :

$$S_q = \frac{1}{1-q} \log \sum_{i=1}^N p_i^q, \quad (1)$$

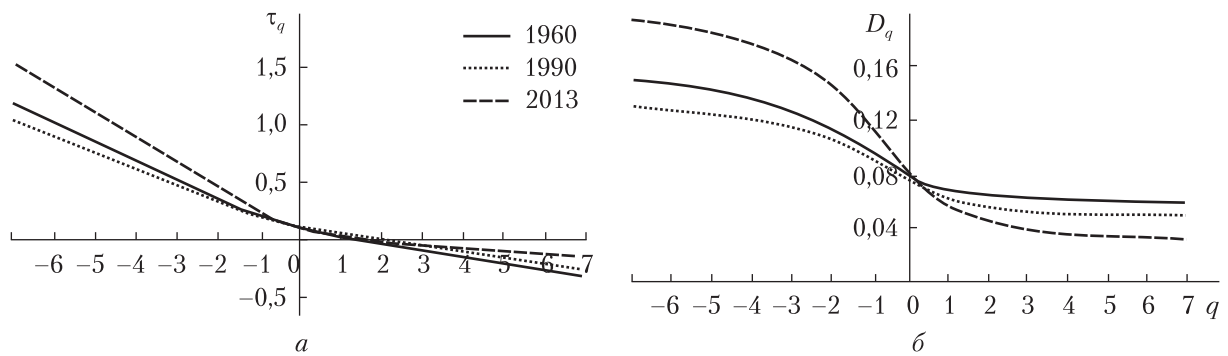
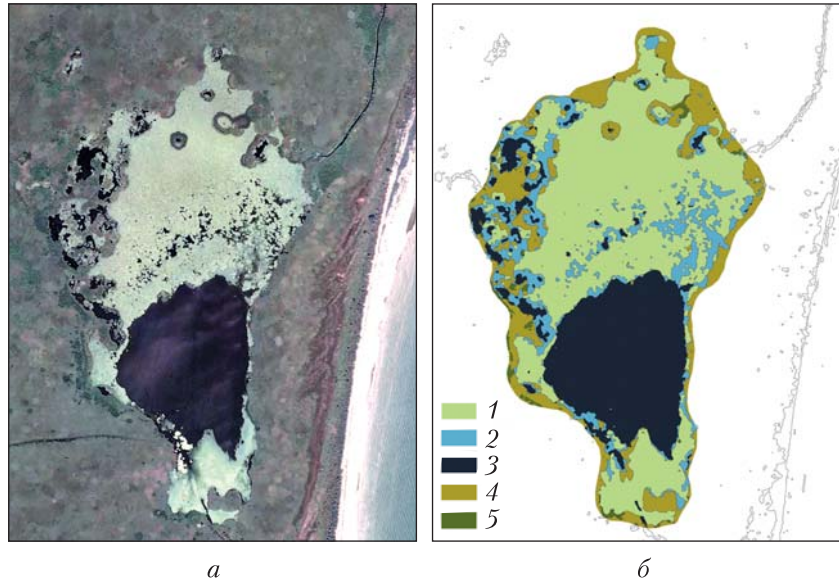
$$p_i = \frac{N_i}{N}, \quad \sum_{i=1}^n p_i = 1, \quad (2)$$

де  $N$  — загальний обсяг вибірки (загальна кількість складових на вибраній площі);  $N_i$  — кількість  $i$ -го типу складових у вибраній площі —  $N$ ;  $n$  — кількість у всіх типів складових, число яких залежить від  $N$ ;  $p_i$  — ймовірність належності даного типу складової у вибірці до  $i$ -го типу;  $q$  — ступінь моменту (статистичної суми), який набуває цілочислових значень у діапазоні  $-q_{\max} < q < q_{\max}$ ,  $q_{\max} > 0$ .

Для визначення варіабельності різноманітних ландшафтних складових гирла вводиться узагальнена статистична сума  $Z_q$  (моменти  $q$ -го порядку ймовірностей  $p_i$ ), яка дає можливість відрізнити нерівномірні розподіли складових від рівномірних

$$Z_q(N, q) = \sum_{i=1}^n p_i^q \propto N^{\tau(q)}, \quad (3)$$

**Рис. 3.** Результати об'єкт-орієнтованої класифікації даних ДЗЗ високої просторової розрізненості (Pleiades 1В) для виділення ландшафтних комплексів біоморфного рівня станом на 05.08.2013 (*a* – фрагмент космічного знімку Pleiades; *b* – карта ландшафтних комплексів, отримана в результаті дешифрування космознімку). Умовні позначення: 1 – суцільна плаваюча рослинність; 2 – розріджена плаваюча рослинність; 3 – чиста вода з зануреною рослинністю; 4 – повітряно-водна та плавнева рослинність; 5 – дерев'янисто-чагарникова рослинність



**Рис. 4.** Оцінка варіабельності за матеріалами дешифрування даних ДЗЗ та наземних спостережень: *a* – графіки залежності показника степеня  $\tau$  від  $q$ ; *b* – графіки функцій  $D_q$ ,  $q \in [-7, 7]$

У виразі (3) показано, що основна умова статистичної самоподібності (мультифрактала) є міра, яка пропорційна розміру вибірки в степені  $\tau(q)$  (в логарифмічному масштабі:  $\log[Z_q(N, q)] = \tau(q) \log N$ ). Розрахуємо степені  $\tau(q)$  методом найменших квадратів:

$$\tau(q) = \frac{\ln Z(N, q)}{\ln N} = \frac{\ln \sum_{i=1}^n p_i^q}{\ln N}. \quad (4)$$

Введемо узагальнену мультифрактальну розмірність для визначення варіабельності різноманітних складових і оцінки степеня відхилення їх від рівномірного розподілу за типами, яка розраховується таким чином:

$$D_q = \frac{\tau(q)}{1-q} \text{ при } q \neq 1. \quad (5)$$

Функція  $D_q$ , визначена виразом (5), показує, наскільки неоднорідним є розподіл АЛК за типами і наскільки цей розподіл відрізняється від рівномірного. Функція  $D_q$  називається *спектром узагальнених розмірностей Реньї мультифрактала*. При  $q \rightarrow +\infty$  основний внесок у суму відносних значущостей роблять домінуючі типи АЛК, що характеризуються найбільшими значеннями  $p_r$ , а при  $q \rightarrow -\infty$  – складові суми з малими значеннями  $p_r$ , тобто рідкісні типи складових ландшафту або АЛК. На практиці обмежуються розглядом не більше десяти значень цілих чисел  $q$ , що й прийнято в даній роботі.

Якщо розподіл складових за типами неоднаковий, то фрактал є неоднорідним, тобто мультифракталом, і для цього опису використовують спектр узагальнених фрактальних розмірностей  $D_q$ . Значення  $D_q$  інваріантне до розміру вибірки (площі, масштабу) [9, 10].

**Результати та їх обговорення.** Оцінка варіабельності ландшафтних комплексів гірлової частини Дунаю на основі космічної інформації дистанційного зондування Землі (ДЗЗ) та наземних даних по трьох зрізах (1960 р., 1990 р., 2013 р.) (див. табл. 1, 2) виконувалася на основі індексів варіабельності – узагальнених розмірностей Реньї, як інтегральних оцінок. У розглянутому аспекті індекси дають можливість оцінити динаміку зростання Ананькіного кута як складового елемента Кілійської частини гірла Дунаю.

За співвідношеннями (2) – (4) визначаються розподіл ймовірностей  $p_r$ , статистичної суми  $Z_q$  та значень  $\tau(q)$  за типами складових за весь досліджуваний період.

На рис. 4, а показано нелінійний характер залежності  $\tau(q)$ , побудованої за результатами дослідження розподілу ландшафтних складових за типами на прикладі Ананькіного кута. Нелінійний характер залежностей  $\tau(q)$  і їх відхилення від лінійного показує значний розмах варіабельності в розподілі складових за типами.

Значення індексів варіабельності  $D_q$ ,  $q \in [-7, 7]$ , обчислені за співвідношенням (5). На рис. 4 наведено результати обчислення динаміки інтегральних оцінок варіабельності ландшафтних складових Ананькіного кута за період 1960–2013 рр. При цьому площі АЛК та ландшафтних комплексів більш високого порядку не можна порівнювати напряму між собою, а от визначати за ними варіабельність можна з однаковою достовірністю. Як впливає з розгляду графіків (див. рис. 4), максимальна варіабельність за аналізований період проявляється у разі від’ємних значень  $q$  індексів  $D_q$ . Найбільш чутливими до екологічних процесів є численні типи складових, а саме виділені за матеріалами ДЗЗ ландшафтні комплекси плаваючої рослинності або ж за результатами наземних спостережень АЛК IV типу.

Згідно з матеріалами ДЗЗ, на сучасному етапі відбувається подальше заростання Ананькіного кута, а саме збільшення площі суцільно плаваючої рослинності на місці відкритої водної поверхні із зануреною рослинністю, що в подальшому може призвести до повного заростання озера та поступового перетворення його на плавні. За допомогою мультифрактальних методів вдалося математично відобразити зміну ландшафтної структури в часі і виявити, які складові найбільш мінливі.

Таким чином, розглянутий приклад використання індексів варіабельності на фактичних даних дешифрування ДЗЗ та наземних спостережень підтверджує легітимність методів дослідження ландшафтних складових гірлових областей рік за індексами варіабельності. Такий підхід з використанням інтегральних інформативних показників АЛК відкриває нові можливості для виявлення загальних тенденцій змін, що відбуваються у водних екосистемах, і може скласти основу їх комплексного моніторингу на якісно новому рівні.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Черой О.І. Перерозподіл стоку по рукавах дельти Дунаю в умовах існування судноплавних каналів. *Укр. гідрометеорол. журн.* 2013. № 13. С. 176–182.
2. Дубына Д.В., Стойко С.М., Сытник К.М. и др. Макрофиты – индикаторы изменений природной среды. Киев: Наук. думка, 1993. 433 с.
3. Дяченко Т.М. Формування вищої водяної рослинності дунайської гирлової області за сучасних екологічних умов: Автореф. дис. ... канд. біол. наук / Інститут гідробіології НАН України. Київ, 1995.
4. Клоков В.М. Водная растительность и флористические особенности Килийской дельты Дуная: Автореф. дис. ... канд. биол. наук / Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Москва, 1978.
5. Федоровський О.Д., Суханов К.Ю., Якимчук В.Г., Дьяченко Т.М. Методичні аспекти класифікації аквально-наземних ландшафтів в зоні шельфу. *Глобальная система наблюдений Черного моря*. Севастополь: МГИ НАН Украины, 2000. С. 24–29.
6. Федоровский А.Д., Даргейко Л.Ф., Дьяченко Т.Н. К вопросу оценки экологического состояния аквально-наземных ЛК на основе системного подхода. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2000. № 5. С. 129–131.
7. Даргейко Л.Ф., Дьяченко Т.М., Федоровський О.Д., Якимчук В.Г. Системний підхід при оцінці екологічного стану ландшафтних аквально-наземних комплексів. *Проблеми ландшафтного різноманіття України: Зб. наук. праць*. Київ, 2000. С. 257–261.
8. Бабич В. Н., Колясников В. А. Фрактальные структуры в планировке и застройке города. *Акад. вестн. УралНИИпроект РААСН*. 2009. № 2. С. 45–47.
9. Renyi A. Probability theory. Amsterdam: North-Holland, 1970. 670 p.
10. Артюшенко М.В., Зуб Л.Н., Подгородецкая Л.В., Федоровский А.Д. Мультифрактальный анализ биоразнообразия и ценотической структуры сообщества растений по данным дистанционного зондирования. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2011. № 9. С. 132–141.

Надійшло до редакції 08.09.2017

REFERENCES

1. Cheroy, O. I. (2013). Redistribution of drainage at sleeves of the Danube Delta in the conditions existence of navigable channels. *Ukrainskyi Hidrometeorologichnyi Zhurn.*, No. 13, pp. 176-182 (in Ukrainian).
2. Dubyna, D. V., Stoiko, S. M., Sytnik, K. M. et al. (1993). Macrophytes are indicators of changes in the natural environment. Kiev: Naukova Dumka (in Russian).
3. Diachenko, T. M. (1995). Formation of the highest water vegetation of the Danube Mare region under the current ecological conditions. (Extended abstract of Candidate thesis). Institute of Hydrobiology of the NAS of Ukraine, Kiev, Ukraine (in Ukrainian).
4. Klokov, V. M. (1978). Water vegetation and floristic features of the Kiliya delta of the Danube. (Extended abstract of Candidate thesis). Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation (in Russian).
5. Fedorovsky, O. D., Sukhanov, K. Yu., Yakymchuk, V. G. & Dyachenko, T. M. (2000). Methodical aspects of the classification of aquatic landscapes in the shelf area. *Global Observing System of the Black Sea* (pp. 24-29). Sevastopol: MGI of the NAS of Ukraine (in Ukrainian).
6. Fedorovsky, A. D., Dargeyko, L. F. & Dyachenko, T. M. (2000). On the issue of assessing the ecological state of aquatic-terrestrial LC based on the system approach. *Dopov. Nac. akad. nauk. Ukr.*, No. 5, pp. 129-131 (in Russian).
7. Dargoiko, L. F., Dyachenko, T. M., Fedorovsky, O. D. & Yakymchuk, V. G. (2000). System approach in assessing the ecological state of landscape aquatic systems. *Problems of Landscape Diversity of Ukraine* (pp. 257-261). Kiev (in Ukrainian).
8. Babich, V. N. & Kolyasnikov, V. A. (2009). Fractal structures in the planning and building of the city. *Acad. Vestnik UralNIIProekt RAASN*, No. 2, pp. 45-47 (in Russian).
9. Renyi, A. (1970). Probability theory. Amsterdam: North-Holland.
10. Artiushenko, M. V., Zub, L. N., Pidgorodetska, L. V. & Fedorovsky, A. D. (2011). Multifractal analysis of the biodiversity and the cenotic structure of a community of plants by remote sensing data. *Dopov. Nac. akad. nauk. Ukr.*, No. 9, pp. 132-141 (in Russian).

Received 08.09.2017



О.В. Томченко<sup>1</sup>, А.В. Хижняк<sup>1</sup>, Т.Н. Дьяченко<sup>2</sup>, А.Д. Федоровский<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ГУ “Научный центр аэрокосмических исследований Земли  
Института геологических наук НАН Украины”, Киев

<sup>2</sup> Институт гидробиологии НАН Украины, Киев

E-mail: AVSokolovska@i.ua

#### ОЦЕНКА ВАРИАбельНОСТИ ЛАНДШАФТНЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ УСТЬЕВЫХ ОБЛАСТЕЙ РЕК (НА ПРИМЕРЕ АНАНЬКИНОГО КУТА)

На примере водоема Килийской дельты Дуная — Ананькиного кута обоснована возможность оценки вариабельности ландшафтных составляющих устьевых областей рек на основе мультифрактального анализа материалов космической съемки. Подход, основанный на индексах вариабельности, при использовании интегральных информативных показателей аквальных ландшафтных комплексов, открывает новые возможности для выявления общих тенденций изменений, происходящих в водных экосистемах и может составить основу их комплексного мониторинга на качественно новом уровне.

**Ключевые слова:** аквальные ландшафтные комплексы, космическая информация, мультифрактальный анализ, Дунай, Ананькин кут.

O.V. Tomchenko<sup>1</sup>, A.V. Khyzhniak<sup>1</sup>, T. M. Dyachenko<sup>2</sup>, O.D. Fedorovsky<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Scientific Centre for Aerospace Research of the Earth  
of the Institute of Geological Science NAS of Ukraine, Kiev

<sup>2</sup> Institute of Hydrobiology of the NAS of Ukraine, Kiev

E-mail: AVSokolovska@i.ua

#### ASSESSMENT OF THE VARIABILITY OF LANDSCAPE COMPONENTS OF RIVER'S MOUTH AREAS (BY EXAMPLE OF THE ANANKIN LAKE)

The possibility of estimating the variability of landscape components of river's mouth areas by the example of the Kiliya delta of the Danube — Anankin Lake, by using the multifractal analysis of remotely sensed materials is substantiated. This approach is based on the indices of variability, by using integral informative indicators of aquatic landscape complexes. It opens up new opportunities for revealing the general tendencies of changes occurring in aquatic ecosystems and can form the basis of their integrated monitoring on a qualitatively new level.

**Keywords:** aquatic landscape complexes, remote sensing, multifractal analysis, Danube, Anankin Lake.



doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2018.02.093>

УДК 620.197.3

**І.М. Зінь<sup>1</sup>, С.А. Корній<sup>1</sup>, О.В. Карпенко<sup>2</sup>,  
М.Б. Тимусь<sup>1</sup>, О.П. Хлопик<sup>1</sup>, В.І. Похмурський<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України, Львів

<sup>2</sup> Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії  
ім. Л.М. Литвиненка НАН України, Львів

E-mail: zin@ipm.lviv.ua, pokhmurs@ipm.lviv.ua

## **Інгібування корозії алюмінієвого сплаву продуктами мікробіологічного синтезу**

*Представлено членом-кореспондентом НАН України В.І. Похмурським*

*Встановлено, що поверхнево-активний продукт біосинтезу штаму *Pseudomonas sp. PS-17* (рамнолітідний біокомплекс) здатний ефективно інгібувати корозію механічно активованого алюмінієвого сплаву в синтетичному кислому дощі. Показано, що ефективність інгібування збільшується з підвищенням концентрації біоПАР до досягнення критичної концентрації міцелоутворення. Механізм інгібування корозії полягає в адсорбції молекул біоПАР на поверхні сплаву з формуванням бар'єрної плівки та утворенні малорозчинної комплексної сполуки рамнолітід–іон алюмінію на анодних ділянках металу. Додавання в корозійне середовище біоПАР у 2–4 рази збільшує швидкість відновлення захисної плівки на алюмінієвому сплаві на стадії репасивації порівняно з неінгібованим середовищем.*

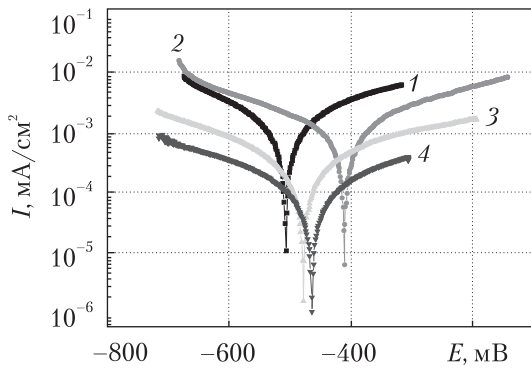
**Ключові слова:** *інгібітор, біоПАР, рамнолітід, корозійно-електрохімічні дослідження, алюмінієвий сплав, електронна структура.*

Для захисту металоконструкцій від корозії широко використовують органічні та неорганічні інгібітори, синтезовані з відходів коксохімічних виробництв, імідазоліни та інші продукти хімічного синтезу. Однак багато ефективних інгібіторів, зокрема на основі хроматів та піридинів, є екологічно небезпечними і їх застосування спричинює значне забруднення навколишнього середовища. Тому сьогодні увагу дослідників привертають екологічно чисті “зелені” інгібітори [1, 2], отримані з рослинної сировини або відходів її переробки, які є ефективними в низьких концентраціях та мають високий ефект післядії, що робить їх застосування економічно вигідним. Переважно такі інгібітори отримують з відходів ріпакової, гірчичної та інших олій або кісточкових відходів плодово-ягідних культур і шкаралупи горіхів, у складі яких містяться таніни, алкалоїди, катехіни, флавоноїди та інші сполуки, які використовують для протикорозійного захисту металів у кислих середовищах [3–5]. Проте внаслідок нестабільності хімічного складу вихідної сировини різних регіонів протикоро-

© І.М. Зінь, С.А. Корній, О.В. Карпенко, М.Б. Тимусь, О.П. Хлопик, В.І. Похмурський, 2018

ISSN 1025-6415. Допов. Нац. акад. наук Укр. 2018. № 2

93



**Рис. 1.** Поляризаційні криві алюмінієвого сплаву Д16Т після витримки 48 год у синтетичному кислому дощі з різною концентрацією РБК: 1 – неінгібований розчин; 2 – 0,06 г/л; 3 – 0,1 г/л; 4 – 0,5 г/л

бактеріального штаму *Pseudomonas* sp. PS-17 [9, 10] – унікальною природною композицією позаклітинних рамноліпідів з полісахаридом альгінатної природи.

Нами було виявлено [11], що рамноліпідний біокомплекс та супернатант культуральної рідини штаму *Pseudomonas* sp. PS-17, до складу якого РБК входить у відносно невеликих концентраціях, інгібують корозію алюмінієвого сплаву Д16Т (аналога АА 2024) у дистильованій воді та 0,1 %-му розчині натрію хлориду. Ефективність інгібування підвищується зі збільшенням їх концентрації. Слід відзначити, що обидві біоПАР захищали алюмінієвий сплав за звичайних умов при наявності на його поверхні стабільної оксидної плівки. Однак на практиці конструкції з алюмінієвих сплавів часто працюють в умовах механічного навантаження, зокрема трибокорозії, коли пасивна оксидна плівка на металі механічно пошкоджується. Тому становило інтерес дослідження захисної дії РБК на свіжоутвореній поверхні алюмінієвого сплаву Д16Т, який широко застосовується в усіх галузях промисловості.

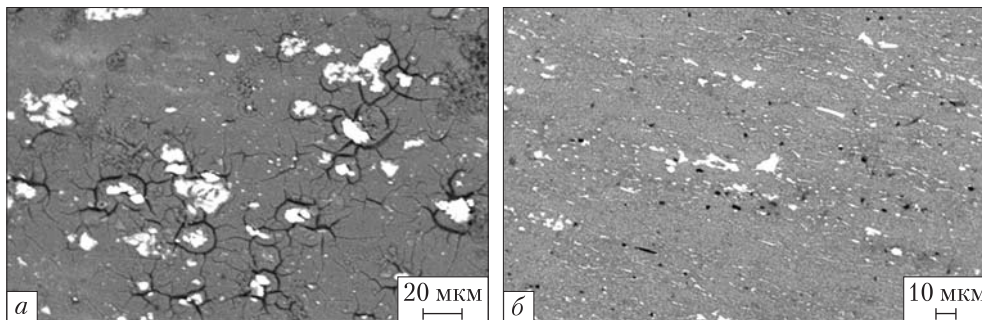
**Методика досліджень.** Інгібування корозії відповідно підготовлених зразків алюмінієвого сплаву вивчали за умов кімнатної температури методом потенціодинамічної поляризації на потенціостаті Gill AC, швидкість розгортки потенціалу становила 2 мВ/с. Вимірювання здійснювали за триелектродною схемою: робочий електрод – сплав Д16Т, електрод порівняння – хлоридсрібний насичений, допоміжний – платиновий. Струми корозії сплаву визначали екстраполяцією тафелівських ділянок поляризаційних кривих за допомогою комп'ютерної програми ACM Analysis v4.

Корозійним середовищем слугував синтетичний кислий дощ такого складу: 3,18 г/л  $H_2SO_4$  + 4,62 г/л  $(NH_4)_2SO_4$  + 3,20 г/л  $Na_2SO_4$  + 1,58 г/л  $HNO_3$  + 2,13 г/л  $NaNO_3$  + 8,48 г/л  $NaCl$  з рН 4,5 з додаванням до нього РБК у кількості активної речовини 0,06; 0,1 та 0,5 г/л.

Дослідження ефективності інгібування корозії алюмінієвого сплаву з механічно активною поверхнею проводили на спеціальному пристрої-гільйотині за методикою [12]. Зразок у вигляді дроту діаметром 3 мм зі сплаву Д16Т подавали крізь ущільнений отвір у комірку з інгібованим корозійним розчином до міні-гільйотини з керамічним непровідним лезом. За допомогою потенціостата, електрода порівняння та допоміжного електрода на

зійні характеристики таких інгібіторів змінюються в широкому діапазоні, що обмежує їх широке застосування в промисловості і вимагає додаткових досліджень.

Останніми роками для створення нових інгібіторів використовують поверхнево-активні речовини (біоПАР), одержані шляхом мікробного синтезу, які є екологічно безпечними природними матеріалами [6–8]. Ефективність біоПАР зумовлена їх здатністю в малих концентраціях істотно знижувати поверхневий і міжфазний натяг водних розчинів, утворювати дрібнодисперсні та стабільні емульсії. До таких речовин належить поверхнево-активний рамноліпідний біокомплекс (РБК), який є продуктом біосинтезу

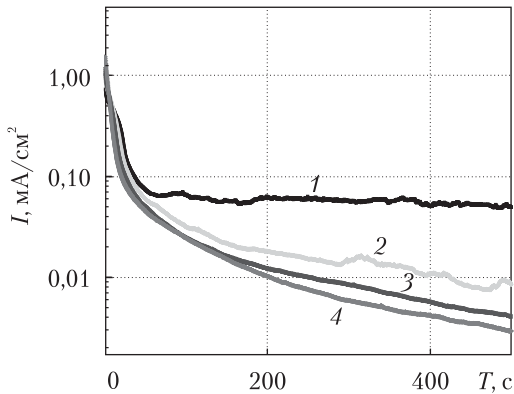


**Рис. 2.** Електронно-мікроскопічне зображення поверхні сплаву Д16Т після 7 діб витримки в кислому дощі без інгібітора (а) та з додаванням 0,5 г/л РБК (б)

торці дроту після зрізання утримували стаціонарне значення потенціалу вільної корозії сплаву у вихідному стані, одночасно фіксуючи струм його анодної поляризації.

Для прогнозування реакційної здатності РБК проводили квантово-хімічні розрахунки електронної структури молекул монорамноліпиду, яка складає структурну основу поверхнево-активного РБК із використанням квантово-хімічної програми ORCA 2.8 за допомогою методу теорії функціонала густини (DFT) в узагальненому градієнтному наближенні (GGA) для обмінно-кореляційного функціонала B3LYP [13] і базисного набору 6-31G для атомів кисню, водню та вуглецю. В результаті розрахунку отримували повну енергію молекули  $E$ , її теплоту утворення  $H$ , енергії вищої зайнятої  $E_{\text{HOMO}}$  та нижчої вільної  $E_{\text{LUMO}}$  молекулярних орбіталей, значення енергетичної щілини  $\Delta = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ , потенціал іонізації кластера, розподіл атомних зарядів за схемою Маллікена та інші похідні характеристики.

**Результати досліджень та їх обговорення.** На основі поляризаційних досліджень виявлено зменшення анодних та катодних струмів сплаву Д16Т в кислому дощовому розчині з різною концентрацією РБК (рис. 1). Якщо у разі вмісту біоПАР 0,06 г/л цей ефект майже непомітний, то зі збільшенням його концентрацій інгибування електродних реакцій на сплаві значно зростає. У всіх розчинах спостерігається переважно змішаний катодно-анодний контроль корозії металу. Потенціал корозії алюмінієвого сплаву у разі менших концентрацій сурфактанта-інгібітора зміщений у бік позитивних значень (див. рис. 1), що може свідчити про першочергову адсорбцію органічних молекул на анодних ділянках металу з подальшим перекриттям усієї поверхні металу зі збільшенням вмісту РБК у середовищі. Зі зростанням концентрації РБК у корозійному розчині струми корозії металу значно зменшуються. Так, після 48 год витримки алюмінієвого сплаву в кислому дощі, що містить 0,5 г/л РБК, струми корозії стають нижчими більш ніж на порядок порівняно з неінгібованим середовищем. Слід відзначити, що зменшення вмісту РБК у корозійному середовищі з 0,1 до 0,06 г/л призводить до різкого збільшення швидкості корозії сплаву, що пов'язано з досягненням концентрації, меншої за критичну для міцелоутворення (ККМ). Протягом 120 год випробувань найнижчі струми корозії алюмінієвого сплаву в межах 0,65–0,8 мА/см<sup>2</sup> спостерігали в синтетичному кислому дощі, інгібованому РБК у концентрації 0,5 г/л. Слід відзначити, що зі збільшенням вмісту РБК у корозійному розчині з 0,1 до 0,5 г/л густина струму саморозчинення алюмінієвого сплаву зменшується орієнтовно на 1,0–1,5 мА/см<sup>2</sup>, тоді як зі зміною концентрації в межах 0,06–0,1 г/л — падає в середньому на 6,0–6,5 мА/см<sup>2</sup>.



**Рис. 3.** Часові залежності густини струму поляризації за потенціалу вільної корозії зразка сплаву Д16Т після гільйотинування в слабокислому дощовому розчині з різною концентрацією РБК: 1 – неінгібований розчин; 2 – 0,1 г/л; 3 – 0,25 г/л; 4 – 0,5 г/л

погіршення електронної провідності поверхні зразка, виявлене під час електронно-мікроскопічних досліджень.

Далі протикорозійну ефективність РБК досліджували за умов механічного руйнування оксидної плівки на алюмінієвому сплаві та утворення ювенільної поверхні. Вивчали густину струму анодної поляризації сплаву за потенціалу вільної корозії після розрізання дроту на пристрої-гільйотині. При цьому в момент гільйотинування зразка в корозійному середовищі густина струму різко зростала протягом кількох мілісекунд, а потім поступово зменшувалася за степеневим законом. Така залежність густини струму свідчить про відновлення на поверхні металу захисної плівки при відсутності її повторної механічної активації. Встановлено (рис. 3), що після 500 с репасації свіжоутвореної поверхні сплаву Д16Т у розчині з РБК густина струму  $i_p$  у 8–12 разів менша порівняно з неінгібованим середовищем. Зі збільшенням концентрації біоПАР у розчині густина струму поляризації падає, що може бути спричинено формуванням на поверхні сплаву оксидної плівки в неінгібованому розчині та комбінованого оксидного та органічного шару в розчинах з РБК.

Густина струму поляризації металу після різання дроту в корозійному розчині збільшується на три порядки і протягом першої секунди досягає максимального значення. Далі відбувається повільне її зменшення (див. рис. 3). Часова залежність струму після гільйотинування дроту з алюмінієвого сплаву складається з двох характерних частин – крутої і похилої, яка свідчить про утворення захисної плівки (репасацію) після механічної активації пасивного металу в корозійних розчинах і зазвичай описується експоненціальним законом [14].

На рис. 4 наведено приклад використання в даному дослідженні подвійної експоненціальної функції  $I = I_1 \exp(-\tau/t_1) + I_2 \exp(-\tau/t_2) + I_3$ , де  $\tau$  – час, с;  $I_1, I_2$  – максимальна густина струму двох складових експоненціальної залежності;  $t_1$  і  $t_2$  – часові константи, які характеризують кожну складову та відповідають швидкості репасації металу;  $I_3$  – густина струму, що спостерігається за стаціонарних умов корозії алюмінієвого сплаву. Такий підхід був використаний для наближення часових залежностей густини струму поляризації

По досягненні ККМ біосурфактанта (близько 0,1 г/л) у корозійному розчині поверхня металу повністю перекривається адсорбційною органічною плівкою і подальше збільшення концентрації інгібітора не приводить до істотного зростання захисного ефекту.

Електронно-мікроскопічними дослідженнями виявлено (рис. 2), що на поверхні алюмінієвого сплаву поблизу катодних інтерметалічних включень після 7 діб витримки в кислому дощовому розчині утворюються локальні корозійні ураження, навколо яких скупчуються гелеподібні продукти корозії алюмінію. Водночас зразок сплаву Д16Т у розчині кислого дощу, інгібованому 0,5 г/л РБК, не показує жодних ознак корозії, внаслідок формування на його поверхні тонкої органічної плівки. На утворення цієї плівки вказує деяке

алюмінієвого сплаву за умов репасивації в розчинах, інгібованих РБК (див. рис. 3). Перша частина експоненціальної залежності  $-I_1 \exp(-\tau/t_1)$  – характеризує відновлення оксидного шару на поверхні металу, друга  $-I_2 \exp(-\tau/t_2)$  – описує процес потовщення оксидної плівки. На основі значень параметрів  $t_1$  та  $t_2$  (таблиця) можна зробити висновок про те, що поверхнева захисна плівка на сплаві відновлюється, ущільнюється і зростає в товщину швидше зі збільшенням концентрації біоінгібітора в корозійному розчині. Оксидна плівка на сплаві D16T не є однорідною через наявність у його складі інтерметалічної фази. На алюмінієвій матриці вона відносно товста і щільна, але на поверхні інтерметалічних включень набагато тонша і має структурні дефекти. Через це відновлення щільної оксидної плівки на свіжоутвореній поверхні алюмінієвого сплаву може бути ускладнене. Адекватна апроксимація залежності репасивації алюмінієвого сплаву в неінгібованому кислому дощі (див. рис. 3, крива 1) з використанням подвійної експоненціальної залежності не досягається. Цілком імовірно, що в цьому випадку поверхня катодних включень належним чином не захищається оксидною плівкою. Це підтверджує високе значення параметра  $t_1$  одинарної експоненціальної залежності репасивації алюмінієвого сплаву в неінгібованому середовищі. На основі даних струму поляризації можна припустити, що біосурфактант модифікує оксидну плівку, що формується на свіжоутвореній поверхні, підвищуючи її корозійну стійкість. Зменшення густини струму поляризації пояснюється відновленням оксидних плівок на поверхні сплаву в неінгібованому середовищі та/або утворенні на поверхні металу органічного шару в розчині, інгібованому біосурфактантом.

Молекула рамноліпиду містить у своїй структурі карбонільну, карбоксильну та гідроксильні функціональні групи [9], які найбільш імовірно визначають його реакційну здатність. Результати квантово-хімічного розрахунку показують, що електронні характеристики молекули монорамноліпиду є важливими параметрами для прогнозування її реакційної

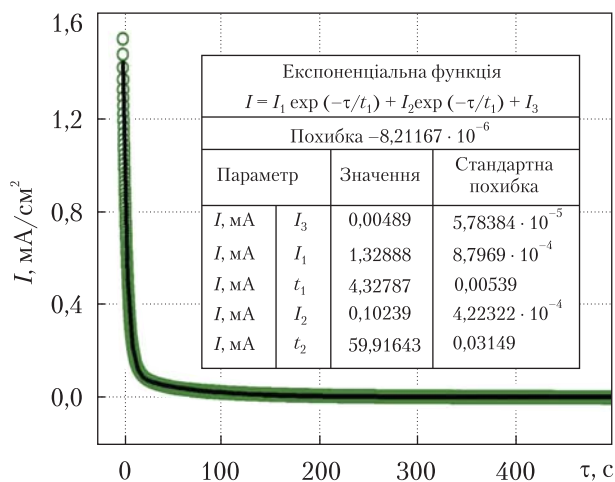


Рис. 4. Теоретичне наближення часової залежності густини струму поляризації алюмінієвого сплаву (крива 4 на рис. 3) подвійною експоненціальною функцією

Таблиця 1. Параметри репасивації  $t_1$  та  $t_2$  дроту з алюмінієвого сплаву після його гільйотинування, обчислені з використанням експоненціальної залежності  $I = I_1 \exp(-\tau/t_1) + I_2 \exp(-\tau/t_2) + I_3$

Параметр репасивації	Кислий дощ*	Дощ + + 0,1 г/л РБК	Дощ + + 0,25 г/л РБК	Дощ + + 0,5 г/л РБК
$t_1$	16,7	11,12	8,33	4,33
$t_2$	—	122,56	91,86	59,92

\* Цей розрахунок зроблено з використанням моделі  $I = I_1 \exp(-\tau/t_1) + I_3$

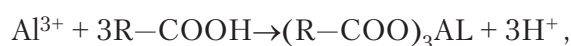


здатності на поверхні металу. Розраховане значення дипольного моменту монорамноліпиду (3,63 Д) приблизно в два рази більше, ніж у молекули води, що вказує на можливість конкурентної адсорбції біоПАР на поверхні металу. Нами отримано негативне значення енергії  $E_{\text{НОМО}}$  молекули монорамноліпиду, що свідчить про фізичний механізм адсорбції її на поверхні. Досить високе числове значення  $E_{\text{НОМО}}$  (8,664 еВ) вказує на донорні властивості молекули, тобто свідчить про передачу електронів до акцепторного металічного атома з низькою енергією та незайнятими молекулярними орбіталями і, відповідно, адсорбцію монорамноліпиду на поверхні металу. Тому, імовірно, молекула рамноліпиду буде здатна до адсорбції на анодних ділянках, де є вдосталь іонізованих іонів металу, та утворення комплексної сполуки.

З іншого боку, отримане нами числове значення ширини енергетичної щілини рамноліпиду значно вище (7,785 еВ) порівняно, наприклад, із відомими інгібіторами, які містять аміногрупи ( $\approx 3-4$  еВ). Це свідчить про низьку реакційну здатність загалом молекули, що підтверджується розрахунками її параметрів жорсткості (3,89 еВ) та м'якості (0,26 еВ). Цьому сприяє, на нашу думку, просторова будова молекули, функціональні групи якої знаходяться в різних площинах, та наявність гідрофобних вуглецевих ланцюгів.

Молекула рамноліпиду містить функціональні групи з негативним зарядом на атомах кисню. Загальновідомо, що більш негативно заряджені гетероатоми деяких функціональних груп можуть зв'язуватися з поверхневими атомами металу або металічними іонами в середовищі із утворенням міцного хімічного зв'язку за реакцією типу донор—акцептор. Середні значення міллікенівських зарядів на атомі кисню, розраховані нами на функціональних групах рамноліпиду, є такими:  $-0,5403$  е (карбоксильна група),  $-0,4692$  е (карбонільна група) і  $-0,5062$  е (гідроксильні групи).

Тобто захист алюмінієвого сплаву РБК забезпечується не тільки утворенням тонкого адсорбційного шару. Карбоксильні групи рамноліпиду можуть взаємодіяти з іонами алюмінію, утворюючи малорозчинну комплексну сполуку на локальних анодних ділянках металу [15]:



де R — рамноліпідний залишок.

Цілком ймовірно, що саме ця реакція зумовлює підвищені захисні властивості РБК на механічно активованій поверхні алюмінієвого сплаву.

Таким чином, на підставі результатів дослідження можна дійти таких висновків.

Поверхнево-активний продукт біосинтезу штаму *Pseudomonas* sp. PS-17 (рамноліпідний біокомплекс) здатний інгібувати корозію алюмінієвого сплаву Д16Т у синтетичному кислому дощі. Ефективність інгібування зростає зі збільшенням концентрації біоПАР. По досягненні критичної концентрації міцелоутворення подальше підвищення вмісту біоПАР у корозійному середовищі не приводить до істотного збільшення його захисного протикорозійного ефекту.

Механізм інгібування корозії полягає в адсорбції молекул біоПАР гідрофільними карбоксильними або гідроксильними групами із утворенням міцного зв'язку типу  $(\text{R}-\text{COO})_3\text{Al}$  на поверхні алюмінієвого сплаву з утворенням бар'єрної плівки, водночас карбоксильні групи рамноліпиду можуть взаємодіяти з іонами алюмінію, утворюючи малорозчинну комплексну сполуку на анодних ділянках сплаву.



РБК ефективно запобігає корозії свіжоутвореної поверхні алюмінієвого сплаву. Він модифікує відновлену оксидну плівку на поверхні сплаву. Аніони біосурфактанта інкорпуються в зовнішні шари захисної плівки. Крім того, рамоніліпід утворює малорозчинну комплексну сполуку з іонами алюмінію, яка може осаджуватися на локальних анодних ділянках сплаву і модифікувати відновлену пасивну плівку, надаючи їй більшої товщини та кращих бар'єрних властивостей.

Робота виконана згідно з проектом №5965 “Створення нових інгібіторів корозії металів для нафтогазової промисловості із застосуванням екологічно безпечних поверхнево-активних речовин” у рамках “Програми цільових досліджень та розвиваючих ініціатив” УНТЦ та НАН України.

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Kesavan D., Gopiraman M., Sulochana N. Green inhibitors for corrosion of metals: A review. *Chem. Sci. Rev. Lett.* 2012. **1**. Iss. 1. P.1–8.
2. Rani V.E.A., Basu B.B.J. Green inhibitors for corrosion protection of metals and alloys: An overview. *Int. J. Corros.* 2012. Art. ID 380217. 15 p. doi: <https://doi.org/10.1155/2012/380217>
3. Savchenko O.N., Sizaya O.I., Gumenyuk O.L. Use of modified mustard oil in steel corrosion protection. *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2005. **41**, № 6. С. 573–580. doi: <https://doi.org/10.1007/s11124-005-0082-4>
4. Чигиринец Е.Э., Липатов С.Ю. Исследование ингибирующих свойств водных экстрактов косточковых препаратов. *Экотехнологии и ресурсосбережение.* 2003. № 6. С. 38–41.
5. Slobodyan Z.V., Mahlatyuk L.A., Kupovych R.B., Khaburs'kyi Ya.M. Compositions based on the extracts of oak bark and chips as corrosion inhibitors for medium-carbon steels in water. *Materials Science.* 2015. **50**, Iss. 5. P. 687–697. doi: <https://doi.org/10.1007/s11003-015-9773-4>.
6. Fetouh H.A., Abdel-Fattah T.M., El-Tantawy M.S. Novel Plant extracts as green corrosion inhibitors for 7075-T6 aluminium alloy in an aqueous medium. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2014. **9**. P. 1565–1582.
7. Malik M.A., Hashim M.A., Nabi F., AL-Thabaiti S.A., Khan Z. Anti-corrosion ability of surfactants: A review. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2011. **6**. P. 1927–1948.
8. Monticelli C., Brunoro G., Frignani A., Zucchi F. Surface-active substances as inhibitors of localized corrosion of the aluminium alloy AA 6351. *Corros. Sci.* 1991. **32**, Iss. 7. P. 693–705. doi: [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(91\)90084-3](https://doi.org/10.1016/0010-938X(91)90084-3)
9. Карпенко Є.В., Шульга А.Н., Туровський А.А. Поверхностно-активные соединения культуры *Pseudomonas* species PS-17. *Мікробіол. журн.* 1996. **58**, № 5. С. 18–24.
10. Поверхнево-активний біопрепарат: пат. 71792А Україна. МПК C12N 1/02, C12R 1/38; заявл. 25.12.2003. Опубл. 15.12.2004.
11. Pokhmurs'kyi V.I., Karpenko O.V., Zin I.M., Tymus' M.B., Veselivs'ka H.H. Inhibiting action of biogenic surfactants in corrosive media. *Materials Science.* 2014. **50**, Iss. 3. P. 448–453. doi: <https://doi.org/10.1007/s11003-014-9741-4>
12. Спосіб експрес-оцінки ефективності інгібіторів корозії за умов механічного руйнування пасивної плівки на поверхні металу: пат. 81047 Україна. C23F 11/00, C23F 11/00, G01N 17/00, G01N 17/00; заявл. 28.09.2012. Опубл. 25.06.2013.
13. Neese F. The ORCA program system. *Comput. Mol. Sci.* 2012. **2**, Iss. 1. P. 73–78. doi: <https://doi.org/10.1002/wcms.81>
14. Lu B.T., Luo J.L., Mohammadi F., Wang K., Wan X.M. Correlation between repassivation kinetics and corrosion rate over a passive surface in flowing slurry. *Electrochim. Acta.* 2008. **53**, Iss. 23. P. 7022–7031. doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.02.083>
15. Yin Y., Liu T., Chen S., Liu T., Cheng S. Structure stability and corrosion inhibition of super-hydrophobic film on aluminum in seawater. *Appl. Surf. Sci.* 2008. **255**, Iss. 6. P. 2978–2984. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.08.088>

Надійшло до редакції 13.11.2017

REFERENCES

1. Kesavan, D., Gopiraman, M. & Sulochana N. (2012). Green inhibitors for corrosion of metals: A review. *Chem. Sci. Rev. Lett.*, 1, Iss. 1, pp.1-8.
2. Rani, B. E. A. & Basu, B. B. J. (2012). Green inhibitors for corrosion protection of metals and alloys: An overview. *Int. J. Corros. Arti.* ID 380217, 15 p. doi: <https://doi.org/10.1155/2012/380217>
3. Savchenko, O. N., Sizaya, O. I. & Gumenyuk, O. L. (2005). Use of modified mustard oil in steel corrosion protection. *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 41, No. 6, pp. 573-580. doi: <https://doi.org/10.1007/s11124-005-0082-4>
4. Chygyrynets, O. E. & Lipatov, S. Yu. (2013). Investigation of inhibitory properties of aqueous extracts of bone drugs. *Ekotekhnologiji i resursozberezhennje*, No. 6, pp. 38-41 (in Russian).
5. Slobodyan, Z. V., Mahlatyuk, L. A., Kupovych, R. B. & Khaburs'kyi, Ya. M. (2015). Compositions based on the extracts of oak bark and chips as corrosion inhibitors for mMedium-carbon steels in water. *Mat. Sci.*, 50, No. 5, pp. 687-697. doi: <https://doi.org/10.1007/s11003-015-9773-4>
6. Fetouh, H. A., Abdel-Fattah, T. M. & El-Tantawy, M. S. (2014). Novel plant extracts as green corrosion inhibitors for 7075-T6 aluminium alloy in an aqueous medium. *Int. J. Electrochem. Sci.*, No. 9, pp. 1565-1582.
7. Malik, M. A., Hashim, M. A., Nabi, F., AL-Thabaiti, S. A. & Khan Z. (2011). Anti-corrosion ability of surfactants: A review. *Int. J., Electrochem. Sci.*, 6, pp. 1927-1948.
8. Monticelli, C., Brunoro, G., Frignani, A. & Zucchi, F. (1991). Surface-active substances as inhibitors of localized corrosion of the aluminium alloy AA 6351. *Corros. Sci.*, 32, No. 7, pp. 693-705. doi: [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(91\)90084-3](https://doi.org/10.1016/0010-938X(91)90084-3)
9. Karpenko, O. V., Shulga, A. N. & Turovskii, A. A. (1996). Poverchnostno-aktivnyje sojedenenija kultury *Pseudomonas* species PS-17. *Mikrobiol. Zhur.*, 58, No. 5, pp. 18-24 (in Russian).
10. Pat. 71792A UA, IPC C12 N 1/02, C12 R 1/38, Surface active biopreparate, Karpenko, O.V., Martyniuk, N.V., Shulga, O.M., Pokynbroda, T.Ya., Vildanova, R.I., Shczeglova, N.S., Publ. 15.12.2004 (in Ukrainian).
11. Pokhmurs'kyi, V. I., Karpenko, O. V., Zin, I. M., Tymus', M. B. & Veselivs'ka, H. H. (2014). Inhibiting action of biogenic surfactants in corrosive media. *Mat. Sci.*, 50, No. 3, pp. 448-453. doi: <https://doi.org/10.1007/s11003-014-9741-4>
12. Pat. 81047 UA, IPC C23F 11/00, C23F 11/00, G01N 17/00, G01N 17/00, Method of express evaluation of the effectiveness of corrosion inhibitors in the conditions of mechanical destruction of a passive film on the metal surface, Pokhmurskii, V.I., Zin, I.M., Kondyr, A.I., Hklopyk, O.P., Publ. 25.06.2013 (in Ukrainian).
13. Neese, F. (2012). The ORCA program system. *Comput. Mol. Sci.*, 2, Iss. 1, pp. 73-78. doi: <https://doi.org/10.1002/wcms.81>
14. Lu, B. T., Luo, J. L., Mohammadi, F., Wang, K. & Wan, X. M. (2008). Correlation between repassivation kinetics and corrosion rate over a passive surface in flowing slurry. *Electrochim. Acta*, 53, No. 23, pp. 7022-7031. doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.02.083>
15. Yin, Y., Liu, T., Chen, S., Liu, T. & Cheng, S. (2008). Structure stability and corrosion inhibition of superhydrophobic film on aluminum in seawater. *Appl. Surf. Sci.*, 255, No. 6, pp. 2978-2984. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.08.088>

Received 13.11.2017

*І.М. Зінь*<sup>1</sup>, *С.А. Корній*<sup>1</sup>, *О.В. Карпенко*<sup>2</sup>,  
*М.Б. Тимусь*<sup>1</sup>, *О.П. Хлопик*<sup>1</sup>, *В.І. Похмурський*<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенко НАН України, Львів

<sup>2</sup> Відділення фізико-хімії горючих ископаємих Інститута фізико-органічної хімії  
і углевих ім. Л.М. Литвиненко НАН України, Львів  
E-mail: [zin@ipm.lviv.ua](mailto:zin@ipm.lviv.ua), [pokhmurs@ipm.lviv.ua](mailto:pokhmurs@ipm.lviv.ua)

ИНГИБИРОВАНИЕ КОРРОЗИИ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА  
ПРОДУКТАМИ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Установлено, что поверхностно-активный продукт биосинтеза штамма *Pseudomonas* sp. PS-17 (рамнолипидный биокомплекс) способен эффективно ингибировать коррозию механически активированного алюминиевого сплава в синтетическом кислом дожде. Показано, что эффективность ингибирования увеличи-

вається с возрастанием концентрации биоПАР до достижения критической концентрации мицеллообразования. Механизм ингибирования коррозии заключается в адсорбции молекул биоПАР на поверхности сплава с формированием барьерной пленки и образовании малорастворимого комплексного соединения рhamnолипид—ион алюминия на анодных участках металла. Добавление в коррозионную среду биоПАР в 2—4 раза увеличивает скорость восстановления защитной пленки на алюминиевом сплаве на стадии репассивации по сравнению с неингибованной средой.

**Ключевые слова:** ингибитор, биоПАР, рhamnолипид, коррозионно-электрохимические исследования, алюминевый сплав, электронная структура.

*I.M. Zin*<sup>1</sup>, *S.A. Korniy*<sup>1</sup>, *O.V. Karpenko*<sup>2</sup>,  
*M.B. Tymus*<sup>1</sup>, *O.P. Khlopyk*<sup>1</sup>, *V.I. Pokhmurskii*<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Karpenko Physico-Mechanical Institute of the NAS of Ukraine, Lviv

<sup>2</sup> Lviv Department of Lytvynenko Institute of Physico-Organic Chemistry  
and Coal Chemistry of the NAS of Ukraine, Lviv

E-mail: zin@ipm.lviv.ua, pokhmurs@ipm.lviv.ua

#### INHIBITION OF THE CORROSION OF AN ALUMINUM ALLOY BY PRODUCTS OF MICROBIOLOGICAL SYNTHESIS

The surface-active product of the *Pseudomonas* sp PS-17 strain biosynthesis (ramnolipid biocomplex) can provide the effective corrosion inhibition of the mechanically activated surface of aluminum alloys in a synthetic acid rain. The efficiency of the inhibition becomes stronger with increasing the biosurfactant concentration. However, above the critical micelle concentration (CCM), the further improvement in the inhibition is minor. The mechanism of corrosion inhibition consists in the adsorption of biosurfactant molecules on the alloy surface with the formation of a barrier film and in the formation of a low-soluble complex compound by the interaction of rhamnolipids with aluminium ions on anode metal areas. Adding the biosurfactant to the corrosive environment increases the rate of protective film recovery on the aluminum alloy at the repassivation stage by 2 ... 4 times as compared with the uninhibited solution.

**Keywords:** inhibitor, biosurfactant, rhamnolipid, corrosion and electrochemical studies, aluminum alloy, electronic structure.

doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2018.02.102>

УДК 57.044: 612.35

**Г.М. Кузнецова, Н.В. Дзюбенко,  
Т.В. Рибальченко, О.В. Оглобля, В.К. Рибальченко**

ННЦ “Інститут біології та медицини” Київського національного університету ім. Тараса Шевченка  
E-mail: [biophyz@gmail.com](mailto:biophyz@gmail.com)

## **Корекція гострого холангіту у щурів водорозчинними $C_{60}$ фулеренами**

*Представлено академіком НАН України В.Г. Радченком*

*Досліджено вплив водорозчинних біосумісних  $C_{60}$  фулеренів ( $C_{60}$ ФВР) на функціональний стан печінки за умов інтраперитонеального та перорального введення на моделі  $\alpha$ -нафтилізотіоціанат-індукованого холангіту щурів. Встановлено, що  $C_{60}$ ФВР у разі перорального введення нормалізує рівень прямого білірубину та активність аланінамінотрансферази в сироватці крові, а у разі інтраперитонеального — додатково нормалізує рівень загального білірубину та активність лужної фосфатази, що свідчить про пригнічення симптоматики захворювання. Тобто застосування  $C_{60}$ ФВР сприяє частковій корекції печінкової недостатності, спричиненої холангітом, при цьому його інтраперитонеальне введення є більш ефективним.*

**Ключові слова:**  $C_{60}$  фулерени, холангіт.

Первинний склерозуючий холангіт (ПСХ) — холестатичне захворювання печінки, що характеризується запаленням, облітерацією і фіброзом внутрішньо- і позапечінкових жовчних протоків. ПСХ супроводжує багато захворювань: целиакію, саркоїдоз, хронічний панкреатит, аутоімунні захворювання (ревматоїдний артрит, аутоімунний гепатит, системний склероз, муковісцидоз), проте найчастіше (більш ніж у 75 % випадків) він асоційований із запальними захворюваннями кишечника (ЗЗК). При цьому наявність ПСХ спричиняє розвиток колоректального раку у 21 % осіб із ЗЗК (порівняно з 4 % осіб із ЗЗК, неускладненим ПСХ) [1]. Етіологія ПСХ невизначена, найімовірніше — аутоімунної природи, пов’язана з продукцією антитіл проти холангіоцитів та порушенням відтоку жовчі. Прогноз вкрай несприятливий через ускладнення у вигляді портальної гіпертензії, спонтанного бактеріального перитоніту, хронічного холестазу та холангіокарциноми (у 30 % хворих). Остання є однією з основних причин смерті хворих на неспецифічний виразковий коліт [2].

Медикаментозна терапія ПСХ спрямована на зупинку прогресування захворювання, полегшення симптомів та запобігання ускладненням. Для цього застосовують засоби з імуносупресорною, протизапальною, протифібротичною, мідь-елімінуючою дією, цитопротекто-

© Г.М. Кузнецова, Н.В. Дзюбенко, Т.В. Рибальченко, О.В. Оглобля, В.К. Рибальченко, 2018

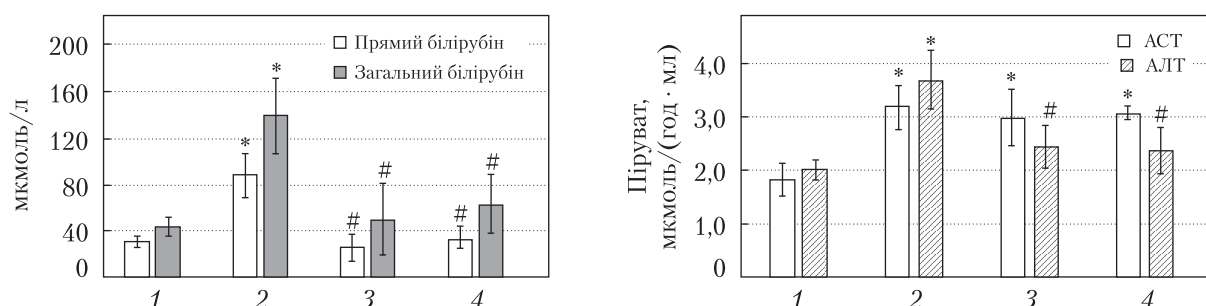
ри та холеретики. Проте, за даними клінічних досліджень, вони практично не впливають на прогресування захворювання. Урсодезоксихолева кислота — єдиний препарат, який сприяє нормалізації значень біохімічних показників функціонального стану печінки, але також не впливає на клінічну картину захворювання і терміни виживання [3]. Зважаючи на вищесказане, розробка фармакологічного засобу корекції цього захворювання є вкрай актуальною.

ПСХ, як і будь-яке захворювання запальної природи, супроводжується окисним стресом, зростанням рівня продуктів пероксидного окиснення ліпідів та дефіцитом антиоксидантів [4]. Тому застосування останніх є перспективним для корекції принаймні симптоматики захворювання, залишаючись, проте, поза увагою дослідників. До антиоксидантів належать  $C_{60}$  фулерени ( $C_{60}$ ФВР) — сферичні молекули, поверхня яких складається з 60 атомів вуглецю, з'єднаних між собою одинарними і подвійними хімічними зв'язками, завдяки чому вони здатні ефективно уловлювати вільні радикали [5]. Це і зумовлює їх протипухлинні, протизапальні та гепатопротекторні властивості [6–8]. Крім того,  $C_{60}$ ФВР у фізіологічних концентраціях є нетоксичними в системах *in vitro* та *in vivo* за умов гострої і хронічної дії [9] та здатні накопичуватися саме в печінці [10], тобто є потенційними сполуками для лікування захворювань цього органа. Тому за мету дослідження ставилося вивчення впливу  $C_{60}$ ФВР на функціональний стан печінки на моделі  $\alpha$ -нафтилізотіоціанат-індукованого гострого холангіту щурів.

Дослідження проводили на 32 білих лабораторних щурах-самцях середньою масою  $198 \pm 10$  г, яких утримували в стандартних умовах віварію. Всі роботи проведені відповідно до принципів біоетики, законодавчих норм та положень “Європейської конвенції про захист хребетних тварин, які використовуються для дослідних та наукових цілей” (Страсбург, 1986), “Загальних етичних принципів експериментів на тваринах”, ухвалених Першим національним конгресом біоетики (Київ, 2001). Гострий холангіт відтворювали одноразовим інтрагастральним введенням  $\alpha$ -нафтилізотіоціанату (ANIT, “Sigma”, США) у дозі 100 мг/кг, розчиненим у соняшниковій олії (загальний об'єм 0,1 мл). ANIT — специфічний гепатотоксин, механізм дії якого пов'язаний зі специфічним ураженням епітеліоцитів внутрішньочасточкових жовчних протоків, що супроводжується їх обструкцією детритом, склеротичними змінами та перипортальним запаленням [11], призводячи до зупинки току жовчі. Результатом є підвищення рівня білірубіну (в основному за рахунок прямого) у плазмі крові та сечі, зростання активності сироваткових амінотрансфераз та лужної фосфатази, що відповідає біохімічним проявам гострого та хронічного склерозуючого холангіту людини.

Використовували стабільний водний колоїдний розчин  $C_{60}$ ФВР (0,15 мг/мл [12]), який вводили тваринам інтраперитонеально чи перорально в об'ємі, еквівалентному кількості  $C_{60}$ ФВР 0,5 мг/кг маси тіла щура, через 24 та 48 год після введення ANIT. Було сформовано чотири дослідні групи: 1 — контроль; 2 — холангіт; 3 — холангіт та  $C_{60}$ ФВР інтраперитонеально; 4 — холангіт та  $C_{60}$ ФВР перорально.

Через 72 год після початку досліді тварин забивали шляхом інгаляції  $CO_2$  з подальшою цервікальною дислокацією. Одразу після смертіння у тварин із пахової вени збирали кров, залишали на 20 хв для утворення згустку, після чого центрифугували 8 хв при 1000 g. У сироватці крові щурів за допомогою стандартних наборів реактивів (“Філісіт-Діагностика”, Україна, та “Pliva-Lachema”, Чехія) визначали активність ензимів аланінамінотрансферази (КФ 2.6.1.2; АЛТ), аспаратамінотрансферази (КФ 2.6.1.1; АСТ), лужної фосфатази



**Рис. 1.** Вміст прямого та загального білірубину в сироватці крові щурів за умов гострого холангіту та його корекції водним розчином  $C_{60}$  фулеренів. Тут і на рис. 2–4: 1 – контроль; 2 – холангіт; 3 – холангіт та  $C_{60}$ ФВР інтраперитонеально; 4 – холангіт та  $C_{60}$ ФВР перорально; \* –  $p \leq 0,05$  порівняно з контролем, # –  $p \leq 0,05$  порівняно з групою холангіт

**Рис. 2.** Аспартат- та аланінамінотрансферазна активність сироватки крові щурів за умов гострого холангіту та його корекції водним розчином  $C_{60}$  фулеренів

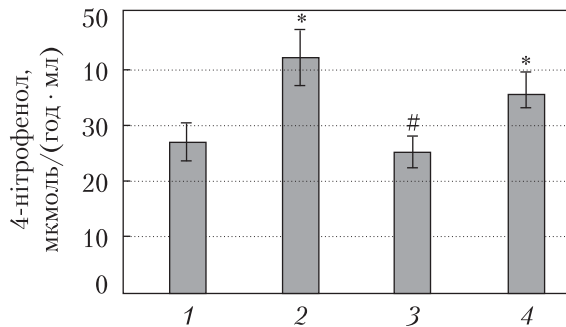
(КФ 3.1.3.1; ЛФ) та лактатдегідрогенази (КФ 1.1.1.27; ЛДГ), вміст загального і прямого білірубину – показників функціонального стану печінки та маркерів її ушкодження. Активність АЛТ, АСТ, ЛДГ виражали в мкмолях пірувату на 1 мл сироватки крові за 1 год, активність ЛФ – у мкмолях 4-нітрофенолу на 1 мл сироватки крові за 1 год. Статистичну обробку даних здійснювали методами варіаційної статистики з використанням для міжгрупових порівнянь ANOVA [13]. Різницю між значеннями показників, що порівнювалися, вважали вірогідною при  $p \leq 0,05$ .

В усіх тварин групи 2 (холангіт) під час розтину спостерігали пожовтіння очеревини та слизових оболонок, що є наслідком накопичення білірубину в плазмі крові та тканинах, набряк та підвищену структурованість (зернистість) печінки. Підвищення вмісту загального та прямого білірубину в 3 рази (рис. 1), активності АЛТ і АСТ на 81 і 75 % відповідно (рис. 2), ЛФ на 57 % (рис. 3) та ЛДГ майже в 4 рази (рис. 4) свідчить про цитоліз гепатоцитів і холестаза, що може бути наслідком обструкції жовчовивідних протоків.

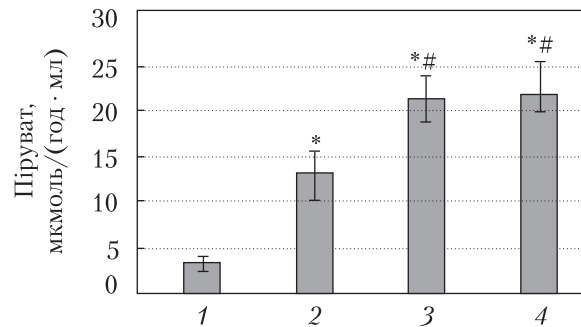
У щурів, яким вводили  $C_{60}$ ФВР (групи 3 та 4), жовтизна слизових оболонок та очеревини була менш вираженою порівняно з тваринами групи 2, проте печінка залишалася набряклогою та зернистою. У тварин групи 3 рівень прямого та загального білірубину, активність АЛТ та ЛФ відновлювалися до контрольних значень (див. рис. 1–3), проте активність ЛДГ зростала ще більше (див. рис. 4). У тварин групи 4 захисні ефекти  $C_{60}$ ФВР були менш вираженими: нормалізувалися лише рівень прямого білірубину та активність АЛТ, а рівень загального білірубину та активність ЛФ, хоча й знижувалися (на 55 та 15 % відповідно), проте залишалися підвищеними відносно контролю (див. рис. 1–3). Активність АСТ та ЛДГ була на рівні групи 2 (див. рис. 2, 4), що може бути ознакою часткового збереження холестаза. Тобто  $C_{60}$ ФВР пригнічували симптоми гострого холангіту, проте не запобігали повною мірою цитолізу гепатоцитів.

Основним механізмом реалізації склерозуючого холангіту та інших холестатичних захворювань печінки є пошкодження клітинних та мітохондріальних мембран гепатоцитів і холангіоцитів гідрофобними жовчаними кислотами, що накопичуються в клітинах печінки і в жовчі у разі утруднення жовчовиділення. Пошкодження мембран мітохондрій запускає





**Рис. 3.** Лужнофосфатазна активність сироватки крові щурів за умов гострого холангіту та його корекції водним розчином  $C_{60}$  фулеренів



**Рис. 4.** Лактатдегідрогеназна активність сироватки крові щурів за умов гострого холангіту та його корекції водним розчином  $C_{60}$  фулеренів

процес генерування активних форм кисню (АФК), що зумовлює окисний стрес клітин, їх пошкодження та індукцію апоптозу [2, 3]. Було показано, що ПСХ характеризується окисним стресом, зростанням рівня продуктів пероксидного окиснення ліпідів, автоокисненням холестеролу та дефіцитом антиоксидантів. Характерною його ознакою є перипортальне запалення, що супроводжується продукуванням імунними клітинами значної кількості АФК. Під дією ANIT у печінці пригнічується активність СОД і каталази та зменшується вміст відновленого глутатіону, що свідчить про окисний стрес та його залучення до розвитку печінкової недостатності [14], а також про адекватність моделі для дослідження цього аспекту патогенезу ПСХ.

Значна кількість інформації щодо протекторних властивостей  $C_{60}$ ФВР, у тому числі нейропротекторних, протифіброзних, протипухлинних та протизапальних, базується на їх здатності уловлювати вільні радикали і таким чином виявляти антиоксидантні властивості [5]. Зокрема,  $C_{60}$  здатні пригнічувати запалення товстої кишки за умов системного і місцевого застосування та коригувати його системні наслідки [6], а також виявляють протипухлинні [8] та гепатопротекторні властивості у разі  $CCl_4$ -індукованого гепатиту [7]. Основним механізмом ініціації та прогресії цих патологій є надмірна продукція АФК та окисний стрес, що пояснює терапевтичну ефективність потужних антиоксидантів  $C_{60}$ ФВР. Тому ми припускаємо, що  $C_{60}$ ФВР здатні пригнічувати симптоматику гострого холангіту саме завдяки своїм антиоксидантним властивостям. Так, одним з механізмів гепатопротекторної дії урсодезоксихолевої кислоти — єдиного препарату, рекомендованого для лікування ПСХ — є її здатність виявляти антиоксидантні властивості [3]. Крім того, є дані про позитивний ефект застосування потужного антиоксиданту силімарину в осіб з ПСХ [4]. Менш виражені захисні властивості  $C_{60}$ ФВР у разі перорального введення можуть бути зумовлені їх неповним всмоктуванням у кишечнику, тобто загалом меншою дозою  $C_{60}$ ФВР, що надходить у печінку з кровотоком. Це припущення підтверджується даними про низьку абсорбцію  $C_{60}$ ФВР з шлунково-кишкового тракту [15].

Таким чином, введення стабільного водного колоїдного розчину  $C_{60}$ ФВР перорально та інтраперитонеально сприяє частковій корекції патології печінки, спричиненої ANIT-індукованим холангітом, що виявляється в нормалізації рівня прямого білірубіну та актив-

ності АЛТ. Інтраперитонеальне ведення  $C_{60}$ ФВР до того ж сприяє зниженню до норми рівня загального білірубину та активності ЛФ, що свідчить про пригнічення процесів цитолізу гепатоцитів та часткове відновлення функціональної активності печінки. Тобто  $C_{60}$ ФВР є перспективним засобом корекції наслідків печінкової недостатності, зумовленої обструкцією жовчовивідних протоків, при цьому інтраперитонеальне його застосування є більш ефективним.

Автори висловлюють подяку проф. Ю.І. Прилуцькому за надані зразки  $C_{60}$ ФВР та їх характеризування.

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Скрипник І.М., Мельник Т.В., Потяженко М.М. Клінічна гепатологія. Полтава: Дивосвіт, 2007. 424 с.
2. Molodecky N.A., Kareemi H., Parab R., Barkema H.W., Quan H., Myers R.P., Kaplan G.G. Incidence of primary sclerosing cholangitis: a systematic review and meta-analysis. *Hepatology*. 2011. **53**. P. 1590–1599. doi: <https://doi.org/10.1002/hep.24247>
3. Zhu G.Q., Shi K.Q., Huang G.Q., Wang L.R., Lin Y.Q., Braddock M., Chen Y.P., Zhou M.T., Zheng M.H. A network meta-analysis of the efficacy and side effects of UDCA-based therapies for primary sclerosing cholangitis. *Oncotarget*. 2015. **6**, № 29. P. 26757–26769. doi: <https://doi.org/10.18632/oncotarget.5610>
4. Angulo P., Jorgensen R.A., Kowdley K.V., Lindor K.D. Silymarin in the treatment of patients with primary sclerosing cholangitis: an open-label pilot study. *Dig. Dis. Sci*. 2008. **53**, № 6. P. 1716–1720. doi: <https://doi.org/10.1007/s10620-007-0052-6>
5. Prylutska S.V., Grynyuk I.I., Matyshevska O.P., Prylutsky Yu.I., Ritter U., and Scharff P. Anti-oxidant properties of  $C_{60}$  fullerenes in vitro. *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct*. 2008. **16**, № 5–6. P. 698–705. doi: <https://doi.org/10.1080/15363830802317148>
6. Кузнецова Г.М., Дзюбенко Н.В., Черещук І.О., Рибальченко Т.В. Вплив водорозчинних  $C_{60}$  фулеренів на розвиток гострого коліту у щурів. *Studia biologica*. 2017. **11**, № 1. С. 41–50.
7. Halenova T.I., Vareniuk I.M., Roslova N.M., Dzerzhynsky M.E., Savchuk O.M., Ostapchenko L.I., Prylutsky Yu.I., Ritter U., Scharff P. Hepatoprotective effect of orally applied water-soluble pristine  $C_{60}$  fullerene against  $CCl_4$ -induced acute liver injury in rats. *RSC Adv*. 2016. **6**, № 102. P. 100046–100055. doi: <https://doi.org/10.1039/C6RA20291H>
8. Lynchak O.V., Prylutsky Yu.I., Rybalchenko V.K., Kyzyma O.A., Soloviov D., Kostjukov V.V., Evstigneev M.P., Ritter U., Scharff P. Comparative analysis of the antineoplastic activity of  $C_{60}$  fullerene with 5-fluorouracil and pyrrole derivative in vivo. *Nanoscale Res. Lett*. 2017. **12**, № 8. P. 1–6. doi: <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1775-0>
9. Прилуцька С.В., Ротко Д.М., Прилуцький Ю.І., Рибальченко В.К. Токсичність вуглецевих наноструктур у системах in vitro та in vivo. *Сучасні проблеми токсикології*. 2012. № 3–4. С. 49–57.
10. Sumner S.C.J., Snyder R.W., Wingard C., Mortensen N.P., Holland N.A., Shannahan J.H., Dhungana S., Pathmasiri W., Han L., Lewin A.H., Fennell T.R. Distribution and biomarkers of carbon-14-labeled fullerene  $C_{60}$  ( $[^{14}C(U)]C_{60}$ ) in female rats and mice for up to 30 days after intravenous exposure. *J. Appl. Toxicol*. 2015. **35**. P. 1452–1464. doi: <https://doi.org/10.1002/jat.3110>
11. Fickert P., Pollheimer M. J., Beuers U., Lackner C., Hirschfield G., Housset C., Keitel V., Schramm C., Marschall H.U., Karlsen T.H., Melum E., Kaser A., Eksteen B., Strazzabosco M., Manns M., Trauner M. Characterization of animal models for primary sclerosing cholangitis (PSC). *J. Hepatol*. 2014. **60**. P. 1290–1303. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhep.2014.02.006>
12. Ritter U., Prylutsky Yu.I., Evstigneev M.P., Davidenko N.A., Cherepanov V.V., Senenko A.I., Marchenko O.A., Naumovets A.G. Structural features of highly stable reproducible  $C_{60}$  fullerene aqueous colloid solution probed by various techniques. *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct*. 2015. **23**, № 6. P. 530–534. doi: <https://doi.org/10.1080/1536383X.2013.870900>
13. Сергиенко В.И., Бондарева И.Б. Математическая статистика в клинических исследованиях. Москва: Гэотар Медицина, 2006. 304 с.

14. Kongo M., Sasaki E., Harada N. Change in hepatic antioxidant defense system with liver injury development in rats with a single alpha-naphthylisothiocyanate intoxication. *Toxicology*. 1999. **139**, № 3. P. 265–275. doi: [https://doi.org/10.1016/S0300-483X\(99\)00131-6](https://doi.org/10.1016/S0300-483X(99)00131-6)
15. Takahashi M., Kato H., Doi Y., Hagiwara A., Hirata-Koizumi M., Ono A., Kubota R., Nishimura T., Hirose A. Sub-acute oral toxicity study with fullerene C<sub>60</sub> in rats. *J. Toxicol. Sci.* 2012. **37**, № 2. P. 353–361. doi: <https://doi.org/10.2131/jts.37.353>

Надійшло до редакції 03.10.2017

## REFERENCES

1. Skrypnyk, I. M., Melnyk, T. V. & Poiazhenko, M. M. (2007). Clinical hepatology. Poltava: Dyvosvit (in Ukrainian).
2. Molodecky, N. A., Kareemi, H., Parab, R., Barkema, H. W., Quan, H., Myers, R. P. & Kaplan, G. G. (2011). Incidence of primary sclerosing cholangitis: a systematic review and meta-analysis. *Hepatology*, 53, pp. 1590-1599. doi: <https://doi.org/10.1002/hep.24247>
3. Zhu, G. Q., Shi, K. Q., Huang, G. Q., Wang, L. R., Lin, Y. Q., Braddock, M., Chen, Y. P., Zhou, M. T. & Zheng, M. H. (2015). A network meta-analysis of the efficacy and side effects of UDCA-based therapies for primary sclerosing cholangitis. *Oncotarget*, 6, No. 29, pp. 26757-26769. doi: <https://doi.org/10.18632/oncotarget.5610>
4. Angulo, P., Jorgensen, R. A., Kowdley, K. V. & Lindor, K. D. (2008). Silymarin in the treatment of patients with primary sclerosing cholangitis: an open-label pilot study. *Dig. Dis. Sci.*, 53, No. 6, pp.1716-1720. doi: <https://doi.org/10.1007/s10620-007-0052-6>
5. Prylutska, S. V., Grynuk, I. I., Matyshevska, O. P., Prylutsky, Yu. I., Ritter, U. & Scharff, P. (2008). Antioxidant properties of C<sub>60</sub> fullerenes in vitro. *Fullerenes, Nanotubes., Carbon Nanostruct.*, 16, No. 5-6, pp. 698-705. doi: <https://doi.org/10.1080/15363830802317148>
6. Kuznietsova, H. M., Dziubenko, N. V., Chereschuk, I. O. & Rybalchenko, T. V. (2017). The impact of water-soluble C<sub>60</sub> fullerenes on the development of acute colitis in rats. *Studia biologica.* 11, No. 1, pp. 41-50 (in Ukrainian).
7. Halenova, T. I., Varenjuk, I. M., Roslova, N. M., Dzerzhynsky, M. E., Savchuk, O. M., Ostapchenko, L. I., Prylutsky, Yu. I., Ritter, U. & Scharff, P. (2016). Hepatoprotective effect of orally applied water-soluble pristine C<sub>60</sub> fullerene against CCl<sub>4</sub>-induced acute liver injury in rats. *RSC Adv.*, 6, No. 102, pp. 100046-100055. doi: <https://doi.org/10.1039/C6RA20291H>
8. Lynchak, O. V., Prylutsky, Yu. I., Rybalchenko, V. K., Kyzyma, O. A., Soloviov, D., Kostjukov, V. V., Evstigneev, M. P., Ritter, U. & Scharff, P. (2017). Comparative analysis of the antineoplastic activity of C<sub>60</sub> fullerene with 5-fluorouracil and pyrrole derivative in vivo. *Nanoscale Res. Lett.*, 12, No. 8, pp. 1-6. doi: <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1775-0>
9. Prylutska, S. V., Rotko, D. M., Prylutsky, Yu. I. & Rybalchenko, V. K. (2012). Toxicity of carbon nanostructures in in vitro and in vivo systems. *Modern Problems of Toxicology*, No. 3-5, pp. 49-57 (in Ukrainian).
10. Sumner, S. C. J., Snyder, R. W., Wingard, C., Mortensen, N. P., Holland, N. A., Shannahan, J. H., Dhungana, S., Pathmasiri, W., Han, L., Lewin, A. H. & Fennell, T. R. (2015). Distribution and biomarkers of carbon-14-labeled fullerene C<sub>60</sub> ([<sup>14</sup>C(U)]C<sub>60</sub>) in female rats and mice for up to 30 days after intravenous exposure. *J. Appl. Toxicol.*, 35, pp. 1452-1464. doi: <https://doi.org/10.1002/jat.3110>
11. Fickert, P., Pollheimer, M. J., Beuers, U., Lackner, C., Hirschfield, G., Housset, C., Keitel, V., Schramm, C., Marschall, H. U., Karlsen, T. H., Melum, E., Kaser, A., Eksteen, B., Strazzabosco, M., Manns, M. & Trauner, M. (2014). Characterization of animal models for primary sclerosing cholangitis (PSC). *J. Hepatol.*, 60, pp. 1290-1303. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhep.2014.02.006>
12. Ritter, U., Prylutsky, Yu. I., Evstigneev, M. P., Davidenko, N. A., Cherepanov, V. V., Senenko, A. I., Marchenko, O. A. & Naumovets, A. G. (2015). Structural features of highly stable reproducible C<sub>60</sub> fullerene aqueous colloid solution probed by various techniques. *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.*, 23, No. 6, pp. 530-534. doi: <https://doi.org/10.1080/1536383X.2013.870900>
13. Sergijenko, V. I. & Bondareva, I. B. (2006). *Mathematical statistics in clinical trials*. Moscow: Geotar Meditsina (in Russian).
14. Kongo, M., Sasaki, E. & Harada, N. (1999). Change in hepatic antioxidant defense system with liver injury development in rats with a single alpha-naphthylisothiocyanate intoxication. *Toxicology*, 139, No. 3, pp. 265-275. doi: [https://doi.org/10.1016/S0300-483X\(99\)00131-6](https://doi.org/10.1016/S0300-483X(99)00131-6)

15. Takahashi, M., Kato, H., Doi, Y., Hagiwara A., Hirata-Koizumi, M., Ono, A., Kubota R., Nishimura, T. & Hirose, A. (2012). Sub-acute oral toxicity study with fullerene C<sub>60</sub> in rats. J. Toxicol. Sci., 37, No. 2, pp. 353-361. doi: <https://doi.org/10.2131/jts.37.353>

Received 03.10.2017

Г.М. Кузнецова, Н.В. Дзюбенко,  
Т.В. Рыбальченко, А.В. Оглобля, В.К. Рыбальченко

УНЦ “Институт биологии и медицины”  
Киевского национального университета им. Тараса Шевченко  
E-mail: biophyz@gmail.com

#### КОРРЕКЦИЯ ОСТРОГО ХОЛАНГИТА У КРЫС ВОДОРАСТВОРИМЫМИ C<sub>60</sub> ФУЛЛЕРЕНАМИ

Исследовано влияние водорастворимых биосовместимых C<sub>60</sub> фуллеренов (C<sub>60</sub>ФВР) на функциональное состояние печени при интраперитонеальном и пероральном введении на модели α-нафтилизотиоцианат-индуцированного холангита крыс. Установлено, что C<sub>60</sub>ФВР при пероральном введении нормализует уровень прямого билирубина и активность аланинаминотрансферазы в сыворотке крови, а при интраперитонеальном — дополнительно нормализует уровень общего билирубина и активность щелочной фосфатазы, что свидетельствует об угнетении симптоматики заболевания. То есть применение C<sub>60</sub>ФВР способствует частичной коррекции печеночной недостаточности, вызванной холангитом, при этом его интраперитонеальное введение более эффективно.

**Ключевые слова:** C<sub>60</sub> фуллерены, холангит.

Н.М. Kuznietsova, N.V. Dziubenko,  
T.V. Rybalchenko, O.V. Ogloblya, V.K. Rybalchenko

Institute of Biology and Medicine, Taras Shevchenko National University of Kiev  
E-mail: biophyz@gmail.com

#### CORRECTION OF RAT ACUTE CHOLANGITIS USING WATER-SOLUBLE C<sub>60</sub> FULLERENE NANOPARTICLES

The effects of water-soluble biocompatible C<sub>60</sub> fullerenes (C<sub>60</sub>FAS) when applied intraperitoneally or per os on the liver function under rat α-naphthyl-isothiocyanate-induced cholangitis model are investigated. C<sub>60</sub>FAS when administered per os normalizes the direct bilirubin and ALT. Additionally, total bilirubin and ALP are normalized under C<sub>60</sub>FAS intraperitoneal injection, by indicating the attenuation of disease symptoms severity. Thus, the partial correction of cholangitis-induced liver failure caused by C<sub>60</sub>FAS is demonstrated, and the higher efficacy of C<sub>60</sub>FAS intraperitoneal injection is concluded.

**Keywords:** C<sub>60</sub> fullerenes, cholangitis.

doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2018.02.109>

УДК 577.161.2+616.379-008.64

**А.О. Мазанова, І.О. Шиманський, О.О. Лісаковська,  
В.М. Василевська, О.Ю. Лотоцька, О.О. Макарова, М.М. Великий**

Інститут біохімії ім. О.В. Палладіна НАН України, Київ

E-mail: ann.mazanova@gmail.com

## **Порушення синтезу рецептора вітаміну D<sub>3</sub> та активної форми ядерного фактора κB у кістковій тканині, зумовлені експериментальним цукровим діабетом 1-го типу, та їх корекція холекальциферолом**

*Представлено членом-кореспондентом НАН України Е.В. Луговським*

*Показано, що стійка гіперглікемія, зумовлена розвитком експериментального цукрового діабету 1-го типу (ЦД 1), призводить до істотного зниження рівня 25ОНD у сироватці крові щурів. Вітамін D-дефіцитний стан організму тварин з експериментальним ЦД 1 супроводжується порушенням сигналювання кальцитріолу в кістковій тканині через зниження рівня протеїну-рецептора вітаміну D<sub>3</sub> (VDR) та підвищенням остеокластогенезу за рахунок підвищення вмісту фосфорильованої в положенні Ser 311 форми ядерного фактора κB (NF-κB/p-p65). Введення холекальциферолу (вітаміну D<sub>3</sub>) щурам з ЦД 1 нормалізує рівень 25ОНD у сироватці крові, результатом чого може бути відновлення остеобластно-остеокластної рівноваги в кістковій тканині.*

**Ключові слова:** вітамін D<sub>3</sub> (холекальциферол), рецептори вітаміну D, ядерний фактор κB, остеопороз, цукровий діабет 1-го типу.

Вторинний остеопороз є одним з поширених ускладнень цукрового діабету (ЦД) і, як системне захворювання скелета, характеризується зменшенням маси кістки в одиниці об'єму та порушенням мікроархітектури кісткової тканини, що призводить до підвищення крихкості кісток та високого ризику їх переломів [1]. Дослідження останніх років переконливо свідчать про те, що гіперглікемія, надпродукування активних форм кисню/азоту та активування запальних процесів відіграють центральну роль у розвитку численних ускладнень ЦД. Крім того, наголошується на залученні NF-κB, як прозапального фактора, у клітинній відповіді на оксидативний стрес за умов діабету [2]. На сьогодні добре відомо, що системне запалення індукує остеокластогенез, активацію остеокластів і посилену резорбцію кісткової тканини.

Зниження біодоступності вітаміну D<sub>3</sub> внаслідок недостатнього надходження або порушення його обміну в організмі може бути одним з істотних патогенетичних чинників роз-

© А.О. Мазанова, І.О. Шиманський, О.О. Лісаковська, В.М. Василевська, О.Ю. Лотоцька,  
О.О. Макарова, М.М. Великий, 2018



виту остеопорозу. У результаті  $D_3$ -гіповітамінозу порушується транспорт мінеральних компонентів у шлунково-кишковому тракті та мінералізація кісткової тканини. На клітинному рівні вітамін  $D_3$  забезпечує баланс між фазами резорбції і формування під час процесу кісткового ремоделювання та викликає посилення мінералізації кісток. Крім того, на додаток до скелетних ефектів вітаміну і контролювання гомеостазу кальцію, холекальциферол виявляє антипроліферативну, імуномодуляторну та протизапальну дію [3].

Безпосередньо біологічною активністю характеризується гормонально активна форма холекальциферолу – 1,25-дигідроксивітамін  $D_3$  ( $1,25(OH)_2D_3$ , кальцитріол). Детальне вивчення механізму його дії показало, що дана стероїдна сполука діє на клітини так, як і усі інші стероїдні гормони:  $1,25(OH)_2D_3$ , який проникає в клітини-мішені, зв'язується зі специфічними для нього рецепторами. Біологічні ефекти  $1,25(OH)_2D_3$  опосередковані рецептором вітаміну  $D_3$  (VDR), членом надродини ядерних рецепторів стероїдних гормонів. Ці рецептори відіграють вирішальну роль у реалізації ефектів  $1,25(OH)_2D_3$  у кальцієвому гомеостазі, розвитку кісток та їх мінералізації, а також у контролюванні росту і диференціювання клітин [4].

Показано існування тісного зв'язку між ризиком розвитку ЦД 1-го типу (ЦД 1) та його ускладнень, з одного боку, і станом забезпеченості організму вітаміном  $D_3$  – з іншого. Так, підтримання нормального  $D_3$ -вітамінного статусу організму (концентрація  $25(OH)D_3$  повинна знаходитись у межах 75–100 нмоль/л) запобігає розвитку інсуліту і стрептозоточин-індукованого ЦД 1 на моделях діабетичних мишей без ожиріння. Введення вітаміну  $D_3$  зупиняє прогресування запалення в клітинах панкреатичних острівців через регулювання Т-лімфоцитарної ланки імунної відповіді [5].

З іншого боку, завдяки своїм плейотропним ефектам вітамін  $D_3$  потенційно здатен корегувати низку порушень, зумовлених ЦД 1, одним з яких є вторинний остеопороз [6], хоча це питання на сьогодні недостатньо досліджене. Гіперглікемія, яка є наслідком аутоімунного ураження  $\beta$ -клітин підшлункової залози, вважається основною причиною розвитку вторинного остеопорозу, що супроводжує ЦД 1. Підвищення рівня глюкози в крові призводить до осмотичного пошкодження остеобластів, порушення їх дозрівання шляхом пригнічення експресії RUNX 2 (Runt-залежний транскрипційний фактор 2) та підвищення експресії PPAR $\gamma$  (рецептор активації проліферації пероксисом  $\gamma$ ), наслідком чого є переключення дозрівання мезенхімних клітин з остеобластів на адипоцити. Крім цього, гіперглікемія самостійно або опосередковано через оксидативний стрес підвищує експресію прозапальних цитокінів, зокрема TNF $\alpha$  (фактор некрозу пухлин  $\alpha$ ), який пригнічує диференціювання та активність остеобластів, тим самим збільшуючи їх апоптичну загибель [7] і NF- $\kappa$ B [8], підвищений рівень якого асоціюють з виникненням остеолітичних запальних реакцій у кістковій тканині [9]. Показано, що вітамін  $D_3$  може безпосередньо пригнічувати експресію NF- $\kappa$ B через рецепторний комплекс RXR-VDR [10].

Остеотропні ефекти вітаміну  $D_3$  та його гормонально активних форм на функції клітин кісткової тканини можуть бути пов'язані з тонким регулюванням процесів кісткового моделювання/ремоделювання, опосередкованим їх впливом на міжклітинну комунікацію за участю різних цитокінових систем, проте конкретні механізми такої взаємодії на сьогодні вивчені недостатньо. На молекулярному рівні ці ефекти можуть реалізовуватися через VDR-опосередковану дію на транскрипційну активацію NF- $\kappa$ B та експресію залежних від



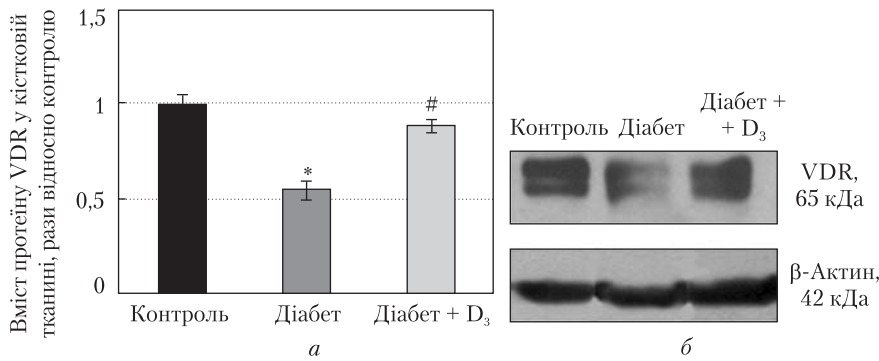
даного фактора транскрипції генів. Ми ставили за мету дослідження експресії активної форми NF-κВ/p65, фосфорильованої в положенні Ser 311 (NF-κВ/p-p65), у кістковій тканині щурів з експериментальним ЦД 1 та можливості VDR-опосередкованої корекції холекальциферолом порушень, асоційованих з діабетом.

Дослідження проводили на щурах-самцях лінії Wistar масою  $140 \pm 7$  г. Для індукування діабету застосовували стрептозотозин (STZ, "Sigma", США), який вводили одноразово в дозі 55 мг/кг маси тіла тварини у 10 мМ цитратному буферному розчині (рН 4,3) внутрішньочеревно. Контрольні тварини отримували одноразову ін'єкцію цитратного буферного розчину, що не містила STZ. Після двотижневого періоду розвитку діабету в щурів проводили контроль рівня глюкози у крові за допомогою біосенсора One Touch Select ("Life Scan", США) натщесерце. В експеримент брали щурів, рівень глюкози яких був у межах  $22 \pm 1$  ммоль/л. Діабетичних тварин розділили на дві групи: 1 – діабетичні щури; 2 – діабетичні щури, які отримували 600 МО вітаміну D<sub>3</sub> на 1 кг маси тіла тварини перорально протягом 30 діб. Усі маніпуляції з тваринами проводили під легким ефірним наркозом і без порушень норм гуманного поводження з лабораторними тваринами, що не суперечить загальноприйнятим біоетичним нормам, з дотриманням відповідних міжнародних положень стосовно проведення експериментальних робіт.

Рівень забезпеченості організму щурів вітаміном D<sub>3</sub> оцінювали детектуванням 25ОНД у сироватці крові конкурентним імуноезимним методом (ELISA) [11].

Рівень VDR та NF-κВ/p-p65 (Ser 311) визначали за допомогою вестерн-блот-аналізу. Підготовку проб проводили шляхом гомогенізації 100 мг тканини в буферному розчині RIPA (20 мМ *трис*-HCl, рН 7,5; 1 % тритону X-100, 150 мМ NaCl, 1 мМ ЕДТА, 1 % дезоксихолату натрію) з додаванням суміші інгібіторів протеїназ та фосфатаз ("Sigma", США). Концентрацію протеїну в зразках визначали методом Лоурі. Електрофоретичне розділення зразків здійснювали в 10 % ПААГ в системі Лемлі (60 мМ *трис*-HCl, рН 6,8, 2 % SDS, 10 % гліцеролу, 5 % β-меркаптоетанолу, 0,01 % бромфенолового синього), вносячи 50 мкг протеїну в кожний трек. Електрофоретично розділені протеїни переносили на нітроцелюлозну мембрану протягом 1 год при силі струму 350 мА у буфері, що містив 25 мМ *трис*-HCl, 192 мМ гліцину, рН 8,3, 0,1 % SDS, 20 % метанолу. Вільні центри зв'язування блокували протягом 1 год 5 %-м знежиреним сухим молоком в PBST (PBS + 0,05 % Tween 20). Для проведення вестерн-блот аналізу використовували антитіла проти VDR (1 : 200, "Santa Cruz Biotechnology", США), NF-κВ/p-p65 (Ser 311), (1 : 250, "Santa Cruz Biotechnology", США), β-актину (1 : 25000, "Sigma", США), вторинні антимишачі антитіла, кон'юговані з пероксидазою хрому (HRP) (1 : 2000, "Sigma", США), вторинні антикролячі антитіла, кон'юговані з HRP (1 : 2500, "Bio Rad", США). Імунореактивні сигнали на мембрані виявляли за допомогою інкубації мембрани з реактивами для посиленої хемілюмінесценції (люмінолом та кумаровою кислотою). Мембрану експонували на рентгенівську плівку, яку проявляли й фіксували стандартними фотопроявником та фіксажем. Інтенсивність сигналів на рентгенівських плівках обраховували за допомогою програми GelPro analyzer 3.2. Усі дослідження виконували в трьох паралельних повторях.

Обробку даних проводили загальноприйнятими методами варіаційної статистики з вирахуванням середнього значення ( $M$ ) і стандартної похибки середнього ( $m$ ). Для визначення достовірності відмінностей між одержаними величинами двох вибірок викорис-



**Рис. 1.** Відносний вміст протеїну-рецептора вітаміну D<sub>3</sub> (VDR) у кістковій тканині діабетичних щурів та після введення вітаміну D<sub>3</sub> (а) і репрезентативні імуноблотограми (б). Дані представлено як  $M \pm m$ ,  $n = 5$ . \* –  $p \leq 0,05$  порівняно з контролем; # –  $p \leq 0,05$  порівняно з діабетом

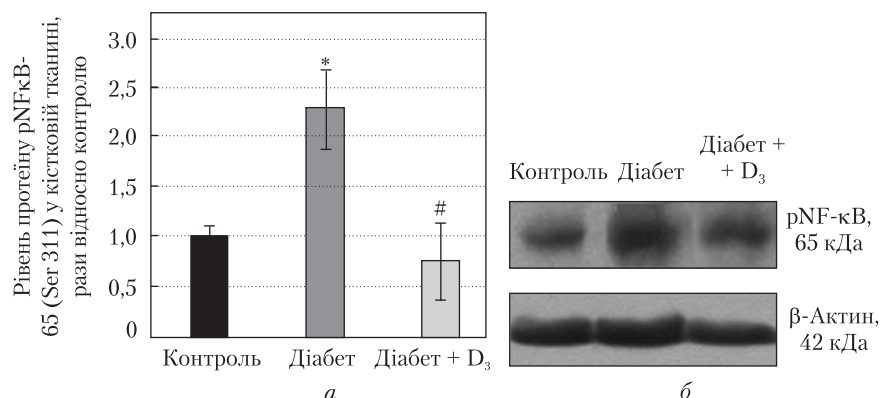
товували  $t$ -критерій Стьюдента. Вірогідними вважали відмінності при  $p \leq 0,05$ . Опрацювання і статистичну обробку результатів здійснювали з використанням програмами Microsoft Excel.

Показано, що через вісім тижнів розвитку ЦД 1 після ін'єкції STZ рівень глюкози в крові піддослідних тварин становив  $26,8 \pm 2,9$  ммоль/л проти  $4,9 \pm 0,2$  ммоль/л у контролі ( $p \leq 0,05$ ). Хронічна гіперглікемія на фоні ЦД 1 супроводжувалась істотним дефіцитом вітаміну D<sub>3</sub> в організмі тварин. На восьмому тижні розвитку ЦД 1 вміст 25ОНD, який є маркером забезпеченості організму вітаміном D<sub>3</sub>, у сироватці крові щурів становив  $50,2 \pm 3,0$  нмоль/л, тоді як у контрольних тварин цей показник сягав  $97,5 \pm 5,2$  нмоль/л ( $p \leq 0,05$ ).

Оскільки біологічні ефекти гормонально активної форми вітаміну D<sub>3</sub> у різних типах клітин реалізуються через специфічні рецептори до  $1,25(\text{OH})_2\text{D}_3$  – VDR, було досліджено їх експресію в кістковій тканині. Вітамін D-дефіцитний стан організму щурів з ЦД 1 призводив до падіння вмісту протеїну-рецептора вітаміну D<sub>3</sub> у кістковій тканині. За допомогою вестерн-блот аналізу встановлено, що відносний вміст протеїну VDR у кістковій тканині тварин з ЦД 1 був у 1,8 рази ( $p \leq 0,05$ ) нижчим порівняно з контролем (рис. 1). Показано, що рецептори вітаміну D<sub>3</sub> переважно локалізуються на остеоцитах та остеобластах, тоді як зрілі остеокласти їх не експресують [12]. Таким чином, зниження рівня протеїну VDR у тварин з експериментальним ЦД 1 може свідчити про зсув остеобластно-остеокластної рівноваги, результатом чого є порушення процесів моделювання/ремоделювання кісткової тканини та розвиток вторинного остеопорозу.

Передбачається, що рецептори вітаміну D<sub>3</sub> можуть опосередковувати ефекти холекальциферолу на активність такого важливого та поширеного в різних типах клітин транскрипційного фактора, як NF-κB [13]. Відомо, що NF-κB бере участь у контролюванні великої різноманітності клітинних функцій, регулюючи імунну відповідь і розвиток запальних реакцій, апоптоз, ремоделювання кісткової тканини тощо. У різних клітинах найбільш поширена форма NF-κB складається з великої субодиниці RelA (p65), яка формує або гомодимер, або гетеродимер зі структурно спорідненим протеїном p50. Оскільки транскрипційна активація NF-κB є однією з ключових подій, що опосередковують генну експресію різних регуляторних пептидів та протеїнів, у тому числі остеотропних, а також є одним з маркерних показників інтенсивності остеокластогенезу [14], нашим завданням було визначити рівень фосфорильованої субодиниці p65 NF-κB у кістковій тканині.

**Рис. 2.** Відносний вміст субодиниці p65 ядерного фактора κB, фосфорильованої за Ser 311 (NF-κB/p-p65, Ser 311), у кістковій тканині діабетичних щурів та після введення вітаміну D<sub>3</sub> (а) і репрезентативні імуноблотграми (б). Дані представлено як  $M \pm m$ ,  $n=5$ . \* –  $p \leq 0,05$  порівняно з контролем; # –  $p \leq 0,05$  порівняно з діабетом



У відповідності з критичною роллю фосфорилування в транскрипційній активації NF-κB під дією різних сигнальних стимулів вестерн-блот аналіз показав, що в діабетичних щурів рівень протеїну NF-κB/p-p65, фосфорильованого за Ser 311, виявився в 2,3 раза вищим у кістковій тканині порівняно з контрольними тваринами (рис. 2). Останнім часом атипову протеїнкіназу ζ (PKC ζ) було запропоновано як кіназу фосфорилування Ser 311, що активується в результаті дії прозапального цитокіну TNFα і яка забезпечує звільнення димеру p65/p50 з-під гальмівного контролю з боку інгібітора κB-α (IkB-α) [15]. Отже підвищення на фоні діабету рівня фосфорильованої за Ser 311 NF-κB/p-p65 у кістковій тканині може свідчити про активацію та посилену транслокацію NF-κB/p-p65 з цитоплазми в ядро. NF-κB-залежна транскрипційна активація генів, імовірно, є результатом дії прозапальних та прорезорбтивних факторів. У сукупності отримані дані вказують на те, що дефіцит вітаміну D<sub>3</sub> та інтенсифікація прозапальних процесів можуть бути тісно пов'язані з порушенням дозрівання остеобластів та NF-κB/p-p65-опосередкованим підвищенням активності остеокластів внаслідок експериментального цукрового діабету. Результатом цих змін є дисбаланс процесів остеосинтезу з переважанням резорбції кісткової тканини над її формуванням, що може спричинити розвиток вторинного остеопорозу.

Введення холекальциферолу діабетичним щурам протягом 30 днів призводило до підвищення рівня 25ОНD у сироватці крові до  $71,0 \pm 3,1$  нмоль/л порівняно з групою діабету ( $p \leq 0,05$ ), хоча і не мало істотного глюкозознижувачого ефекту ( $21,7 \pm 2,5$  ммоль/л) порівняно з діабетом. Відновлення D-вітамінного статусу організму тварин сприяло поверненню рівня експресії протеїну VDR до контрольних значень (див. рис. 1). Натомість рівень протеїну NF-κB/p-p65 істотно знижувався (в 3 рази) порівняно з групою діабету,  $p \leq 0,05$  (див. рис. 2).

Таким чином, отримані нами дані можуть свідчити про VDR-опосередковану інгібувальну дію холекальциферолу на посилену за умов ЦД 1 активацію асоційованих з NF-κB сигнальних шляхів. Загалом це узгоджується з літературними даними щодо важливої ролі вітаміну D<sub>3</sub> в регулюванні прозапальних реакцій у тканинах тваринного організму. Досягнення нормального рівня забезпеченості організму тварин вітаміном D<sub>3</sub> сприяє гальмуванню NF-κB-залежної експресії прозапальних/прорезорбтивних цитокінів, що може супроводжуватися нормалізацією стану ремоделювання кісткової системи у разі діабету.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Cooper J.D., Smyth D.J., Walker N.M, Stevens H., Burren O.S, Wallace C., Greissl C., Ramos-Lopez E., Hyppönen E., Dunger D.B., Spector T.D., Ouweland W.H., Wang T.J., Badenhoop K., Todd J.A. Inherited variation in vitamin D genes is associated with predisposition to autoimmune disease type 1 diabetes. *Diabetes*. 2011. № 5. P. 1624–1631. doi: <https://doi.org/10.2337/db10-1656>
2. Poudyal H., Brown L. Osteoporosis and its association with non-gonadal hormones involved in hypertension, adiposity and hyperglycaemia. *Curr. Drug. Targets*. 2013. № 14. P. 1694–1706.
3. Saccone D., Asani F., Bornman L. Regulation of the vitamin D receptor gene by environment, genetics and epigenetics. *Gene*. 2015. № 2. P. 171–180. doi: <https://doi.org/10.1016/j.gene.2015.02.024>
4. Lin Z., Chen H., Belorousova A.Y., Bollinger J.C., Tang E.K.Y., Janjetovic Z., Kim T., Wu Z., Miller D.D., Slominski A.T., Postlethwaite A.E., Tuckey R.C., Rochel N., Li W.  $1\alpha,20S$ -Dihydroxyvitamin D<sub>3</sub> interacts with vitamin D receptor: Crystal structure and route of chemical synthesis. *Sci. Rep*. 2017. № 1. P. 1–10. doi: <https://doi.org/10.1038/s41598-017-10917-7>
5. Tai K., Need A.G., Horowitz M., Chapman I.M. Vitamin D, glucose, insulin, and insulin sensitivity. *Nutrition*. 2008. № 24. P. 279–285. doi: <https://doi.org/10.1016/j.nut.2007.11.006>
6. Dhaon P., Shah V.N. Type 1 diabetes and osteoporosis: A review of literature. *Indian J. Endocrinol. Metab*. 2014. № 18. P. 159–165. doi: <https://doi.org/10.4103/2230-8210.129105>
7. Coe L.M., Irwin R., Lippner D., McCabe L.R. The bone marrow microenvironment contributes to type I diabetes induced osteoblast death. *J. Cell. Physiol*. 2011. № 2. P. 477–483. doi: <https://doi.org/10.1002/jcp.22357>
8. Romeo G., Liu W.H., Asnaghi V., Kern T.S., Lorenzi M. Activation of nuclear factor- $\kappa$ B induced by diabetes and high glucose regulates a proapoptotic program in retinal pericytes. *Diabetes*. 2002. № 7. P. 2241–2248. doi: <https://doi.org/10.2337/diabetes.51.7.2241>
9. Abu-Amer Y. NF- $\kappa$ B signaling and bone resorption. *Osteoporos. Int*. 2013. № 9. P. 2377–2386. doi: <https://doi.org/10.1007/s00198-013-2313-x>
10. Riccio P., Rossano R., Larocca M., Trotta V., Mennella I., Vitaglione P. Anti-inflammatory nutritional intervention in patients with relapsing-remitting and primary-progressive multiple sclerosis: A pilot study. *Exp. Biol. Med. (Maywood)*. 2016. № 6. P. 620–635. doi: <https://doi.org/10.1177/1535370215618462>
11. Mazanova A.O., Shymanskyi I.O., Veliky M.M. Development and validation of immunoenzyme test-system for determination of 25-hydroxyvitamin D in blood serum. *Biotechnol. Acta*. 2016. № 2. P. 28–36. doi: <https://doi.org/10.15407/biotech9.02.028>
12. Wang Y., Zhu J., Deluca H.F. Identification of the vitamin D receptor in osteoblasts and chondrocytes but not osteoclasts in mouse bone. *J. Bone. Miner. Res*. 2014. № 3. P. 685–692. doi: <https://doi.org/10.1002/jbmr.2081>
13. Mutt S.J., Karhu T., Lehtonen S., Lehenkari P., Carlberg C., Saarnio J., Sebert S., Hyppönen E., Järvelin M.R., Herzig K.H. Inhibition of cytokine secretion from adipocytes by 1,25-dihydroxyvitamin D<sub>3</sub> via the NF- $\kappa$ B pathway. *FASEB J*. 2012. № 11. P. 4400–4407. doi: <https://doi.org/10.1096/fj.12-210880>
14. Brendan F.B., Zhenqiang Y., Lianping X. Functions of NF- $\kappa$ B in Bone. *Ann. N. Y. Acad. Sci*. 2010. № 1192. P. 367–375. doi: <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.2009.05315.x>
15. Moscat J., Diaz-Meco M.T. Fine tuning NF- $\kappa$ B: new openings for PKC- $\zeta$ . *Nat. Immunol*. 2011. № 1. P. 12–14. doi: <https://doi.org/10.1038/ni0111-12>

Надійшло до редакції 20.10.2017

REFERENCES

1. Cooper, J. D., Smyth, D. J., Walker, N. M, Stevens, H., Burren, O. S, Wallace, C., Greissl, C., Ramos-Lopez, E., Hyppönen, E., Dunger, D. B., Spector, T. D., Ouweland, W. H., Wang, T. J., Badenhoop, K. & Todd, J. A. (2011). Inherited variation in vitamin D genes is associated with predisposition to autoimmune disease type 1 diabetes. *Diabetes*. No. 5, pp. 1624-1631. doi: <https://doi.org/10.2337/db10-1656>
2. Poudyal, H. & Brown, L. (2013). Osteoporosis and its association with non-gonadal hormones involved in hypertension, adiposity and hyperglycaemia. *Curr. Drug. Targets*. No. 14, pp. 1694-1706.
3. Saccone, D., Asani, F. & Bornman, L. (2015). Regulation of the vitamin D receptor gene by environment, genetics and epigenetics. *Gene*, No. 2, pp. 171-180. doi: <https://doi.org/10.1016/j.gene.2015.02.024>

4. Lin, Z., Chen, H., Belorusova, A. Y., Bollinger, J. C., Tang, E. K. Y., Janjetovic, Z., Kim, T., Wu, Z., Miller, D. D., Slominski, A. T., Postlethwaite, A. E., Tuckey, R. C., Rochel, N. & Li, W. (2017). 1α,20S-Dihydroxyvitamin D<sub>3</sub> interacts with vitamin D receptor: Crystal structure and route of chemical synthesis. *Sci Rep.*, No. 1, pp. 1-10. doi: <https://doi.org/10.1038/s41598-017-10917-7>
5. Tai, K., Need, A. G., Horowitz, M. & Chapman, I. M. (2008). Vitamin D, glucose, insulin, and insulin sensitivity. *Nutrition.*, No. 24, pp. 279-285. doi: <https://doi.org/10.1016/j.nut.2007.11.006>
6. Dhaon, P. & Shah, V. N. (2014). Type 1 diabetes and osteoporosis: A review of literature. *Indian J. Endocrinol. Metab.*, No. 18, pp. 159-165. doi: <https://doi.org/10.4103/2230-8210.129105>
7. Coe, L. M., Irwin, R., Lippner, D. & McCabe, L. R. (2011). The bone marrow microenvironment contributes to type I diabetes induced osteoblast death. *J. Cell. Physiol.*, No. 2, pp. 477-483. doi: <https://doi.org/10.1002/jcp.22357>
8. Romeo, G., Liu, W. H., Asnaghi, V., Kern, T. S. & Lorenzi, M. (2002). Activation of nuclear factor-κB induced by diabetes and high glucose regulates a proapoptotic program in retinal pericytes. *Diabetes*, No. 7, pp. 2241-2248. doi: <https://doi.org/10.2337/diabetes.51.7.2241>
9. Abu-Amer, Y. (2013). NF-κB signaling and bone resorption. *Osteoporos. Int.*, No. 9, pp. 2377-2386. doi: <https://doi.org/10.1007/s00198-013-2313-x>
10. Riccio, P., Rossano, R., Larocca, M., Trotta, V., Mennella, I. & Vitaglione, P. (2016). Anti-inflammatory nutritional intervention in patients with relapsing-remitting and primary-progressive multiple sclerosis: A pilot study. *Exp. Biol. Med. (Maywood)*, No. 6, pp. 620-635. doi: <https://doi.org/10.1177/1535370215618462>
11. Mazanova, A. O. Shymanskyi, I. O. & Veliky, M.M. (2016). Development and validation of immuno-enzyme test-system for determination of 25-hydroxyvitamin D in blood serum. *Biotechnol. Acta.*, No. 2, pp. 28-36. doi: <https://doi.org/10.15407/biotech9.02.028>
12. Wang, Y., Zhu, J. & Deluca, H. F. (2014). Identification of the vitamin D receptor in osteoblasts and chondrocytes but not osteoclasts in mouse bone. *J. Bone. Miner. Res.*, No. 3, pp. 685-692. doi: <https://doi.org/10.1002/jbmr.2081>
13. Mutt, S. J., Karhu, T., Lehtonen, S., Lehenkari, P., Carlberg, C., Saarnio, J., Sebert, S., Hyppönen, E., Järvelin, M. R. & Herzig, K. H. (2012). Inhibition of cytokine secretion from adipocytes by 1,25-dihydroxyvitamin D<sub>3</sub> via the NF-κB pathway. *FASEB J.*, No. 11, pp. 4400-4407. doi: <https://doi.org/10.1096/fj.12-210880>
14. Brendan, F. B., Zhenqiang, Y. & Lianping, X. (2010). Functions of NF-κB in Bone. *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, No. 1192, pp. 367-375. doi: <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.2009.05315.x>
15. Moscat, J. & Diaz-Meco, M. T. (2011) Fine tuning NF-κB: new openings for PKC-ζ. *Nat. Immunol.*, No. 1, pp. 12-14. doi: <https://doi.org/10.1038/ni0111-12>

Received 20.10.2017

*А.А. Мазанова, И.А. Шиманский, О.А. Лисаковская,  
В.Н. Василевская, Е.Е. Лотоцкая, Е.А. Макарова, Н.Н. Великий*  
Институт биохимии им. А.В. Палладина НАН Украины, Киев  
E-mail: ann.mazanova@gmail.com

**НАРУШЕНИЕ СИНТЕЗА РЕЦЕПТОРА ВИТАМИНА D<sub>3</sub>  
И АКТИВНОЙ ФОРМЫ ЯДЕРНОГО ФАКТОРА κB В КОСТНОЙ ТКАНИ  
ПРИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОМ САХАРНОМ ДИАБЕТЕ 1-ГО ТИПА  
И ИХ КОРРЕКЦИЯ ХОЛЕКАЛЬЦИФЕРОЛОМ**

Показано, что стойкая гипергликемия, обусловленная развитием экспериментального сахарного диабета 1-го типа (СД 1), приводит к существенному снижению уровня 25ОНD в сыворотке крови крыс. Витамин D-дефицитное состояние организма животных с экспериментальным СД 1 сопровождается нарушением сигналинга кальцитриола в костной ткани из-за снижения уровня протеина-рецептора витамина D<sub>3</sub> (VDR) и повышением остеокластогенеза за счет увеличения содержания фосфорилированной в положении Ser 311 формы ядерного фактора κB (NF-κB/p-p65). Введение холекальциферола (витамин D<sub>3</sub>) крысам с СД 1 приводит к нормализации содержания 25ОНD в сыворотке крови, резуль-



татом чего может быть восстановление нарушенного остеобластно-остеокластного равновесия в костной ткани.

**Ключевые слова:** витамин D<sub>3</sub> (холекальциферол), рецепторы витамина D, ядерный фактор κB, остеопороз, сахарный диабет 1-го типа.

*A.O. Mazanova, I.O. Shymanskyi, O.O. Lisakovska,  
V.M. Vasylevska, O.Yu. Lototska, O.O. Makarova, M.M. Veliky*  
Palladin Institute of Biochemistry of the NAS of Ukraine, Kiev  
E-mail: ann.mazanova@gmail.com

CHANGES IN THE LEVELS OF VITAMIN D RECEPTOR  
AND ACTIVE FORM OF THE NUCLEAR FACTOR κB IN BONE TISSUE  
OF RATS WITH EXPERIMENTAL TYPE 1 DIABETES MELLITUS  
AND THEIR CORRECTION WITH CHOLECALCIFEROL

It has been shown that chronic hyperglycemia, caused by the development of experimental type 1 diabetes mellitus (DM 1), leads to a significant decrease in the blood serum level of 25OHD. Vitamin D<sub>3</sub> deficiency in rats with DM 1 is accompanied by the impaired signaling of calcitriol in bone tissue, as is evident from a decrease in the expression of the vitamin D<sub>3</sub> receptor protein (VDR). The elevated level of nuclear factor κB (NF-κB) subunit p65 phosphorylated at Ser 311 in bone tissue is found. This may contribute to an increase in osteoclastogenesis. Supplementation of cholcalciferol (vitamin D<sub>3</sub>) to rats with DM 1 leads to a normalization of 25OHD in blood serum, which can result in the restoration of the osteoblastic-osteoclastic balance in bone tissue.

**Keywords:** vitamin D<sub>3</sub> (cholecalciferol), vitamin D receptor, nuclear factor-κB, osteoporosis, type 1 diabetes mellitus.



## 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, російською або англійською мовою. Автор зазначає рубрику, в якій має публікуватися повідомлення, індекс за Універсальною десятиковою класифікацією; свою поштову і електронну адресу, номер телефону.

*Обсяг* повідомлення не повинен перевищувати *восьми 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* (обсягом не більше 1/3 сторінки) подаються українською, російською та англійською мовами з ключовими словами (обов’язково вказати написання прізвищ та ініціалів, назву статті та організації (організації) трьома мовами, e-mail).

*Списки літератури* (мовою оригіналу та в перекладі на англійську мову) складаються в порядку посилання в тексті (оформлення літературних джерел див. в останніх номерах журналу). При цитуванні опублікованої в журналі статті необхідно вказувати присвоєний цифровий ідентифікатор об’єкта (doi).

*Рукопис* та рисунки (*на окремій сторінці*) слід надсилати у двох екземплярах. Текст має бути набраний через 1,5 інтервала, розмір шрифту 14 пт.

Файл статті подається у форматі .doc, .rtf, .txt. **Текст у файлі повинен точно відповідати надрукованому тексту.** Рисунки потрібно подавати окремими файлами: фото і складні графіки зберігати у форматі .eps, .tif, .jpg, .bmp, .png, прості графіки можна подавати у .doc, або .xls. Для імен файлів використовувати зрозумілі короткі назви, набрані *латинськими літерами*.

Статті подаються безпосередньо до редакції або надсилаються на електронну пошту [dopovidinanu@gmail.com](mailto:dopovidinanu@gmail.com)

Номери журналу викладаються у відкритому доступі щомісяця на сайті <http://dopovidi-nanu.org.ua>

*Адреса редакції: 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](mailto:innovation@nas.gov.ua); тел./факс: +38(044)288-03-46).**

**Засновник**

Національна академія наук України

**Видавець**

Видавничий дім “Академперіодика”  
НАН України

Свідоцтво про державну  
реєстрацію журналу серія КВ № 8889,  
видане 21 червня 2004 р.

Друкується за рішенням  
редакційної колегії журналу

**Адреса редакції:**

Україна, 01004, Київ, 4,  
вул. Терещенківська, 3  
Тел. (044) 235-12-16

Інтернет-сторінка:

<http://dopovidi-nanu.org.ua>

<http://www.dopovidi.nas.gov.ua>

(архів 2007–2015)

Редактор

*Т.І. Хоменко*

Технічний редактор

*Т.М. Шендерович*

Комп'ютерна верстка

*Н.М. Коваленко*

Підписано до друку 13.02.2018.

Формат 84×108/16. Гарн. Петербург.

Ум. друк. арк. 12,18.

Обл.-вид. арк. 11,22.

Тираж 165 прим. Зам. 5166.

Видавець і виготовлювач

Видавничий дім

“Академперіодика” НАН України

01004, Київ, вул. Терещенківська, 4

Свідоцтво

про внесення до Держреєстру

суб'єкта видавничої справи

серії ДК № 544 від 27.07.2001

**РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ ЖУРНАЛУ****Головний редактор**

А. Г. НАУМОВЕЦЬ, акад. НАН України

С. А. АНДРОНАТІ, акад. НАН України; П. І. АНДОН,  
акад. НАН України; А. Г. БІЛОУС, акад. НАН України;  
Я. Б. БЛЮМ, акад. НАН України; В. Л. БОГДАНОВ,  
акад. НАН України, заст. головного редактора з наук. питань;  
А. Ф. БУЛАТ, акад. НАН України; Г. М. ГАВРИЧКОВА,  
заст. головного редактора; П. Ф. ГОЖИК, акад. НАН України;  
В. В. ГОНЧАРУК, акад. НАН України; В. П. ГОРБУЛІН,  
акад. НАН України; В. Т. ГРІНЧЕНКО, акад. НАН України;  
Г. В. ЄЛЬСЬКА, акад. НАН України; А. Г. ЗАГОРОДНІЙ,  
акад. НАН України; М. Ю. ІЛЬЧЕНКО, акад. НАН України;  
М. Т. КАРТЕЛЬ, акад. НАН України; О. В. КИРИЛЕНКО,  
акад. НАН України; С. В. КОМІСАРЕНКО, акад. НАН України;  
В. Г. КОШЕЧКО, акад. НАН України; О. О. КРИШТАЛЬ,  
акад. НАН України; Є. В. ЛЕБЕДЕЄВ, акад. НАН України;  
Л. М. ЛОБАНОВ, акад. НАН України; В. М. ЛОКТЕВ,  
акад. НАН України; В. В. МОРГУН, акад. НАН України;  
В. С. ПІДГОРСЬКИЙ, акад. НАН України;  
О. М. ПОНОМАРЕНКО, акад. НАН України;  
А. М. САМОЙЛЕНКО, акад. НАН України; В. І. СТАРОСТЕНКО,  
акад. НАН України; Є. Я. ХРУСЛОВ, акад. НАН України;  
В. Ф. ЧЕХУН, акад. НАН України; М. Ф. ШУЛЬГА,  
акад. НАН України; Я. С. ЯЦКІВ, акад. НАН України

**EDITORIAL BOARD****Editor-in-chief**

A. G. NAUMOVETS, acad. of the NAS of Ukraine

S. A. ANDRONATI, acad. of the NAS of Ukraine; P. I. ANDON,  
acad. of the NAS of Ukraine; A. G. BILOUS, acad. of the NAS of  
Ukraine; Ya. B. BLUME, acad. of the NAS of Ukraine;  
V. L. BOGDANOV, acad. of the NAS of Ukraine, Deputy Editor-in-  
chief of Scientific Issues; A. F. BULAT, acad. of the NAS of Ukraine;  
G. M. GAVRYCHKOVA, Deputy Editor-in-chief; P. F. GOZHYK,  
acad. of the NAS of Ukraine; V. V. GONCHARUK, acad. of the NAS  
of Ukraine; V. P. GORBULIN, acad. of the NAS of Ukraine;  
V. T. GRINCHENKO, acad. of the NAS of Ukraine; A. V. JEL'S'KA,  
acad. of the NAS of Ukraine; A. G. ZAGORODNY, acad. of the NAS  
of Ukraine; M. YU. ILCHENKO, acad. of the NAS of Ukraine;  
M. T. KARTEL, acad. of the NAS of Ukraine; O. V. KIRILENKO,  
acad. of the NAS of Ukraine; S. V. KOMISARENKO, acad. of the NAS  
of Ukraine; V. G. KOSHECHKO, acad. of the NAS of Ukraine;  
O. O. KRISHTAL, acad. of the NAS of Ukraine; Ye. V. LEBEDEV,  
acad. of the NAS of Ukraine; L. M. LOBANOV, acad. of the NAS  
of Ukraine; V. M. LOKTEV, acad. of the NAS of Ukraine;  
V. V. MORGUN, acad. of the NAS of Ukraine; V. S. PIDGORSKY,  
acad. of the NAS of Ukraine; O. M. PONOMARENKO, acad. of the NAS  
of Ukraine; A. M. SAMOILENKO, acad. of the NAS of Ukraine;  
V. I. STAROSTENKO, acad. of the NAS of Ukraine; E. YA. KHRUSLOV,  
acad. of the NAS of Ukraine; V. F. CHEKHUN, acad. of the NAS  
of Ukraine; M. F. SHUL'GA, acad. of the NAS of Ukraine;  
YA. S. YATSKIV, acad. of the NAS of Ukraine