Том 485, номер 3, 2019

МАТЕМАТИКА

_

_

О быстро растущих решениях одного класса обыкновенных дифференциальных уравнений	
А. А. Коньков	259
Усреднение краевой задачи для уравнения Пуассона с быстро меняющимся типом нелинейных краевых условий: размерность пространства <i>n</i> ≥ 3, критический случай	
А. В. Подольский, Т. А. Шапошникова	263
О числах независимости некоторых дистанционных графов с вершинами в $\{-1, 0, 1\}^n$	
А. М. Райгородский, Е. Д. Шишунов	269
Вырожденные краевые условия на геометрическом графе	
В. А. Садовничий, Я. Т. Султанаев, А. М. Ахтямов	272
МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА	
Уравнения Власова—Пуассона—Пуассона, критическая масса и облака Кордылевского	
В. В. Веденяпин, Т. В. Сальникова, С. Я. Степанов	276
ФИЗИКА	
Измерение температуры оптически охлаждённых атомов кальция с использованием метода дифференциальной двухфотонной спектроскопии	
Б. Б. Зеленер, А. А. Бобров, Е. В. Вильшанская, И. Д. Аршинова, С. А. Саакян, В. А. Саутенков, Б. В. Зеленер, В. Е. Фортов	281
МЕХАНИКА	
Разгон волчка Чаплыгина при помощи роторов	
А. В. Борисов, А. А. Килин, Е. Н. Пивоварова	285
Управление структурой обтекания ромбовидного крыла в сверхзвуковом потоке	
М. А. Зубин, Ф. А. Максимов, Н. А. Остапенко	290
О трении качения	
А. П. Иванов	295
Различные сценарии горения плоской микроструи водорода на до- и сверхзвуковой скорости	
В. В. Козлов, Г. Р. Грек, Ю. А. Литвиненко, А. Г. Шмаков, В. В. Вихорев	300

химия

Водорастворимые металл-полимерные комплексы галлия и тройного сополимера N-винилпирролидона с N-винилформамидом и N-винилиминодиуксусной кислотой

Н. И. Горшков, А. Ю. Мурко, И. И. Гаврилова, И. И. Малахова, В. Д. Красиков, Е. Ф. Панарин

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ	
Новое производное 4,5-диаза-9,9'-спиробифлуорена — перспективный электронный акцептор для нефуллереновых полимерных солнечных фотоэлементов	
С. А. Куклин, И. О. Константинов, А. С. Перегудов, И. Е. Остапов, А. Г. Буяновская, И. Ю. Торопыгин, А. Р. Хохлов, И. Зоу, Д. Ю. Годовский, М. Л. Кештов	311
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	
Неустойчивость распространения шейки вследствие деформационного размягчения полибутилен сукцината	
А. С. Кечекьян, С. Л. Баженов, К.З. Монахова	317
ГЕОЛОГИЯ	
⁴⁰ Аг/ ³⁹ Аг-возраст и связь с магматизмом золото-серебряного оруденения месторождения Буринда (северо-восточная часть аргунского супертеррейна)	
И. В. Бучко, А. А. Сорокин, В. А. Пономарчук, А. В. Травин	321
Новые данные о вулканизме Центрально-Чукотского сегмента Охотско-Чукотского вулканогенного пояса	
А. В. Ганелин, Е. В. Ватрушкина, М. В. Лучицкая	326
Важнейшие особенности строения, литологического состава и мощности покрова четвертичных отложений в восточной части Баренцева моря	
О. Г. Эпштейн, А. Г. Длугач, А. В. Старовойтов	331
ГЕОХИМИЯ	
Редкометальные граниты в различных зонах раннемезозойского ареала магматизма: геохимические и петрогенетические особенности (Монголия)	
В. С. Антипин, А. Б. Перепелов, Д. Одгэрэл	335
Первые данные о ятулийском (2,1 млрд лет) метаморфизме в Беломорском подвижном поясе	
В. М. Козловский, В. М. Саватенков, Л. Б. Терентьева, Е. Б. Курдюков	341
Параметры образования минералов высокого давления в хондритовых метеоритах Dhofar 717 и 864	
К. Д. Литасов, Д. Д. Бадюков, Н. П. Похиленко	346
Влияние природных органических кислот на мобилизацию макро- и микроэлементов из горных пород	
А. В. Савенко, В. С. Савенко	351
Изотопное отношение ²³⁸ U/ ²³⁵ U как индикатор окислительно-восстановительных условий в Эдиакарском палеобассейне (Разрез р. Чая, Байкало-Патомское нагорье, юг средней Сибири)	
А. В. Чугаев, И. В. Чернышев, Б. Г. Покровский, Г. В. Манджиева, Б. И. Гареев, А. С. Садасюк, Г. А. Баталин	356

ГЕОФИЗИКА

Возмущение геомагнитного поля при падении липецкого (21.06.2018 г.) и челябинского (15.02.2013 г.) метеоритов

А. А. Спивак, С. А. Рябова

БИОХИМИЯ, БИОФИЗИКА, МОЛЕКУЛЯРНАЯ БИОЛОГИЯ

Дипептидный миметик 4-й петли мозгового нейротрофического фактора обладает анальгетической активностью	
Т. А. Гудашева, М. А. Константинопольский, А. В. Тарасюк, Л. Г. Колик, С. Б. Середенин	366
Получение и характеристика человеческого моноклонального антитела RabD4, специфичного к гликопротеину вируса бешенства	
Е. Н. Ильина, Е. В. Солопова, Т. К. Алиев, М. В. Ларина, Д. С. Балабашин, Н. Е. Варламов, Д. А. Долгих, П. Г. Свешников, М. П. Кирпичников	370
Обнаружение таксуюннанина с в суспензионной культуре клеток тиса канадского (<i>Taxus canadensis</i>)	
Д. В. Кочкин, Е. Б. Глоба, Е. В. Демидова, В. В. Гайсинский, Вл. В. Кузнецов, А. М. Носов	374
Природные дикарбонилы ингибируют пероксидазную активность пероксиредоксинов	
В. З. Ланкин, М. Г. Шарапов, Р. Г. Гончаров, А. К. Тихазе, В. И. Новоселов	377
ОБЩАЯ БИОЛОГИЯ	
Пещера Таврида — новое местонахождение раннеплейстоценовых позвоночных в Крыму	
А. В. Лопатин, И. А. Вислобокова, А. В. Лавров, Д. Б. Старцев, Д. О. Гимранов, Н. В. Зеленков, Е. Н. Мащенко, М. В. Сотникова, К. К. Тарасенко, В. В. Титов	381
Правила для авторов	386

CONTENTS

Volume 485, Number 3, 2019

English language translation of the mathematics, physics, chemistry, biological, and earth sciences sections of the journal are available from Pleiades Publishing. Ltd. Distributed worldwide by Springer.

MATHEMATICS		
On Rapidly Growing Solutions of a Class of Ordinary Differential Equations		
A. A. Kon'kov	259	
Homogenization of the Boundary Value Problem for the Poisson Equation with Rapidly Oscillating Nonlinear Boundary Conditions: Space Dimension $n \ge 3$, Critical Case		
A. V. Podolskiy, T. A. Shaposhnikova	263	
On the Independence Numbers of Some Distance Graphs with Vertices in $\{-1, 0, 1\}^n$		
A. M. Raigorodskii, E. D. Shishunov	269	
Degenerate Boundary Conditions on a Geometric Graph		
V. A. Sadovnichy, Ya. T. Sultanaev, A. M. Akhtyamov	272	
MATHEMATICAL PHYSICS		
Vlasov-Poisson-Poisson Equations, Critical Mass and Kordylewski Clouds		
V. V. Vedenyapin, T. V. Salnikova, S. Ya. Stepanov	276	
PHYSICS		
Temperature Measurements of Optically Cooled Calcium Atoms using Differential Two-Photon Spectroscopy		
B. B. Zelener, A. A. Bobrov, E. V. Vilshanskaya, I. D. Arshinova, S. A. Saakyan, V. A. Sautenkov, B. V. Zelener, V. E. Fortov	281	
MECHANICS		
Speedup of a Chaplygin Top by Means of Rotors		
A. V. Borisov, A. A. Kilin, E. N. Pivovarova	285	
Control of the Structure of Flow Around a Rhomboid Wing in Supersonic Flow		
M. A. Zubin, F. A. Maksimov, N. A. Ostapenko	290	
On rolling friction		
A. P. Ivanov	295	
Combustion of a Plane Hydrogen Microjet at Subsonic and Supersonic Speeds		
V. V. Kozlov, G. R. Grek, Yu. A. Litvinenko, A. G. Shmakov, V. V. Vikhorev	300	

CHEMISTRY

Water Soluble Metal-Polymeric Complexes of Gallium and Triple Co-Polymer of N-Vinylpyrrolidone with N-Vinylformamide and N-Vinylminodiacetic Acid

N. I. Gorshkov, A. Yu. Murko, I. I. Gavrilova,

I. I. Malakhova, V. D. Krasikov, E. F. Panarin

PHYSICAL CHEMISTRY

New 4,5-Diaza-9,9'-Spirobifluorene Derivative — Promising Electron Acceptor for Nonfullerene Polymer Solar Cells	
S. A. Kuklin, I. O. Konstantinov, A. S. Peregudov, I. E. Ostapov, A. G. Buyanovskaya, I. Yu. Toropygun, A. R. Khokhlov, Y. Zou, D. Yu. Godovskii, M. L. Keshtov	311
Unstable Necking Due to Deformation Softening of Polybutylene Succinate	
A. S. Kechek'yan, S. L. Bazhenov, K. S. Monakhova	317
GEOLOGY	
⁴⁰ Ar/ ³⁹ Ar Age of the Gold-Silver Burinda Deposit and its Relationship to Magmatism (North-Eastern Part of the Argun Superterrane)	
I. V. Buchko, A. A. Sorokin, V. A. Ponomarchuk, A. V. Travin	321
New Data on the Volcanism of the Central Chukotka Segment of Okhotsk-Chukotka Volcanogenic Belt	
A. V. Ganelin, E. V. Vatruchkina, M. V. Luchitskaya	326
Main Features of the Structure, Litological Composition, and Thickness of the Quaternary Deposits Cover in the Eastern Barents Sea	
O. G. Epshtein, A. G. Dlugach, A. V. Starovoytov	331
GEOCHEMISTRY	
Rare-Metal Granites from Various Zones of the Early Mesozoic Magmatic Areal (Mongolia): Geochemical and Petrogenetic Features	
V. S. Antipin, A. B. Perepelov, D. Odgerel	335
First Data on Yatulian (2.1 Ga) metamorphism in the Belomorian Mobile Belt	
V. M. Kozlovskiy, V. M. Savatenkov, L. B. Terentyeva, E. B. Kurdyukov	341
Formation Parameters of High-Pressure Minerals in the Dhofar 717 and 864 Chondrite Meteorites	
K. D. Litasov, D. D. Badyukov, N. P. Pokhilenko	346
Effect of Natural Organic Acids on Mobilization of Macro- and Microelements from Rocks	
A. V. Savenko, V. S. Savenko	351
²³⁸ U/ ²³⁵ U Isotopic Ratio as Redox Conditions Marker in Ediacarian Paleobasin: Section in Chaya River, Baikal–Patom Highland, South of Middle Siberia	
A. V. Chugaev, I. V. Chernyshev, B. G. Pokrovsky, G. V. Mandzhieva, B. I. Gareev, A. S. Sadasyuk, G. A. Batalin	356
GEOPHYSICS	
Geomagnetic Field Disturbances from the Fall of the Lipetsk (June 21, 2018) and Chelyabinsk (February 15, 2013) Meteorites	
A. A. Spivak, S. A. Riabova	361

BIOCHEMISTRY, BIOPHYSICS, MOLECULAR BIOLOGY

Dipeptide Mimetic of the BDNF Loop 4 Possesses Analgetic Activity

T. A. Gudasheva, M. A. Konstantinopolsky, A. V. Tarasiuk, L. G. Kolik, S. B. Seredenin

A. V. Lopatin, I. A. Vislobokova, A. V. Lavrov, D. B. Startsev, D. O. Gimranov, N. V. Zelenkov, E. N. Maschenko,	
Taurida Cave, a New Locality of the Early Pleistocene Vertebrates in Crimea	
CENERAL BIOLOGY	
V. Z. Lankin, M. G. Sharapov, R. G. Goncharov, A. K. Tikhaze, V. I. Novoselov	377
Natural Dicarbonyls Inhibit Peroxidase Activity of Peroxiredoxins	
D. V. Kochkin, E. B. Globa, E. V. Demidova, V. V. Gaisinsky, Vl. V. Kuznetsov, A. M. Nosov	374
Detection of Taxuyunnanin C in Suspension Cell Culture of Taxus canadensis	
E. N. Ilina, E. V. Solopova, T. K. Aliev, M. V. Larina, D. S. Balabashin, N. E. Varlamov, D. A. Dolgikh, P. G. Sveshnikov, M. P. Kirpichnikov	370
Virus Glycoprotein and Characterization Thereof	

УДК 517.91

О БЫСТРО РАСТУЩИХ РЕШЕНИЯХ ОДНОГО КЛАССА ОБЫКНОВЕННЫХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ

А. А. Коньков

Представлено академиком РАН В.В. Козловым 20.11.2018 г.

Поступило 30.11.2018 г.

Для обыкновенных дифференциальных уравнений высокого порядка, содержащих члены с младшими производными, получены достаточные условия отсутствия быстро растущих решений.

Ключевые слова: нелинейные обыкновенные дифференциальные уравнения, быстро растущие решения, blow-up.

DOI: https://doi.org/10.31857/S0869-56524853259-262

Будем изучать решения уравнения

$$w^{(m)} + \sum_{i=1}^{m-1} b_i(t) w^{(i)} = q(t) h(|w|) \operatorname{sign} w, \quad t > a > 0, (1)$$

порядка $m \ge 2$, где $q: [a, \infty) \to [0, \infty)$ и $b_i: [a, \infty) \to$ $\to \mathbb{R}, i = 1, 2, ..., m - 1$, принадлежат пространству $L_{\infty,\text{loc}}([a, \infty))$, а $h: (0, \infty) \to (0, \infty)$ — непрерывная функция.

Важным частным случаем (1) является уравнение типа Эмдена—Фаулера

$$w^{(m)} + \sum_{i=1}^{m-1} b_i(t) w^{(i)} = q(t) |w|^{\lambda - 1} w, \quad t > a > 0, \quad (2)$$

где λ — некоторое вещественное число.

Определение 1 (см. [3]). Решение (1) называется быстро растущим, если

 $|w^{(m-1)}(t)| \to \infty$ при $t \to \infty$.

Вопросы, рассмотренные в этом сообщении, ранее исследовали в работах [1-5] для уравнений, не содержащих младшие производные.

Обозначим

$$b(t) = \sum_{i=1}^{m-1} t^{m-i-1} b_i^+(t),$$

где

$$b_i^+(t) = \begin{cases} b_i(t), & b_i(t) > 0, \\ 0, & b_i(t) \le 0. \end{cases}$$

Ниже по умолчанию будем считать, что $\sigma > 1$ и $\theta > 1$ — некоторые вещественные числа, выбор которых мы ничем не ограничиваем. Будем также

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова E-mail: konkov@mech.math.msu.ru предполагать, что существуют измеримая функция $f: [a, \infty) \to [0, \infty)$ и непрерывная функция $g: (0, \infty) \to (0, \infty)$ такие, что

$$f(t) \le \frac{q(t)}{1 + t \operatorname{ess\,sup}_{(t/\sigma, t\sigma) \cap [a,\infty)} b}$$

для почти всех $t \in [a, \infty)$ и

$$g(\zeta) \leq \inf_{(\zeta/\theta,\theta\zeta)} h$$

для всех $\zeta \in (0, \infty)$.

$$\int_{1}^{\infty} g^{-\frac{1}{m}}(\zeta) \zeta^{\frac{1}{m}-1} d\zeta < \infty, \tag{3}$$

$$\limsup_{t \to \infty} \frac{t^m f(t)}{\int\limits_a^t \tau^{m-1} f(\tau) d\tau} < \infty$$
(4)

и при этом

$$\int_{a}^{\infty} t^{m-1} f(t) dt = \infty.$$

Тогда уравнение (1) *не имеет быстро растущих решений.*

Теорема 2. *Пусть выполнены условия* (3) и (4) и при этом

$$\int_{a}^{\infty} \xi^{m-1} f(t) dt < \infty.$$
⁽⁵⁾

Тогда любое быстро растущее решение (1) удовлетворяет оценке

$$|w(t)| \leq AG^{-1} \left(B\left(\int_{t}^{\infty} \tau^{m-1} f(\tau) d\tau\right)^{\frac{1}{m}} \right)$$

полагая

для всех достаточно больших t, где $G^{-1} - \phi$ ункция, обратная к

$$G(\xi) = \int_{\xi}^{\infty} g^{-\frac{1}{m}}(\zeta) \zeta^{\frac{1}{m}-1} d\zeta,$$

а постоянные A > 0 и B > 0 зависят только от m, σ, θ и от предела в левой части (4).

Теорема 3. Пусть выполнены условия (3)-(5) и

$$\liminf_{t\to\infty}t^{1-m}G^{-1}\left(\varepsilon\left(\int_{t}^{\infty}\tau^{m-1}f(\tau)d\tau\right)^{\frac{1}{m}}\right)<\infty$$

для всех вещественных чисел $\varepsilon > 0$ из некоторой окрестности нуля. Тогда уравнение (1) не имеет быстро растущих решений.

Пример 1. Предположим, что $\lambda > 1$,

$$q(t) \ge Qt^k \tag{6}$$

И

$$b_i(t) \le Bt^{s_i}, \quad i = 1, 2, ..., m-1,$$
 (7)

для почти всех $t \in [a, \infty)$, где Q > 0 и B > 0 — некоторые постоянные. Обозначим

$$z = \max_{1 \le i \le m-1} (s_i + m - i).$$
(8)

Рассмотрим сначала случай $z \ge 0$. Согласно теоремам 1 и 3, если

$$k \ge -\lambda(m-1) + z - 1,$$

то уравнение (2) не имеет быстро растущих решений. С другой стороны, если

то

$$k < -\lambda(m-1) + z - 1,$$
$$w(t) = t^{(z-m-k)/(\lambda-1)}$$

является быстро растущим решением (2), где q и b_i — непрерывные функции такие, что

$$c_1 t^k \le q(t) \le c_2 t^k \tag{9}$$

И

$$c_1 t^{s_i} \le b_i(t) \le c_2 t^{s_i}, \quad i = 1, 2, ..., m - 1,$$
 (10)

для всех $t \in [a, \infty)$ и некоторых постоянных $c_1 > 0$ и $c_2 > 0$.

Предположим теперь, что *z* < 0. Согласно теоремам 1 и 3, если

$$k \geq -\lambda(m-1) - 1,$$

то уравнение (2) не имеет быстро растущих решений. Чтобы убедиться в точности последнего неравенства, заметим, что в случае $k < -\lambda(m-1) - 1,$

$$w(t) = t^{(m+k)/(1-\lambda)},$$

получим быстро растущее решение (2), где q и b_i — непрерывные функции, удовлетворяющие условиям (9) и (10).

Пример 2. Рассмотрим уравнение

$$w^{(m)} + \sum_{i=1}^{m-1} b_i(t) w^{(i)} = q(t) w \ln^{\mu} (1 + |w|), \quad t > a > 0, (11)$$

где $\mu > m$ и при этом $q: [a, \infty) \to [0, \infty)$ и $b_i:$ $[a, \infty) \to \mathbb{R}$ — локально ограниченные измеримые функции такие, что выполнены (6) и (7).

Пусть $z \ge 0$, где *z* определено формулой (8). По теореме 1, если

$$k \geq z - m$$
,

то уравнение (11) не имеет быстро растущих решений. В свою очередь, если

$$k < z - m,$$

то найдутся непрерывные функции q и b_i , удовлетворяющие условиям (9) и (10), для которых (11) имеет быстро растущее решение. В самом деле, возьмём максимальное $i \in \{1, 2, ..., m-1\}$ такое, что

$$z = s_i + m - i.$$

Тогда требуемое решение определяется формулой

$$w(t)=e^{At^{\alpha}},$$

$$\alpha = \begin{cases} -\frac{k+m}{\mu-m}, & \frac{z}{m-i} < -\frac{k+m}{\mu-m}, \\ \frac{z-m-k}{\mu-i}, & \frac{z}{m-i} \ge -\frac{k+m}{\mu-m} \end{cases}$$

и *A* > 0 — достаточно большое вещественное число.

Пусть теперь z < 0. В соответствии с теоремой 1, если

$$k \geq -m$$
,

то уравнение (11) не имеет быстро растущих решений. В то же время в случае

k < -m,

полагая

$$w(t) = e^{At^{-(k+m)/(\mu-m)}},$$

где A > 0 — достаточно большое вещественное число, получим быстро растущее решение (11) для некоторых непрерывных функций q и b_i , удовлетворяющих условиям (9) и (10).

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК том 485 № 3 2019

где

где

u

Теорема 4. Предположим, что $m = 2, \lambda > 1,$ и пусть найдутся положительное решение дифференциального неравенства

$$\mathcal{R}'' + b(t)\mathcal{R}' \le 0 \tag{12}$$

и неотрицательные измеримые функции р и ψ такие, что

$$\rho(t) \le \inf_{(t/\sigma, t\sigma) \cap [a,\infty)} \mathcal{R}$$
(13)

и

$$\left(1+t \operatorname{ess\,sup}_{(t/\sigma,t\sigma)\cap[a,\infty)}\left(\frac{2\mathcal{R}'}{\mathcal{R}}+b\right)\right)\psi(t) \le \frac{q(t)}{\mathcal{R}(t)} \quad (14)$$

для почти всех $t \in [a, \infty)$, и при этом

$$\int_{a}^{\infty} t \rho^{\lambda}(t) \psi(t) \mu^{-\frac{1}{2}}(t) dt = \infty,$$

где

$$\mu(t) = 1 + t^2 \operatorname{ess\,sup}_{(t/\sigma, t\sigma) \cap [a,\infty)} \rho^{\lambda} \psi.$$

Тогда уравнение (2) не имеет решений таких, что |w| — положительная монотонно неубывающая функция в окрестности бесконечности.

Замечание 1. Если w — быстро растущее решение, то |w|, очевидно, является положительной монотонно возрастающей функцией в некоторой окрестности бесконечности. Таким образом, если справедливы условия теоремы 4, то уравнение (2) не имеет быстро растущих решений.

Теорема 5. Предположим, что $m \ge 3$, $\lambda > 1$, и пусть найдутся положительное решение дифференциального неравенства

$$\mathcal{R}'' + b(t) \left(\mathcal{R}' + \frac{1}{t} \mathcal{R} \right) \le 0 \tag{15}$$

и неотрицательные измеримые функции р и ψ такие, что выполнены (13) и (14) и при этом

$$\int_{a}^{\infty} t^{\lambda(m-2)+1} \rho^{\lambda}(t) \psi(t) \mu^{\frac{1}{\lambda(m-2)+2}-1}(t) dt = \infty,$$

где

$$\mu(t) = 1 + t^{\lambda(m-2)+2} \underset{(t/\sigma, t\sigma) \cap [a,\infty)}{\operatorname{ess\,sup}} \rho^{\lambda} \psi.$$

Тогда уравнение (2) не имеет быстро растущих решений.

Если существуют постоянные B > 0 и $\delta > 0$ такие, что

$$b(t) \le Bt^{-1-\delta} \tag{16}$$

для почти всех $t \ge a$, то, полагая

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК том 485 № 3 2019

$$\mathcal{R}(t) = \int_{a}^{t} e^{\tau^{-\varepsilon}} d\tau, \quad 0 < \varepsilon < \delta,$$

будем иметь решение как неравенства (12), так и неравенства (15) на промежутке $[a_*, \infty)$ для некоторого $a_* \in [a, \infty)$. Тем самым, заменяя в случае необходимости *a* на a_* , получим согласно теоремам 4 и 5 следующее

Следствие 1. Пусть $\lambda > 1$, выполнено (16) и при этом

$$\int_{a}^{\infty} t^{\lambda(m-1)} q(t) \mu^{\overline{\lambda(m-2)+2}^{-1}}(t) dt = \infty,$$

$$\mu(t) = 1 + t^{\lambda(m-1)+1} \operatorname{ess\,sup}_{(t/\sigma, t\sigma) \cap [a,\infty)} q$$

Тогда уравнение (2) *не имеет быстро растущих решений.*

Теорема 6. Предположим, что $m = 2, \lambda > 1$, и пусть найдутся положительное решение неравенства (12) и неотрицательные измеримые функции ρ и ψ такие, что выполнены (13) и (14), и при этом

$$\limsup_{t\to\infty}\frac{t^2\rho^{\lambda}(t)\psi(t)}{\int\limits_{a}^{t}\tau\rho^{\lambda}(\tau)\psi(\tau)d\tau}<\infty$$

$$\int_{a}^{\infty} t \rho^{\lambda}(t) \psi(t) dt = \infty.$$

Тогда уравнение (2) не имеет решений таких, что |w| — положительная монотонно не убывающая функция в окрестности бесконечности.

Теорема 7. Предположим, что $m \ge 3$, $\lambda > 1$, и пусть найдутся положительное решение неравенства (15) и неотрицательные измеримые функции р и ψ такие, что выполнены (13) и (14), и при этом

$$\limsup_{t \to \infty} \frac{t^{\lambda(m-2)+2} \rho^{\lambda}(t) \psi(t)}{\int\limits_{a}^{t} \tau^{\lambda(m-2)+1} \rho^{\lambda}(\tau) \psi(\tau) d\tau} < \infty$$

и

$$\int_{a}^{\infty} t^{\lambda(m-2)+1} \rho^{\lambda}(t) \psi(t) dt = \infty.$$

Тогда уравнение (2) *не имеет быстро растущих решений.*

Следствие 2. Пусть $\lambda > 1$, выполнено (16) и при этом

$$\limsup_{t\to\infty}\frac{t^{\lambda(m-1)+1}q(t)}{\int\limits_a^t\tau^{\lambda(m-1)}q(\tau)d\tau}<\infty$$

и

$$\int_{a}^{\infty} t^{\lambda(m-1)} q(t) dt = \infty.$$

Тогда уравнение (2) не имеет быстро растущих решений.

Замечание 2. В случае m = 2 выполнение условий любого из следствий 1 или 2 гарантирует также, что уравнение (2) не имеет решений, для

которых |w| — положительная монотонно неубывающая функция в окрестности бесконечности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Изобов Н.А.* // Мат. заметки. 1984. Т. 35. № 6. С. 829–839.
- 2. *Kiguradze I.T., Kvinikadze G.G.* // Ann. Mat. Pure and Appl. 1982. V. 130. P. 67–87.
- 3. *Кигурадзе И.Т.*, *Чантурия Т.А*. Асимптотические свойства решений неавтономных обыкновенных дифференциальных уравнений. М.: Наука, 1990.
- 4. *Коньков А.А.* // Изв. РАН. Сер. мат. 2001. Т. 65. № 2. С. 81–126.
- 5. *Коньков А.А.* // Тр. семинара имени И.Г. Петровского. 2007. Т. 26. С. 193–222.

ON RAPIDLY GROWING SOLUTIONS OF A CLASS OF ORDINARY DIFFERENTIAL EQUATIONS

A. A. Kon'kov

Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation

Presented by Academician of the RAS V.V. Kozlov November 20, 2018

Received November 30, 2018

For high-order ordinary differential equations containing terms with lower order derivatives, sufficient conditions for the absence of rapidly growing solutions are obtained.

Keywords: nonlinear ordinary differential equations, rapidly growing solutions, blow-up.

——— МАТЕМАТИКА =

УДК 517.956.223

УСРЕДНЕНИЕ КРАЕВОЙ ЗАДАЧИ ДЛЯ УРАВНЕНИЯ ПУАССОНА С БЫСТРО МЕНЯЮЩИМСЯ ТИПОМ НЕЛИНЕЙНЫХ КРАЕВЫХ УСЛОВИЙ: РАЗМЕРНОСТЬ ПРОСТРАНСТВА n ≥ 3, КРИТИЧЕСКИЙ СЛУЧАЙ

А. В. Подольский, Т. А. Шапошникова*

Представлено академиком РАН В.В. Козловым 12.10.2018 г.

Поступило 26.10.2018 г.

Изучена задача усреднения уравнения Пуассона в ограниченной области, на части границы которой заданы быстро меняющиеся краевые условия: ε -периодически повторяющиеся краевое условие Неймана и нелинейное краевое условие Робина, содержащее параметр, зависящий от $\varepsilon > 0$. Диаметр участков границы, на которых задано нелинейное краевое условие Робина, есть величина $a_{\varepsilon} \ll \varepsilon$, которая также является параметром задачи. Рассматривается критическое соотношение между этими параметрами.

Ключевые слова: усреднение, уравнение Пуассона, краевая задача, осциллирующее краевое условие.

DOI: https://doi.org/10.31857/S0869-56524853263-268

В настоящей работе изучено асимптотическое поведение при $\varepsilon \to 0$ решения u_{ε} краевой задачи для уравнения Пуассона с быстро меняющимся типом граничных условий, заданных на части границы области $\Omega \subset \mathbb{R}^n$, $n \ge 3$. Аналогичная задача для n = 2изучена в [1]. Предполагается, что на подмножествах диаметра $a_{\rm s} = C_0 \varepsilon^{\alpha}$, где C_0 — некоторая положительная константа, $\alpha > 1$, расположенных ε -периодически на границе $\Gamma_1 \equiv \partial \Omega \cap \{x_1 = 0\}$, задано нелинейное условие Робина вида $\partial_{\nu} u_{\varepsilon} + \varepsilon^{-\beta} \sigma(u_{\varepsilon}) = 0, \beta \in \mathbb{R}$, а на остальной части границы Γ_1 задано однородное условие Неймана. Таким образом, рассматриваемая задача содержит два параметра: α и β , различные соотношения между которыми приводят к различным асимптотическим поведениям решения. Здесь рассматривается случай, когда параметры принимают так называемое критическое значение: $\alpha = \beta =$ $=\frac{n-1}{n-2}$. При этих значениях параметров усреднённая задача содержит новое нелинейное краевое условие. В работе построена усреднённая модель и доказана слабая в $H^1(\Omega, \Gamma_2)$ сходимость решения u_{ε} исходной задачи к решению *u*₀ усреднённой задачи.

Усреднению краевых задач с быстро меняющимся типом граничных условий посвящено много статей, см., например, [2–5] и имеющуюся там библиографию. Мы также упоминаем работы, в которых аналогичная задача была изучена для перфорированных

им. М.В. Ломоносова

*E-mail: shaposh.tan@mail.ru

областей с нелинейным краевым условием типа Робина, заданным на границе полостей, см. [8–14].

Пусть Ω — ограниченная область в $\mathbb{R}^{n}_{+} \equiv \mathbb{R}^{n} \cap \{x_{1} > 0\}, n \geq 3$, с кусочно-гладкой границей $\partial \Omega$, состоящей из двух частей Γ_{1} и Γ_{2} , более того, $\Gamma_{1} = \partial \Omega \cap \{x \in \mathbb{R}^{n}: x_{1} = 0\} \neq \phi$. Пусть γ_{0} — область с гладкой границей на плоскости $x_{1} = 0$, такая что $\overline{\gamma}_{0} \subset \left\{x \in \mathbb{R}^{n}: x_{1} = 0, |x_{j}| < \frac{1}{2}, 2 \leq j \leq n\right\}$. Определим множество $\delta B = \{x: \delta^{-1}x \in B\}, \delta > 0$.

Пусть

$$\tilde{\gamma}_{\varepsilon} = \bigcup_{z \in \mathbb{Z}'} (a_{\varepsilon} \gamma_0 + \varepsilon z) = \bigcup_{z \in \mathbb{Z}'} \gamma_{\varepsilon}^j, \tag{1}$$

где \mathbb{Z}' — множество векторов вида $z = (0, z_2, ..., z_n)$ с целыми координатами z_i , i = 2, 3, ..., n, $a_{\varepsilon} = C_0 \varepsilon^{\alpha}$, $\alpha = \frac{n-1}{n-2}$, $C_0 > 0$.

Определим множество γ_{ε} как объединение таких множеств $\gamma_{\varepsilon}^{j} \subset \tilde{\gamma}_{\varepsilon}$, что $\overline{\gamma}_{\varepsilon}^{j} \subset \Gamma_{1}$ и $\rho(\partial \Gamma_{1}, \overline{\gamma}_{\varepsilon}^{j}) \geq 2\varepsilon$, т.е.

$$\gamma_{\varepsilon} = \bigcup_{j \in \Upsilon_{\varepsilon}} \gamma_{\varepsilon}^{j},$$

где $\Upsilon_{\varepsilon} = \{j \in \mathbb{Z}', \rho(\partial \Gamma_1, \overline{\gamma}_{\varepsilon}^j) \ge 2\varepsilon\}$. Заметим, что $|\Upsilon_{\varepsilon}| \cong$ $\cong d\varepsilon^{1-n}$, где d = const > 0.

Рассматривается краевая задача

$$-\Delta u_{\varepsilon} = f(x), \quad x \in \Omega,$$

$$\partial_{x_{1}} u_{\varepsilon} = \varepsilon^{-\beta} \sigma(u_{\varepsilon}), \quad x \in \gamma_{\varepsilon},$$

$$\partial_{x_{1}} u_{\varepsilon} = 0, \quad x \in \Gamma_{1} \setminus \overline{\gamma}_{\varepsilon},$$

$$u_{\varepsilon} = 0, \quad x \in \Gamma_{2},$$

(2)

Московский государственный университет



Рис. 1. Область Ω , множество γ_{e} .

где $f \in L^2(\Omega)$. Предполагается, что функция σ : $\mathbb{R} \to \mathbb{R}$ — непрерывно дифференцируема и удовлетворяет условиям: $\sigma(0) = 0$ и существуют положительные постоянные k_1, k_2 , такие что

$$k_1 \le \sigma'(u) \le k_2 \quad \forall u \in \mathbb{R}.$$
(3)

Следовательно, имеем

$$k_1 u^2 \leq u \sigma(u) \leq k_2 u^2 \quad \forall u \in \mathbb{R}.$$

Под обобщённым решением задачи (2) будем понимать функцию $u_{\varepsilon} \in H^{1}(\Omega, \Gamma_{2})$, удовлетворяющую интегральному тождеству

$$\int_{\Omega} \nabla u_{\varepsilon} \nabla \varphi dx + \varepsilon^{-\beta} \int_{\gamma_{\varepsilon}} \sigma(u_{\varepsilon}) \varphi dx' = \int_{\Omega} f \varphi dx, \qquad (4)$$

где φ — произвольная функция из $H^1(\Omega, \Gamma_2)$, $x' = (0, x_2, ..., x_n)$. Через $H^1(\Omega, \Gamma_2)$ обозначено замыкание в $H^1(\Omega)$ бесконечно дифференцируемых функций в $\overline{\Omega}$, обращающихся в нуль в окрестности границы Γ_2 .

Известно, что задача (2) имеет единственное обобщённое решение $u_{\varepsilon} \in H^1(\Omega, \Gamma_2)$.

Полагая в интегральном тождестве (4) в качестве пробной функцию $\varphi = u_{\varepsilon}$ и используя неравенства (3), получим оценки

$$\|\nabla u_{\varepsilon}\|_{L_{2}(\Omega)} \le K, \quad \varepsilon^{-\beta} \|u_{\varepsilon}\|_{L_{2}(\gamma_{\varepsilon})}^{2} \le K, \tag{5}$$

здесь и далее предполагается, что константа K не зависит от ε .

Из полученных оценок следует, что существует подпоследовательность (сохраним за ней обозначение исходной), такая что при $\varepsilon \rightarrow 0$ имеем

$$u_{\varepsilon} \to u_0$$
 слабо в $H^1(\Omega, \Gamma_2),$
 $u_{\varepsilon} \to u_0$ сильно в $L_2(\Omega).$ (6)

В силу монотонности функции $\sigma(u)$ имеем, что u_{ε} удовлетворяет интегральному неравенству для произвольной функции $\phi \in H^{1}(\Omega, \Gamma_{2})$:

$$\int_{\Omega} \nabla \varphi \nabla (\varphi - u_{\varepsilon}) dx + \varepsilon^{-\beta} \int_{\gamma_{\varepsilon}} \sigma(\varphi) (\varphi - u_{\varepsilon}) dx' \ge$$

$$\geq \int_{\Omega} f(\varphi - u_{\varepsilon}) dx.$$
(7)

Через $T_r(x)$ обозначим шар в \mathbb{R}^n радиуса r с центром в точке x. Пусть $P_{\varepsilon}^j = \varepsilon j, j \in \mathbb{Z}'$, тогда определим $T_{\varepsilon/4}^j = T_{\varepsilon/4}(P_{\varepsilon}^j)$. Для произвольного множества $A \subset \mathbb{C} \mathbb{R}^n$ положим $A^+ = \{x \in A \mid x_1 > 0\}, A^- = \{x \in A \mid x_1 < 0\}$ и $A^0 = \{x \in A \mid x_1 = 0\}$.

Пусть $w_{\varepsilon}^{j}(u, x) \in H^{1}((T_{\varepsilon/4}^{j})^{+}, (\partial T_{\varepsilon/4}^{j})^{+}), j \in \Upsilon_{\varepsilon}$ — обобщённое решение краевой задачи

$$\Delta w_{\varepsilon}^{j} = 0, \quad x \in (T_{\varepsilon/4}^{j})^{+},$$

$$\partial_{x_{1}} w_{\varepsilon}^{j} + \varepsilon^{-\beta} \sigma (u - w_{\varepsilon}^{j}) = 0, \quad x \in \gamma_{\varepsilon}^{j},$$

$$\partial_{x_{1}} w_{\varepsilon}^{j} = 0, \quad x \in (T_{\varepsilon/4}^{j})^{0} \setminus \overline{\gamma}_{\varepsilon}^{j},$$

$$w_{\varepsilon}^{j} = 0, \quad x \in (\partial T_{\varepsilon/4}^{j})^{+},$$
(8)

где $u \in \mathbb{R}$ — параметр.

Определим функцию

$$W_{\varepsilon}(u, x) = \begin{cases} w_{\varepsilon}^{j}(u, x), & x \in (T_{\varepsilon/4}^{j})^{+}, j \in \Upsilon_{\varepsilon}, \\ 0, & x \in \mathbb{R}^{n}_{+} \setminus \bigcup_{j \in \Upsilon_{\varepsilon}} \overline{(T_{\varepsilon/4}^{j})^{+}}. \end{cases}$$
(9)

Лемма 1. Для W_{ε} , определённой в (9), справедливы оценки

$$\begin{aligned} \|\nabla W_{\varepsilon}\|_{L_{2}(\Omega)}^{2} + \varepsilon^{-\beta} \|W_{\varepsilon}\|_{L_{2}(\gamma_{\varepsilon})}^{2} &\leq Ku^{2}, \\ \|W_{\varepsilon}\|_{L_{2}(\Omega)}^{2} &\leq K\varepsilon^{2}u^{2}. \end{aligned}$$
(10)

Следовательно, при $\epsilon \to 0$ по некоторой подпоследовательности имеем

$$W_{\varepsilon} \to 0$$
 слабо в $H^{1}(\Omega, \Gamma_{2}),$
 $W_{\varepsilon} \to$ слабо в $L_{2}(\Omega).$ (11)

Пусть $\hat{w}(u, y)$ — решение задачи

$$\begin{split} \Delta \hat{\omega} &= 0, \quad y \in \mathbb{R}^{n}_{+}, \\ \partial_{y_{1}} \hat{w} + C_{0} \sigma(u - \hat{w}) &= 0, \quad y \in \gamma_{0}, \\ \partial_{y_{1}} \hat{w} &= 0, \quad y_{1} = 0, \quad y \notin \overline{\gamma}_{0}, \\ \hat{w} \to 0 \quad \text{при} |y| \to \infty, \end{split}$$
(12)

где $u \in \mathbb{R}$ — параметр.

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК том 485 № 3 2019

Обозначим через C — пространство функций $\varphi \in C^{\infty}(\overline{\mathbb{R}^n_+})$, для которых существует R > 0, такое что $\varphi \equiv 0$ вне $(T_R)^+$, где T_R — шар радиуса R с центром в начале координат.

Для функций из данного пространства справедливо неравенство типа Гальярдо—Ниренберга—Соболева.

Лемма 2. Пусть $\phi \in C$, тогда

$$\|\phi\|_{L_{2^{*}}(\mathbb{R}^{n}_{+})} \leq K \|\nabla\phi\|_{L_{2}(\mathbb{R}^{n}_{+})},$$
(13)

где $2^* = \frac{2n}{n-2}$, *K* — положительная константа, зависящая только от *n*.

Введём на пространстве С норму

$$\|\boldsymbol{v}\|_{\mathcal{C}} \equiv \|\nabla \boldsymbol{v}\|_{L^{2}(\mathbb{R}^{n})}.$$
(14)

Обозначим через \mathcal{V} пополнение пространства \mathcal{C} по данной норме. Получим гильбертово пространство \mathcal{V} .

Будем говорить, что функция $\hat{w} \in \mathcal{V}$ является обобщённым решением задачи (12), если она удовлетворяет интегральному тождеству

$$-\int_{\mathbb{R}^{n}_{+}} \nabla \hat{w} \nabla \varphi dy + C_{0} \int_{\gamma_{0}} \sigma(u - \hat{w}) \varphi dy' = 0 \qquad (15)$$

для произвольной функции $\phi \in \mathcal{V}$.

Имеет место

Теорема 1. Существует единственное обобщённое решение $\hat{w} \in \mathcal{V}$ задачи (12), и для него имеет место оценка

$$|\hat{w}(u, y)| \le \frac{K|u|}{|y|^{n-2}} \quad \forall y \in \overline{\mathbb{R}^n_+}, \tag{16}$$

где константа К не зависит от и.

Доказательство. Рассмотрим оператор *A*: $\mathcal{V} \to \mathcal{V}'$, задаваемый соотношением

$$\langle A(v), w \rangle = \int_{\mathbb{R}^n_+} \nabla v \nabla w dy - C_0 \int_{\gamma_0} \sigma(u-v) w dy', \quad (17)$$

где $v, w \in \mathcal{V}$. Легко показать, что данный оператор является ограниченным, монотонным и коэрцитивным.

Следовательно, оператор *А* удовлетворяет условиям теоремы 2.1 в [15]. Отсюда заключаем, что существует решение задачи (12). Докажем единственность решения. Пусть \hat{w}_1 и \hat{w}_2 — два обобщённых решения задачи (12). Рассмотрим разность интегральных тождеств для функций \hat{w}_1 и \hat{w}_2 :

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК том 485 № 3 2019

$$\int_{\mathbb{R}^n_+} \nabla(\hat{w}_1 - \hat{w}_2) \nabla \varphi dy + C_0 \int_{\gamma_0} (\sigma(u - \hat{w}_2) - \sigma(u - \hat{w}_1)) \varphi dy' = 0,$$

где $\phi \in \mathcal{V}$.

+

Возьмём в качестве пробной функции $\phi = \hat{w}_1 - \hat{w}_2$. Получим

$$\mathcal{I} = \int_{\mathbb{R}^{n}_{+}} |\nabla(\hat{w}_{1} - \hat{w}_{2})|^{2} dy + C_{0} \int_{\gamma_{0}} (\sigma(u - \hat{w}_{2}) - \sigma(u - \hat{w}_{1}))(\hat{w}_{1} - \hat{w}_{2}) dy' = 0.$$
(18)

Воспользовавшись свойствами функции σ, выводим

$$0 \le \|\hat{w}_1 - \hat{w}_2\|_{\mathcal{V}}^2 + C_0 k_1 \|\hat{w}_1 - \hat{w}_2\|_{L_2(\gamma_0)}^2 \le \mathcal{I} = 0.$$
(19)

Откуда заключаем, что $\hat{w}_1 = \hat{w}_2$.

Лемма 3. Функция $\hat{w}(u, y)$ является непрерывной по Липшицу и монотонной по параметру, и, более того, имеет место оценка

$$\hat{w}(u_1, y) - \hat{w}(u_2, y) \le |u_1 - u_2|, \quad u_1, u_2 \in \mathbb{R}, \quad (20)$$

 $\mathfrak{s} \mathbb{R}^n_+ \mathfrak{u} \mathfrak{n}.\mathfrak{s}.\mathfrak{s} \gamma_0.$

Определим функцию

$$H(u) = -\int_{\gamma_0} \partial_{y_1} \hat{w}(u, 0, y') dy' =$$

= $C_0 \int_{\gamma_0} \sigma(u - \hat{w}(u, 0, y')) dy', \quad u \in \mathbb{R}.$ (21)

Лемма 4. Функция H(u), определённая в (21), является непрерывной по Липшицу и монотонной.

Далее приводятся леммы, устанавливающие связь между вспомогательными функциями $w_{\varepsilon}^{j}(u, x)$ и $\hat{w}(u, y)$.

Лемма 5. Для всех $u \in \mathbb{R}$ и п.в. $x \in (T_{\varepsilon/4}^j)^+$ имеем

$$|w_{\varepsilon}^{j}(u, x)| \leq \left| \hat{w} \left(u, \frac{x - P_{\varepsilon}^{j}}{a_{\varepsilon}} \right) \right|.$$
(22)

Лемма 6. Для функций $w_{\varepsilon}^{j}(u, x) u \hat{w}(u, y)$ имеют место оценки

$$\begin{aligned} \|\nabla(v_{\varepsilon}^{j}(x))\|_{L_{2}((T_{\varepsilon/4}^{j})^{+})}^{2} + k_{1}\varepsilon^{-\beta}\|v_{\varepsilon}^{j}(x)\|_{L_{2}(\gamma_{\varepsilon}^{j})}^{2} \leq K\varepsilon^{n}, \ (23)\\ \|v_{\varepsilon}^{j}(x)\|_{L_{2}((T_{\varepsilon/4}^{j})^{+})}^{2} \leq K\varepsilon^{n+2}, \end{aligned}$$

где $v_{\varepsilon}^{j}(x) = w_{\varepsilon}^{j}(u, x) - \hat{w}\left(u, \frac{x - P_{\varepsilon}^{j}}{a_{\varepsilon}}\right).$

Лемма 7. Пусть H(u) - функция, определённая $в (21), <math>\varphi$ – произвольная функция из $C^{\infty}(\overline{\Omega})$. Тогда для произвольной последовательности $h_{\varepsilon} \in H^1(\Omega, \Gamma_2)$ такой, что $h_{\varepsilon} \rightarrow h$ слабо в $H^1(\Omega, \Gamma_2)$ при $\varepsilon \rightarrow 0$, имеем

$$\left| \sum_{j \in \Upsilon_{\varepsilon}} \int_{(\partial T_{\varepsilon/4}^{j})^{+}} \partial_{\nu} \hat{w} \left(\varphi(\tilde{P}_{\varepsilon}^{j}), \frac{x - P_{\varepsilon}^{j}}{a_{\varepsilon}} \right) h_{\varepsilon}(x) ds + C_{0}^{n-2} \int_{\Gamma_{1}} H(\varphi(x')) h dx' \right| \to 0$$
(25)

при $\varepsilon \to 0$, где v — вектор внешней единичной нормали $\kappa (\partial T^{j}_{\varepsilon/4})^{+}$, направленный по радиусу шара $T^{j}_{\varepsilon/4}$.

В следующей теореме даётся описание предельной функции *u*₀, полученной в (6).

Теорема 2. Пусть $n \ge 3$, $\alpha = \beta = \frac{n-1}{n-2} u u_{\varepsilon}$ — обобщённое решение задачи (2). Тогда функция u_0 , определённая в (6), является обобщённым решением следующей задачи:

$$\begin{aligned} -\Delta u_0 &= f, \ x \in \Omega, \\ \partial_{x_1} u_0 - C_0^{n-2} H(u_0) &= 0, \ x \in \Gamma_1, \\ u_0 &= 0, \ x \in \Gamma_2, \end{aligned}$$
(26)

где *H*(*u*) — функция, определённая в (21).

Доказательство. Положим $\varphi(x) - \tilde{w}_{\varepsilon}(\varphi)$ в качестве пробной функции в интегральном тождестве (7), где $\tilde{w}_{\varepsilon}(\varphi) = W_{\varepsilon}(\varphi(P_{\varepsilon}^{j}), x)$, если $x \in (T_{\varepsilon/4}^{j})^{+}$ для $j \in \Upsilon_{\varepsilon}$ и $\tilde{w}_{\varepsilon}(\varphi) = 0$, если $x \in \Omega \setminus \bigcup_{j \in \Upsilon_{\varepsilon}} (\overline{T_{\varepsilon/4}^{j}})^{+}$. Из оценок (10) следует, что для произвольной функции $\varphi \in C_{0}^{\infty}(\Omega)$ имеем $\tilde{w}_{\varepsilon}(\varphi) \rightarrow 0$ в $H^{1}(\Omega)$ при $\varepsilon \rightarrow 0$. Таким образом, получим

$$\int_{\Omega} \nabla(\varphi - \tilde{w}_{\varepsilon}(\varphi)) \nabla(\varphi - \tilde{w}_{\varepsilon}(\varphi) - u_{\varepsilon}) dx + \\
+ \varepsilon^{-\beta} \sum_{j \in \Upsilon_{\varepsilon}} \int_{\gamma_{\varepsilon}^{j}} \sigma(\varphi - w_{\varepsilon}^{j}(\varphi(P_{\varepsilon}^{j}), x)) \times \\
\times (\varphi - w_{\varepsilon}^{j}(\varphi(P_{\varepsilon}^{j}), x) - u_{\varepsilon}) dx' \geq \\
\geq \int_{\Omega} f(\varphi - \tilde{w}_{\varepsilon}(\varphi) - u_{\varepsilon}) dx.$$
(27)

Преобразуем данное неравенство к виду

$$\begin{split} &\int_{\Omega} \nabla \phi \nabla (\phi - \tilde{w}_{\varepsilon}(\phi) - u_{\varepsilon}) dx - \\ &- \sum_{j \in \Upsilon_{\varepsilon}} \int_{(\partial T_{\varepsilon/4}^j)^+} \partial_{\nu} w_{\varepsilon}^j (\phi(P_{\varepsilon}^j), x) (\phi - u_{\varepsilon}) ds - \\ &- \varepsilon^{-\beta} \sum_{j \in \Upsilon_{\varepsilon}} \int_{\gamma_{\varepsilon}^j} \sigma(\phi(P_{\varepsilon}^j) - w_{\varepsilon}^j (\phi(P_{\varepsilon}^j), x)) \times \\ &\times (\phi - w_{\varepsilon}^j (\phi(P_{\varepsilon}^j), x) - u_{\varepsilon}) dx' + \\ &+ \varepsilon^{-\beta} \sum_{j \in \Upsilon_{\varepsilon}} \int_{\gamma_{\varepsilon}^j} \sigma(\phi(x) - w_{\varepsilon}^j (\phi(P_{\varepsilon}^j), x)) \times \end{split}$$

$$\times (\varphi - w_{\varepsilon}^{j}(\varphi(P_{\varepsilon}^{j}), x) - u_{\varepsilon})dx' \geq \geq \int_{\Omega} f(\varphi - \tilde{w}_{\varepsilon}(\varphi) - u_{\varepsilon})dx.$$
(28)

Используя свойства функций о и о, для $x \in \gamma_{\varepsilon}^{j}$ имеем $|\sigma(\varphi(x) - w_{\varepsilon}^{j}(\varphi(P_{\varepsilon}^{j}), x)) - \sigma(\varphi(P_{\varepsilon}^{j}) - w_{\varepsilon}^{j}(\varphi(P_{\varepsilon}^{j}), x))| \leq \leq K_{1}|\varphi(x) - \varphi(P_{\varepsilon}^{j})| \leq K_{2}|x - P_{\varepsilon}^{j}| = K_{2}a_{\varepsilon}.$ Из данной оценки и из (5) следует, что

$$\left| \varepsilon^{-\beta} \sum_{j \in \Upsilon_{\varepsilon}} \int_{\gamma_{\varepsilon}^{j}} (\sigma(\varphi(x) - w_{\varepsilon}^{j}(\varphi(P_{\varepsilon}^{j}), x)) - \sigma(\varphi(P_{\varepsilon}^{j}) - w_{\varepsilon}^{j}(\varphi(P_{\varepsilon}^{j}), x))) u_{\varepsilon} dx' \right| \leq \\ \leq K_{2} \varepsilon^{-\beta} a_{\varepsilon} \|u_{\varepsilon}\|_{L_{2}(\gamma_{\varepsilon})}^{2} \leq K a_{\varepsilon}.$$

Проводя аналогичные рассуждения, заключаем, что в силу оценки (10) имеем

$$\begin{aligned} \left| \varepsilon^{-\beta} \sum_{j \in \Gamma_{\varepsilon} \gamma_{\varepsilon}^{j}} \int (\sigma(\varphi(x) - w_{\varepsilon}^{j}(\varphi(P_{\varepsilon}^{j}), x)) - \sigma(\varphi(P_{\varepsilon}^{j}) - w_{\varepsilon}^{j}(\varphi(P_{\varepsilon}^{j}), x))) w_{\varepsilon}^{j} dx' \right| &\leq \\ &\leq K_{2} \varepsilon^{-\beta} a_{\varepsilon} \|W_{\varepsilon}\|_{L_{2}(\gamma_{\varepsilon})}^{2} \leq K a_{\varepsilon}. \end{aligned}$$

Также имеет место оценка

$$\begin{split} \left| \varepsilon^{-\beta} \sum_{j \in \Upsilon_{\varepsilon}} \int_{\gamma_{\varepsilon}^{j}} (\sigma(\varphi(x) - w_{\varepsilon}^{j}(\varphi(P_{\varepsilon}^{j}), x)) - \\ - \sigma(\varphi(P_{\varepsilon}^{j}) - w_{\varepsilon}^{j}(\varphi(P_{\varepsilon}^{j}), x)))\varphi dx' \right| \leq \\ K_{2}a_{\varepsilon}\varepsilon^{-\beta} \max_{\Omega} |\varphi| \sum_{j \in \Upsilon_{\varepsilon}} |\gamma_{\varepsilon}^{j}| \leq Ka_{\varepsilon}\varepsilon^{-\beta}\varepsilon^{1-n}a_{\varepsilon}^{n-1} = Ka_{\varepsilon}. \end{split}$$

Следовательно, неравенство (28) преобразуется к виду

$$\int_{\Omega} \nabla \varphi \nabla (\varphi - \tilde{w}_{\varepsilon}(\varphi) - u_{\varepsilon}) dx - \sum_{j \in \Upsilon_{\varepsilon}(\partial T^{j}_{\varepsilon/4})^{+}} \partial_{\nu} w^{j}_{\varepsilon}(\varphi(P^{j}_{\varepsilon}), x)(\varphi - u_{\varepsilon}) ds + Z_{\varepsilon} \geq \sum_{\Omega} f(\varphi - \tilde{w}_{\varepsilon}(\varphi) - u_{\varepsilon}) dx, \qquad (29)$$

где $Z_{\varepsilon} \to 0$ при $\varepsilon \to 0$. Из оценок (10) слел

 \leq

Из оценок (10) следует

$$\lim_{\varepsilon \to 0} \int_{\Omega} \nabla \varphi \nabla (\varphi - \tilde{w}_{\varepsilon}(\varphi) - u_{\varepsilon}) dx = \int_{\Omega} \nabla \varphi \nabla (\varphi - u_{0}) dx, \quad (30)$$
$$\lim_{\varepsilon \to 0} \int_{\Omega} f(\varphi(x) - \tilde{w}_{\varepsilon}(\varphi) - u_{\varepsilon}) dx = \int_{\Omega} f(\varphi - u_{0}) dx. \quad (31)$$

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК том 485 № 3 2019

Найдём предел оставшегося слагаемого в левой части неравенства (29). Рассмотрим $v_{\varepsilon}^{j} = \left(\hat{w}(\varphi(P_{\varepsilon}^{j}), \frac{x - P_{\varepsilon}^{j}}{a_{\varepsilon}}\right) - w_{\varepsilon}^{j}(\varphi(P_{\varepsilon}^{j}), x)$. Используя формулу Грина и лемму 6, приходим к неравенству

$$\begin{aligned} \left| \sum_{j \in \Upsilon_{\varepsilon}} \int_{(\partial T_{\varepsilon/4}^{j})^{+}} \partial_{v} v_{\varepsilon}^{j} (\varphi - u_{\varepsilon}) ds \right| &= \\ &= \left| \sum_{j \in \Upsilon_{\varepsilon}} \left(\int_{T_{\varepsilon/4}^{j,+}} \nabla v_{\varepsilon}^{j} \nabla (\varphi - u_{\varepsilon}) dx - \int_{\gamma_{\varepsilon}^{j}} \partial_{v} v_{\varepsilon}^{j} (\varphi - u_{\varepsilon}) dx' \right) \right| \leq \\ &\leq \left| \sum_{j \in \Upsilon_{\varepsilon}} \int_{T_{\varepsilon}^{j,+}} \nabla v_{\varepsilon}^{j} \nabla (\varphi - u_{\varepsilon}) dx \right| + \\ &+ \varepsilon^{-\beta} \left| \sum_{j \in \Upsilon_{\varepsilon}} \int_{\gamma_{\varepsilon}^{j}} (\sigma(\varphi(P_{\varepsilon}^{j}) - w_{\varepsilon}^{j}) - \sigma(\varphi(P_{\varepsilon}^{j}) - \hat{w}))(\varphi - u_{\varepsilon}) dx' \right| \end{aligned}$$

Оценим выражения, стоящие в правой части последнего неравенства. Легко видеть, что

$$\begin{aligned} \left| \sum_{j \in \Upsilon_{\varepsilon}} \int_{\mathbb{F}_{\varepsilon}^{j,\varepsilon}} \nabla v_{\varepsilon}^{j} \nabla (\varphi - u_{\varepsilon}) dx \right| \leq \\ \leq \sum_{j \in \Upsilon_{\varepsilon}} \left\| \nabla v_{\varepsilon}^{j} \right\|_{L_{2}(T_{\varepsilon/4}^{j,+})} \left\| \nabla (\varphi - u_{\varepsilon}) \right\|_{L_{2}(T_{\varepsilon/4}^{j,+})} \leq \\ \leq \varepsilon^{1/2} \sum_{j \in \Upsilon_{\varepsilon}} \left\| \nabla (\varphi - u_{\varepsilon}) \right\|_{L_{2}(T_{\varepsilon/4}^{j,+})}^{2} + \\ + \sum_{j \in \Upsilon_{\varepsilon}} \varepsilon^{-1/2} \left\| \nabla v_{\varepsilon}^{j} \right\|_{L_{2}(T_{\varepsilon/4}^{j,+})}^{2} \leq \\ \leq K_{1}(\varepsilon^{1/2} + \varepsilon^{-1/2} \varepsilon^{n} \varepsilon^{1-n}) = K \sqrt{\varepsilon}. \end{aligned}$$
(32)

Далее оценим второе выражение. Из леммы 6 и оценок (5) выводим

$$\varepsilon^{-\beta} \left| \sum_{j \in \Upsilon_{\varepsilon}} \int_{\gamma_{\varepsilon}^{j}} (\sigma(\varphi(P_{\varepsilon}^{j}) - w_{\varepsilon}^{j}) - \sigma(\varphi(P_{\varepsilon}^{j}) - \hat{w})) \times (\varphi - u_{\varepsilon}) ds \right| \le K_{1} \varepsilon^{-\beta} \sum_{j \in \Upsilon_{\varepsilon}} \int_{\gamma_{\varepsilon}^{j}} |v_{\varepsilon}^{j}| |\varphi - u_{\varepsilon}| ds \le K_{1} \varepsilon^{-1/2} \varepsilon^{-\beta} \sum_{j \in \Upsilon_{\varepsilon}} ||v_{\varepsilon}^{j}||_{L_{2}(\gamma_{\varepsilon}^{j})}^{2} + K_{1} \varepsilon^{1/2} \varepsilon^{-\beta} (||\varphi||_{L_{2}(\gamma_{\varepsilon})}^{2} + ||u_{\varepsilon} E||_{L_{2}(\gamma_{\varepsilon})}^{2}) \le K_{1} \varepsilon^{-1/2} \varepsilon^{n} \varepsilon^{1-n} + K_{1} \varepsilon^{1/2} \le K \sqrt{\varepsilon}.$$
(33)

Объединяя полученные оценки, получим

$$\left|\sum_{j\in\Upsilon_{\varepsilon}}\int_{(\partial T_{\varepsilon/4}^{j})^{+}} \left(\partial_{\nu}\hat{w}(\varphi(P_{\varepsilon}^{j}), \frac{x-P_{\varepsilon}^{j}}{a_{\varepsilon}}\right) - \partial_{\nu}w_{\varepsilon/4}^{j}(\varphi(P_{\varepsilon}^{j}), x))u_{\varepsilon}\varphi ds\right| \leq K\sqrt{\varepsilon}.$$
 (34)

Из данного неравенства и леммы 7 следует, что

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК том 485 № 3 2019

$$-\lim_{\varepsilon \to 0} \sum_{j \in \Upsilon_{\varepsilon}} \int_{(\partial T_{\varepsilon/4}^{j})^{+}} \partial_{v} w_{\varepsilon}^{j}(\varphi(P_{\varepsilon}^{j}), x)(\varphi - u_{\varepsilon}) ds =$$

$$= -\lim_{\varepsilon \to 0} \sum_{j \in \Upsilon_{\varepsilon}} \int_{(\partial T_{\varepsilon/4}^{j})^{+}} \partial_{v} \hat{w}_{\varepsilon} \left(\varphi(P_{\varepsilon}^{j}), \frac{x - P_{\varepsilon}^{j}}{a_{\varepsilon}}\right) (\varphi - u_{\varepsilon}) ds =$$

$$= C_{0}^{n-2} \int_{\Gamma_{1}} H(\varphi)(\varphi - u_{0}) dx'. \tag{35}$$

Объединяя исследованные предельные переходы и используя тот факт, что $Z_{\varepsilon} \to 0$ при $\varepsilon \to 0$, получим, что u_0 удовлетворяет вариационному неравенству

$$\int_{\Omega} \nabla \varphi \nabla (\varphi - u_0) dx + C_0^{n-2} \int_{\Gamma_1} H(\varphi) (\varphi - u_0) dx' \ge$$
$$\geq \int_{\Omega} f(\varphi - u_0) dx$$
(36)

для произвольной функции ϕ из $H^{1}(\Omega, \Gamma_{2})$.

Положим $\varphi = u_0 \pm \lambda \psi$, $\lambda > 0$, $\psi \in H^1(\Omega, \Gamma_2)$ в (36) и перейдём к пределу при $\lambda \rightarrow 0$. Тогда получим

$$\int_{\Omega} \nabla u_0 \nabla \psi dx + C_0^{n-2} \int_{\Gamma_1} H(u_0) \psi dx = \int_{\Omega} f \psi dx, \quad (37)$$

где ψ — произвольная функция из $H^1(\Omega, \Gamma_2)$. Что завершает доказательство теоремы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Диаз Ж.И., Гомез-Кастро Д., Подольский А.В., Шапошникова Т.А. // ДАН. 2018. Т. 480. № 6. С. 644– 649.
- Zubova M.N., Shaposhnikova T.A. // Math. Notes. 2007. V. 82. Iss. 4. P. 481–491.
- Damlamian A., Li Ta-Tsien // J. Math. Pures Appl. (9). 1987. V. 66. № 4. P. 351–361.
- 4. *Chechkin G.A.* // Sb. Math. 1994. V. 79. № 1. P. 191–222.
- 5. *Borisov D.I.* // Asymptot. Anal. 2003. V. 35. № 1. P. 1–26.
- Oleinik O.A., Shaposhnikova T.A. // Rend. Mat. Acc. Lincei. Ser. 9. 1995. V. 6. P. 133–142.
- Oleinik O.A., Shaposhnikova T.A. // Rend. Mat. Acc. Lincei. Ser. 9. 1996. V. 7. P. 129–146.
- Kaizu S. // J. Fac. Sci. Univ. Tokyo Sect. IA Math. 1989. V. 36. P. 43–86.
- 9. Jager W., Neuss-Radu M., Shaposhnikova T.A. // Nonlin. Anal.: Real World Appl. 2014. V. 15. P. 367–380.
- Gomez D., Lobo M., Perez E., Podol'skii A.V., Shaposhnikova T.A. // ESAIM Control Optim. Calc. Var. 2017. DOI: 10.1051/cocv/2017026.
- Диаз Ж.И., Гомез-Кастро Д., Подольский А.В., Шапошникова Т.А. // ДАН. 2016. Т. 469. № 2. С. 148– 153.

- Diaz J.I., Gomez-Castro D., Podol'skii A.V., Shaposhnikova T.A. // Adv. Nonlin. Anal. 2017. DOI: 10.1515/ anona-2017-0140.
- 13. *Перес Е., Зубова М.Н., Шапошникова Т.А. //* ДАН. 2014. Т. 457. № 5. С. 520–525.
- Diaz J. I., Gomez-Castro D., Shaposhnikova T.A., Zubova M.N. // Electronic J. of Different. Equat. 2017. V. 2017. № 178. P. 1–25.
- 15. Лионс Ж.-Л. Некоторые методы решения нелинейных краевых задач. М.: Мир, 1972. 587 с.

HOMOGENIZATION OF THE BOUNDARY VALUE PROBLEM FOR THE POISSON EQUATION WITH RAPIDLY OSCILLATING NONLINEAR BOUNDARY CONDITIONS: SPACE DIMENSION $n \ge 3$, CRITICAL CASE

A. V. Podolskiy, T. A. Shaposhnikova

Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation

Presented by Academician of the RAS V.V. Kozlov October 12, 2018

Received October 26, 2018

The homogenization of the Poisson equation in a bounded domain with rapidly oscillating boundary conditions specied on a part of the domain boundary is studied. A Neumann boundary condition alternates with an ε -periodically distributed nonlinear Robin condition involving the coefficient $\varepsilon^{-\beta}$, where $\beta \in \mathbb{R}$. The diameter of the boundary portions with a nonlinear Robin condition is of order $O(\varepsilon^{\alpha})$, $\alpha > 1$. A critical relation between the parameters α and β is considered.

Keywords: homogenization, Poisson's equation, boundary value problem, oscillating boundary condition.

——— МАТЕМАТИКА =

УДК 519

О ЧИСЛАХ НЕЗАВИСИМОСТИ НЕКОТОРЫХ ДИСТАНЦИОННЫХ ГРАФОВ С ВЕРШИНАМИ В $\{-1, 0, 1\}^n$ А. М. Райгородский^{1,2,3,4,*}, Е. Д. Шишунов²

Представлено академиком РАН В.В. Козловым 02.11.2018 г.

Поступило 14.11.2018 г.

Получены новые оценки чисел независимости дистанционных графов с вершинами в {-1, 0, 1}.

Ключевые слова: число независимости, дистанционный граф.

DOI: https://doi.org/10.31857/S0869-56524853269-271

Одной из классических проблем на стыке экстремальной комбинаторики и теории кодирования является задача отыскания максимальных мощностей совокупностей векторов с заданными ограничениями на величины попарных скалярных произведений (хэмминговых расстояний). Такую задачу зачастую удобно выражать в терминах так называемых дистанционных графов и их чисел независимости. Под дистанционным графом в \mathbb{R}^n мы понимаем граф, у которого вершины — точки *п*-мерного евклидова пространства, а рёбра — пары точек, отстоящих друг от друга на расстояние из некоторого множества А положительных чисел. Числом независимости графа G называется максимальная мощность $\alpha(G)$ независимого множества вершин, т.е. такого множества, в котором вершины попарно не соединены рёбрами. Например, в таких терминах задача о равновесных двоичных кодах, исправляющих ошибки, — это задача о числе независимости графа с вершинами из $\{0, 1\}^n$, в каждой из которых одно и то же число r единиц, и рёбрами, возникающими тогда и только тогда, когда скалярное произведение векторов, отвечающих вершинам, принадлежит множеству $\mathcal{B} = \{s, s + 1, ..., r - 1\}$ с некоторым s, определяемым по числу исправляемых ошибок. Скажем, классическая теорема Эрдёша-Ко-Радо (см. [1]) в этих обозначениях говорит о числе независимости так называемого кнезеровского

¹ Московский физико-технический институт

графа, у которого в точности такие же вершины, как в примере с кодами, исправляющими ошибки, а рёбра возникают тогда и только тогда, когда скалярные произведения вершин-векторов равны нулю.

В недавних работах [2, 3] найдены числа независимости графов $G_n = (V_n, E_n)$, у которых $V_n \subset \{-1,$ $(0, 1)^n$, причём длина каждой вершины-вектора равна $\sqrt{3}$ (в каждой вершине три ненулевых координаты), а рёбра задаются скалярным произведением единицы. В настоящей работе нам удалось получить асимптотическое решение аналогичной задачи для случая, когда вместо $\sqrt{3}$ рассматривается \sqrt{r} с произвольным $r \ge 5$. Справедлива

Теорема 1. Пусть г ≥ 5. Положим

$$\left[\frac{n-3}{3}\right]^{3} = \begin{bmatrix} \left(\frac{n-3}{3}\right)^{3}, & n \equiv 0 \pmod{3}, \\ \left(\frac{n-4}{3}\right)^{2} \left(\frac{n-1}{3}\right), & n \equiv 1 \pmod{3}, \\ \left(\frac{n-2}{3}\right)^{2} \left(\frac{n-5}{3}\right), & n \equiv 2 \pmod{3}. \end{bmatrix}$$

 Π ри $n \rightarrow \infty$ выполнены неравенства

$$2C_{n-2}^{r-2} \le \alpha(G_n) \le 2C_{n-2}^{r-2} + O(n^{r-3}), \quad npu \ r > 5,$$

$$2C_{n-3}^3 + \left[\frac{n-3}{3}\right]^3 \le \alpha(G_n) \le 2C_{n-3}^3 + \left[\frac{n-3}{3}\right]^3 + O(n^2), \quad npu \ r = 5.$$

Отметим, что рассматриваемая проблематика тесно связана с классической задачей Нелсона-Хадвигера о раскраске пространства (см. [4]). Стоит также отметить недавние близкие работы [5–15].

Обоснуем нижние оценки в теореме. Верхние оценки требуют более сложного анализа, который

⁽национальный исследовательский университет),

Долгопрудный Московской обл.

² Московский государственный университет

им. М.В. Ломоносова

³ Кавказский математический центр

Адыгейского государственного университета, Майкоп

⁴ Институт математики и информатики

Бурятского государственного университета, Улан-Удэ

^{*}E-mail: mraigor@yandex.ru

в настоящем сообщении нет возможности провести.

ДОКАЗАТЕЛЬСТВА НИЖНИХ ОЦЕНОК

1. Случай r > 5

Возьмём множество векторов, у которых на первых двух позициях стоят единицы и все остальные ненулевые координаты равны единице. Количество таких векторов равняется C_{n-2}^{r-2} . Очевидно, что скалярное произведение любых двух таких векторов не меньше двух. Теперь возьмём второе множество векторов, у которых на первых двух позициях стоит по -1 и все остальные ненулевые координаты равны -1. Количество таких векторов тоже равняется C_{n-2}^{r-2} , и скалярное произведение любых двух векторов из второго множества не меньше двух. Векторы из разных множеств дают в скалярном произведении меньше -1, т.е. множество векторов, состоящее из этих двух множеств, является независимым, а его мощность равна $2C_{n-2}^{r-2}$.

2. Случай r = 5

Разобьём множество координат (кроме первых трёх) на три почти равные (отличающиеся не более чем на единицу) части (если $n \equiv 0 \pmod{3}$, то все три части содержат по $\frac{n-3}{3}$ координаты; если $n \equiv 1 \pmod{3}$, то части содержат $\frac{n-4}{3}, \frac{n-4}{3}, \frac{n-1}{3}$ координаты соответственно; в оставшемся случае координаты распределяются так: $\frac{n-5}{3}, \frac{n-2}{3}, \frac{n-2}{3}$). Обозначим части буквами *A*, *B* и *C*. Будем говорить, что ненулевая координата вектора лежит в X^+ , где $X \in \{A, B, C\}$, если её номер находится в *X* и сама она положительна. Аналогично с X^- .

Возьмём всевозможные векторы, у которых на первых трёх позициях стоят $\{1, -1, 0\}$, а остальные три ненулевые координаты распределены так: либо все три лежат в $A^+ \cup B^+$, либо две лежат в $A^+ \cup B^+$, а третья — в C^+ . Назовём это множество векторов первым.

Теперь возьмём всевозможные векторы, у которых на первых трёх позициях стоят $\{-1, 0, 1\}$, а остальные три ненулевые координаты расположены следующим образом: либо все три лежат в $B^- \cup C^+$, либо две лежат в $B^- \cup C^+$, а третья — в A^- . Это множество векторов назовём вторым.

Наконец построим третье множество векторов. На первых трёх координатах поставим $\{0, 1, -1\}$, а остальные три ненулевые координаты расположим так: либо все три в $A^- \cup C^-$, либо две в $A^- \cup C^-$, а третья — в B^+ .

Заметим, что векторы из одного множества имеют скалярное произведение, не меньшее двух (за счёт первых трёх позиций), а у векторов из разных множеств первые три координаты в скалярном произведении дают -1, тогда как на остальных позициях у них не больше одной общей координаты одного и того же знака, т.е. их скалярные произведения не превосходят нуля.

Таким образом, множество векторов, состоящее из первого, второго и третьего множеств, является независимым, а его мощность как раз равна

$$2C_{n-3}^3 + \left[\frac{n-3}{3}\right]^3.$$

Источники финансирования. Работа выполнена за счёт гранта РФФИ (проект 18–01–00355) и гранта Президента РФ НШ-6760.2018.1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Erdös P., Ko Ch., Rado R. Intersection Theorems for Systems of Finite Sets // J. Math. Oxford. Sec. 1961. V. 12. P. 313–320.
- Cherkashin D., Kulikov A., Raigorodskii A. On the Chromatic Numbers of Small-Dimensional Euclidean Spaces // Discrete and Appl. Math. 2018. V. 243. P. 125–131.
- 3. Черкашин Д.Д., Райгородский А.М. О хроматических числах пространств малой размерности // ДАН. 2017. Т. 472. № 1. С. 11–12.
- Raigorodskii A.M. Combinatorial Geometry and Coding Theory // Fundamenta Informatica. 2016. V. 145. P. 359–369.
- 5. *Райгородский А.М., Сагдеев А.А.* Об одной оценке в экстремальной комбинаторике // ДАН. 2018. Т. 478. № 3. С. 271–273.
- Frankl P., Kupavskii A. Erdös—Ko—Rado Theorem for {0, ±1}-Vectors // J. Combin. Theory Ser. A. 2018. V. 155. P. 157–179.
- Просанов Р.И., Сагдеев А.А., Райгородский А.М. Улучшения теоремы Франкла—Рёдля и геометрические следствия // ДАН. 2017. Т. 475. № 2. С. 137– 139.
- Бобу А. В., Куприянов А. Э., Райгородский А. М. О числе ребер однородного гиперграфа с диапазоном разрешенных пересечений // ДАН. 2017. Т. 475. № 4. С. 365–368.
- 9. Бобу А.В., Куприянов А.Э., Райгородский А.М. Асимптотическое исследование задачи о максимальном числе ребер однородного гиперграфа с одним за-

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК том 485 № 3 2019

прещенным пересечением // Мат. сб. 2016. Т. 207. № 5. С. 17–42.

- 10. *Cherkashin D*. Coloring Cross-Intersecting Families // Electron. J. Combin. 2018. V. 25. № 1. P. 1.47.
- 11. *Kupavskii A*. Diversity of Uniform Intersecting Families // Eur. J. Combin. 2018. V. 74. P. 39–47.
- 12. *Frankl P., Kupavskii A.* Counting Intersecting and Pairs of Cross-Intersecting Families // Combin. Probab. Comput. 2018. V. 27. № 1. P. 60–68.
- Frankl P., Kupavskii A. Families of Sets with no Matching of Sizes 3 and 4 // Eur. J. Combin. 2019. V. 75. P. 123–135.
- Frankl P., Kupavskii A. New Inequalities for Families without k Pairwise Disjoint Members // J. Combin. Th. Ser. A. 2018. V. 157. P. 427–434.
- Kupavskii A., Zakharov D. Regular Bipartite Graphs and Intersecting Families // J. Combin. Theory. Ser. A. 2018. V. 155. P. 180–189.

ON THE INDEPENDENCE NUMBERS OF SOME DISTANCE GRAPHS WITH VERTICES IN {-1, 0, 1}ⁿ A. M. Raigorodskii^{1,2,3,4}, E. D. Shishunov²

¹ Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, Moscow region, Russian Federation ² Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation

³ Adygya State University, Maikop, Russian Federation

⁴ Buryat State University, Ulan-Ude, Russian Federation

Presented by Academician of the RAS V.V. Kozlov November 2, 2018

Received November 14, 2018

New estimates for the independence numbers of distance graphs with vertices in $\{-1, 0, 1\}^n$ are obtained. *Keywords*: independence number, distance graph.

——— МАТЕМАТИКА —

УДК 517.984.5

ВЫРОЖДЕННЫЕ КРАЕВЫЕ УСЛОВИЯ НА ГЕОМЕТРИЧЕСКОМ ГРАФЕ Академик РАН В. А. Садовничий^{1,*}, Я. Т. Султанаев^{2,3,**}, А. М. Ахтямов^{2,4}

Поступило 19.10.2018 г.

Изучаются краевые условия задачи Штурма—Лиувилля, заданной на звездообразном геометрическом графе из трёх рёбер. Показано, что в случае если длины рёбер различны, то задача Штурма—Лиувилля не имеет вырожденных краевых условий. Если же длины рёбер и потенциалы одинаковы, то характеристический определитель задачи Штурма—Лиувилля не может быть равен константе, отличной от нуля. А вот множество задач Штурма—Лиувилля, для которых характеристический определитель тождественно равен нулю, является бесконечным (континуумом). Таким образом, в отличие от задачи Штурма—Лиувилля, заданной на отрезке, множество краевых задач на звездообразном графе, спектр которых полностью заполняет всю плоскость, гораздо богаче. В частном случае, когда минор A_{124} матрицы коэффициентов отличен от нуля, оно состоит не из двух задач, как в случае задачи Штурма—Лиувилля, заданной на отрезке, а из 18 классов, каждый из которых содержит от двух до четырёх произвольных констант.

Ключевые слова: вырожденные краевые условия, задача Штурма—Лиувилля, геометрический звездообразный граф.

DOI: https://doi.org/10.31857/S0869-56524853272-275

Вырожденными краевыми условиями спектральной задачи называют такие краевые условия, для которых характеристический определитель тождественно равен константе [1, с. 35]. Прямые и обратные задачи с невырожденными краевыми условиями достаточно хорошо изучены (см., например, [2, 3]). Вырожденные краевые условия исследованы меньше. Хорошо известен, пожалуй, лишь пример М.Х. Стоуна дифференциального оператора второго порядка, для которого спектр заполняет всю комплексную плоскость [4]. В 1927 г. Стоуном было показано, что если потенциальная функция q(x) является симметрической (т.е. $q(x) = q(\pi - x)$) и a = 1, то любое комплексное число является точкой спектра краевой задачи

$$-y'' + q(x)y = \lambda y, \quad y(0) \pm ay(\pi) = 0, y'(0) \mp ay'(\pi) = 0.$$
(1)

Таким образом, спектр этой краевой задачи полностью заполняет всю плоскость.

Первые результаты для дифференциальных операторов произвольного чётного порядка *n* были получены в 1982 г. в работе В.А. Садовничего и Б.Е. Кангужина [5] (см. также работу Джона Локкера [6]). В [5] было показано, что для любого чётного порядка существуют дифференциальные операторы, спектр которых заполняет всю комплексную плоскость. Эти краевые условия имели вид

$$U_{j}(y) = y^{(j-1)}(0) + (-1)^{j-1}y^{(j-1)}(1) = 0,$$

$$j = 1, 2, ..., n.$$

В статье А.С. Макина [7], вышедшей в 2018 г., показано, что для дифференциальных уравнений чётного порядка *n* при $d \neq \pm 1$ краевые условия

$$U_{j}(y) = y^{(j-1)}(0) + d \cdot (-1)^{j-1} y^{(j-1)}(1) = 0,$$

$$j = 1, 2, ..., n,$$

также являются вырожденными, но в этом случае соответствующая краевая задача не имеет спектра $(\Delta(\lambda) \equiv C = \text{const} \neq 0).$

В [8] показано, что вырожденные краевые условия существуют и для краевых задач с дифференциальным уравнением любого нечётного порядка. Некоторые вопросы, связанные с вырожденными краевыми условиями, рассмотрены также в работах [9–11].

В [12] описаны все вырожденные краевые условия для задачи Штурма—Лиувилля. Точнее, показано следующее: если $q(x) \neq q(\pi - x)$ на некотором интервале из отрезка $[0, \pi]$, то случай $\Delta(\lambda) \equiv 0$ невозможен, и единственно возможными вырожденными краевыми условиями являются условия Коши y(0) = y'(0) = 0 и $y(\pi) = y'(\pi) = 0$. Если $q(x) = q(\pi - x)$, то случай $\Delta(\lambda) \equiv 0$ реализуется тогда

)

¹ Московский государственный университет

им. М.В. Ломоносова

² Институт механики Уфимского научного центра Российской Академии наук

³ Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы, Уфа

⁴Башкирский государственный университет, Уфа

^{*}E-mail: rector@msu.ru

^{**}E-mail: akhtyamovam@mail.ru

и только тогда, когда краевые условия (1) при n = 2являются ложнопериодическими краевыми условиями (1) с a = 1, а случай $\Delta(\lambda) \equiv C \neq 0$ — тогда и только тогда, когда краевые условия (1) при n = 2являются обобщёнными условиями Коши (1) с $a \neq 1$.

В настоящей работе показано, что если рассматривать задачу Штурма—Лиувиля не на отрезке, а на звездообразном графе с рёбрами одинаковой длины, то множество краевых задач, спектр которых заполняет всю плоскость, не ограничивается двумя примерами. Это множество на звездообразном графе гораздо богаче. Оно является бесконечным (континуумом). Только для одного из частных случаев множество краевых задач, спектр которых заполняет всю плоскость, состоит из 18 классов, каждый из которых содержит от двух до четырёх произвольных констант.

Обозначим через *L* следующую задачу Штурма— Лиувилля на звездообразном геометрическом графе из трёх рёбер с общей точкой в нуле:

$$ly = -y_i'' + q_i(x)y_i = \lambda y_i = s^2 y_i, \quad i = 1, 2, 3, \quad (2)$$

$$y_1(0) = y_2(0) = y_3(0), \quad y_1'(0) + y_2'(0) + y_3'(0) = 0, \quad (3)$$

$$a_{i1}y_1(l_1) + a_{i2}y_2(l_2) + a_{i3}y_3(l_3) + a_{i4}y_1'(l_1) + a_{i5}y_2'(l_2) + a_{i6}y_3'(l_3) = 0,$$
(4)

где вещественная функция $q_i(x) \in L_1(0, \pi), a_{ij}$ (*i* = 1, 2, 3, *j* = 1, 2, ..., 6) — комплексные постоянные.

Обозначим матрицу, составленную из коэффициентов a_{ij} краевых условий (4) через A; её миноры, составленные из *l*-го, *m*-го и *n*-го столбцов, — через A_{klm} :

$$A = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & a_{14} & a_{15} & a_{16} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & a_{24} & a_{25} & a_{26} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & a_{34} & a_{35} & a_{36} \end{vmatrix},$$

$$A_{lmn} = \begin{vmatrix} a_{1l} & a_{1m} & a_{1n} \\ a_{2l} & a_{2m} & a_{2n} \\ a_{3l} & a_{3m} & a_{3n} \end{vmatrix}.$$
(5)

На протяжении всей работы будем считать, что выполняется условие

$$\operatorname{rank} A = 3. \tag{6}$$

Задача состоит в том, чтобы найти коэффициенты *a*_{ii} вырожденных краевых условий (4).

Характеристическим определителем задачи *L* является функция

$$\Delta(\lambda) = \sum_{l < m < n} A_{lmn} Z_{lmn}, \qquad (7)$$

где Z_{lmn} — это некоторые функции от λ , связанные с линейно независимыми решениями уравнения (2).

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК том 485 № 3 2019

Если l_i (i = 1, 2, 3) различны, то из асимптотических соотношений для линейно независимых решений уравнения (2) [13, с. 62–65] следует линейная независимость функций $Z_{124} = Z_{236}, Z_{125} = -Z_{136},$ $Z_{134} = -Z_{235}, Z_{145} = Z_{356}, Z_{146} = -Z_{256}, Z_{245} = -Z_{346}, Z_{126},$ $Z_{135}, Z_{234}, Z_{126}, Z_{135}, Z_{234}, Z_{156}, Z_{246}, Z_{345}.$

Из этих же асимптотических соотношений следует, что тождество

$$\Delta(\lambda) \equiv \sum_{l < m < n} A_{lmn} Z_{lmn} \equiv C \neq 0$$
(8)

невозможно, а тождество

$$\Delta(\lambda) \equiv \sum_{l < m < n} A_{lmn} Z_{lmn} \equiv 0$$
(9)

возможно только тогда, когда

$$A_{124} + A_{236} = A_{125} - A_{136} = A_{134} - A_{235} = 0,$$

$$A_{123} = 0, \quad A_{456} = 0,$$

$$A_{145} + A_{356} = A_{146} - A_{256} = A_{245} - A_{346} = 0, \quad (10)$$

$$A_{126} = A_{135} = A_{234} = A_{126} = A_{135} = A_{234} =$$

$$= A_{156} = A_{246} = A_{345} = 0.$$

Известно, что числа $A_{i_i i_2 i_3}$ являются минорами матрицы A тогда и только тогда, когда выполняются соотношения Плюккера [14], где даются обобщения правила Крамера на случай матриц $m \times n$. Для матрицы A размера 3×6 эти соотношения таковы:

$$\begin{aligned} A_{i_{1}i_{4}i_{5}}A_{i_{1}i_{2}i_{3}} - A_{i_{1}i_{4}i_{3}}A_{i_{1}i_{2}i_{5}} + A_{i_{1}i_{5}i_{3}}A_{i_{1}i_{2}i_{4}} &= 0, \\ A_{i_{1}i_{4}i_{6}}A_{i_{1}i_{2}i_{3}} - A_{i_{1}i_{4}i_{3}}A_{i_{1}i_{2}i_{6}} + A_{i_{1}i_{6}i_{3}}A_{i_{1}i_{2}i_{4}} &= 0, \\ A_{i_{1}i_{5}i_{6}}A_{i_{1}i_{2}i_{3}} - A_{i_{1}i_{5}i_{3}}A_{i_{1}i_{2}i_{6}} + A_{i_{1}i_{6}i_{3}}A_{i_{1}i_{2}i_{5}} &= 0, \\ A_{i_{2}i_{4}i_{5}}A_{i_{1}i_{2}i_{3}} - A_{i_{2}i_{4}i_{3}}A_{i_{1}i_{2}i_{5}} + A_{i_{2}i_{5}i_{3}}A_{i_{1}i_{2}i_{4}} &= 0, \\ A_{i_{2}i_{4}i_{6}}A_{i_{1}i_{2}i_{3}} - A_{i_{2}i_{4}i_{3}}A_{i_{1}i_{2}i_{5}} + A_{i_{2}i_{6}i_{3}}A_{i_{1}i_{2}i_{4}} &= 0, \\ A_{i_{2}i_{4}i_{6}}A_{i_{1}i_{2}i_{3}} - A_{i_{2}i_{4}i_{3}}A_{i_{1}i_{2}i_{6}} + A_{i_{2}i_{6}i_{3}}A_{i_{1}i_{2}i_{5}} &= 0, \\ A_{i_{3}i_{4}i_{5}}A_{i_{1}i_{2}i_{3}} - A_{i_{2}i_{4}i_{3}}A_{i_{1}i_{3}i_{5}} + A_{i_{2}i_{5}i_{3}}A_{i_{1}i_{3}i_{4}} &= 0, \\ A_{i_{3}i_{4}i_{6}}A_{i_{1}i_{2}i_{3}} - A_{i_{2}i_{4}i_{3}}A_{i_{1}i_{3}i_{5}} + A_{i_{2}i_{5}i_{3}}A_{i_{1}i_{3}i_{4}} &= 0, \\ A_{i_{3}i_{4}i_{6}}A_{i_{1}i_{2}i_{3}} - A_{i_{2}i_{4}i_{3}}A_{i_{1}i_{3}i_{6}} + A_{i_{2}i_{6}i_{3}}A_{i_{1}i_{3}i_{4}} &= 0, \\ A_{i_{3}i_{4}i_{6}}A_{i_{1}i_{2}i_{3}} - A_{i_{2}i_{4}i_{3}}A_{i_{1}i_{3}i_{6}} + A_{i_{2}i_{6}i_{3}}A_{i_{1}i_{3}i_{4}} &= 0, \\ A_{i_{3}i_{4}i_{6}}A_{i_{1}i_{2}i_{3}} - A_{i_{2}i_{4}i_{3}}A_{i_{1}i_{3}i_{6}} + A_{i_{2}i_{6}i_{3}}A_{i_{1}i_{3}i_{4}} &= 0, \\ A_{i_{3}i_{4}i_{6}}A_{i_{1}i_{2}i_{3}} - A_{i_{2}i_{4}i_{3}}A_{i_{1}i_{3}i_{6}} + A_{i_{2}i_{6}i_{3}}A_{i_{1}i_{3}i_{5}} &= 0, \\ A_{i_{3}i_{5}i_{6}}A_{i_{1}i_{2}i_{3}} - A_{i_{2}i_{5}i_{3}}A_{i_{1}i_{3}i_{6}} + A_{i_{2}i_{6}i_{3}}A_{i_{1}i_{3}i_{5}} &= 0, \\ A_{i_{3}i_{5}i_{6}}A_{i_{1}i_{2}i_{3}} - A_{i_{2}i_{5}i_{3}}A_{i_{1}i_{3}i_{6}} + A_{i_{2}i_{6}i_{3}}A_{i_{1}i_{3}i_{5}} &= 0, \\ A_{i_{3}i_{5}i_{6}}A_{i_{1}i_{2}i_{3}} - A_{i_{2}i_{5}i_{3}}A_{i_{1}i_{3}i_{6}} &= A_{i_{2}i_{6}i_{3}}A_{i_{1}i_{3}i_{5}} &= 0, \\ A_{i_{3}i_{5}i_{6}}A_{i_{1}i_{2}i_{3}} - A_{i_{2}i_{5}i_{5}}A_{i_{1}i_{5}i_{6}} &= A_{i_{2}i_{6}i_{5}}A_{i$$

 $A_{i_4i_5i_6}A_{i_1i_2i_3} - A_{i_1i_2i_4}A_{i_3i_5i_6} + A_{i_1i_2i_5}A_{i_3i_4i_6} - A_{i_1i_2i_6}A_{i_3i_4i_5} = 0,$ где $(i_1, i_2, i_3, i_4, i_5, i_6)$ — такая перестановка, что $A_{i_1i_2i_3} \neq 0.$

Предположим, что $A_{124} = 1 \neq 0$, тогда из пятого равенства (11) и (10) следует, что $A_{236}A_{124} = 0$, $A_{124} + A_{236} = 0$. Отсюда $A_{124} = 0$. Получили противоречие.

Аналогично предположив, что какое-нибудь из $A_{ijk} \neq 0$, из равенств (10) и (11) получим, что $A_{ijk} = 0$. Отсюда следует, что в случае когда l_i различны, все миноры третьего порядка матрицы A обращаются в нуль, что противоречит условию (6). Следовательно, тождество $\Delta(\lambda) \equiv 0$ невозможно и справедлива следующая

Теорема 1. Если l_i (i = 1, 2, 3) различны, то краевая задача (2)-(4) не имеет вырожденных краевых условий.

Если $l_i = l$ и $q_i(x) = q(x)$ (i = 1, 2, 3), то линейно независимыми будут функции $Z_{126} = -Z_{135} = Z_{234}$, $Z_{156} = Z_{246} = Z_{345}, Z_{124} = Z_{356} = Z_{256} = Z_{245} = -Z_{146} = -Z_{346},$ $Z_{145} = Z_{356} = Z_{256} = Z_{245} = -Z_{146} = -Z_{346}$. Отсюда следует, что тождество (8) невозможно, а тождество (9) возможно только тогда, когда выполняются равенства (11) и

$$A_{124} + A_{236} + A_{125} + A_{235} - A_{136} - A_{134} = 0,$$

$$A_{123} = 0, \quad A_{126} - A_{135} + A_{234} = 0,$$

$$A_{145} + A_{356} + A_{256} + A_{245} - A_{146} - A_{346} = 0,$$

$$A_{456} = 0, \quad A_{156} - A_{246} + A_{345} = 0.$$

(12)

Уравнения (11) и (12) образуют систему уравнений на миноры матрицы A, для которых выполняется тождество (9). Уравнения (11) зависят от того, какой из миноров A_{iik} отличен от нуля.

Если $A_{124} = 1 \neq 0$, то получим 18 решений системы уравнений (11), (12), одним из которых является следующее:

$$\begin{array}{l} A_{125}=-C_1, \quad A_{126}=1, \quad A_{134}=0, \quad A_{135}=0, \\ A_{136}=0, \quad A_{145}=C_3, \quad A_{146}=0, \quad A_{156}=-C_3, \\ A_{234}=-1, \quad A_{235}=C_1, \quad A_{236}=-1, \quad A_{245}=C_2, \\ A_{246}=0, \quad A_{256}=-C_2, \quad A_{345}=C_3, \quad A_{346}=0, \\ & \quad A_{356}=-C_3. \end{array}$$

Здесь C_1, C_2, C_3 — произвольные константы.

По найденным минорам можно найти матрицу коэффициентов краевых условий и сами краевые условия (см. [14]).

Если $\mathbf{x} = (x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6)$ — произвольная строчка искомой матрицы A, то она должна удовлетворять условию (6):

rank
$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & a_{14} & a_{15} & a_{16} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & a_{24} & a_{25} & a_{26} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & a_{34} & a_{35} & a_{36} \\ x_1 & x_2 & x_3 & x_4 & x_5 & x_6 \end{vmatrix} = 3.$$

Поскольку $A_{124} \neq 0$, то окаймляющие его миноры четвёртого порядка должны быть равны нулю. От-сюда получаем

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & a_{14} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & a_{24} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & a_{34} \\ x_1 & x_2 & x_3 & x_4 \end{vmatrix} = \\ = -x_1 \cdot A_{234} + x_2 \cdot A_{134} - x_3 \cdot A_{124} + x_4 \cdot A_{123} = 0, (13)$$

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{14} & a_{15} \\ a_{21} & a_{22} & a_{24} & a_{25} \\ a_{31} & a_{32} & a_{34} & a_{35} \\ x_1 & x_2 & x_4 & x_5 \end{vmatrix} = \\ = -x_1 \cdot A_{245} + x_2 \cdot A_{145} - x_4 \cdot A_{125} + x_5 \cdot A_{124} = 0, (14) \\ \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{14} & a_{16} \\ a_{21} & a_{22} & a_{24} & a_{26} \\ a_{31} & a_{32} & a_{34} & a_{36} \\ x_1 & x_2 & x_4 & x_6 \end{vmatrix} = \\ = -x_1 \cdot A_{246} + x_2 \cdot A_{146} - x_4 \cdot A_{126} + x_6 \cdot A_{124} = 0. (15)$$

Поскольку $A_{124} \neq 0$, то можно считать, что $A_{124} = 1$. Кроме того, $A_{123} = 0$. Подставив эти значения миноров и решение 2 в уравнения (13)–(15), получим систему уравнений

$$x_1 - x_3 = 0,$$

$$-x_1C_2 + x_2 \cdot C_3 + x_4 \cdot C_1 + x_5 = 0,$$
 (16)

$$-x_4 + x_6 = 0.$$

Учитывая равенства (16) и то, что $A_{124} = 1$, в качестве линейно независимых строк можно выбрать строки с элементами

Следовательно, искомые вырожденные краевые условия имеют следующий вид:

$$y_1(l) + y_3(l) + C_2 y'_2(l) = 0,$$

$$y_2(l) - C_3 y'_2(l) = 0,$$

$$y'_1(l) - C_1 y'_2(l) + y'_3(l) = 0.$$

Аналогично получаются остальные 17 классов решений.

Таким образом, справедлива следующая

Те орема 2. Если $l_i = l$ (i = 1, 2, 3) и $q_i(x) = q(x)$, то для краевой задачи (2)-(4) тождество (8) невозможно, а тождество (9) возможно для бесконечного числа задач (2)-(4). В частности, при $A_{124} = 1 \neq 0$ множество вырожденных краевых условий на звездообразном графе состоит не из двух задач, как в случае задачи Штурма—Лиувилля, заданной на отрезке, а из 18 классов, каждый из которых содержит от двух до четырёх произвольных констант.

Источники финансирования. Работа проводилась при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Республики Башкортостан (проекты 18–51–06002-Аз_а, 18–01–00250-а, 17–41–020230-р_а), а также Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской Республики (проект 1-го Азербайджанско-Российского международного конкурса грантов (EIF-BGM-4-RFTF-1/2017)).

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК том 485 № 3 2019

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Марченко В.А*. Операторы Штурма—Лиувилля и их приложения. Киев: Наук. думка, 1977. 332 с.
- 2. Ширяев Е.А., Шкаликов А.А. // Мат. заметки. 2007. Т. 81. № 4. С. 636-640.
- 3. *Sadovnichii V.A., Sultanaev Ya.T., Akhtyamov A.M.* // Azerbaijan J. Math. 2015. V. 5. № 2. P. 96–108.
- 4. *Stone M.H.* // Trans. Amer. Math. Soc. 1927. V. 29. № 1. P. 23–53.
- 5. *Садовничий В.А., Кангужин Б.Е. //* ДАН. 1982. Т. 267. № 2. С. 310-313.
- 6. Locker J. Eigenvalues and Completeness for Regular and Simply Irregular Two-Point Differential Operators. Providence: Amer. Math. Soc. 2008. 177 p. // Mem. Amer. Math. 2008. Soc. V. 195. № 911.

- Makin A. // Electronic J. Different. Equat. 2018. № 95. P. 1–7.
- 8. *Ахтямов А.М.* // Мат. заметки. 2017. Т. 101. № 5. С. 643–646.
- 9. Джумабаев С.А., Кангужин Б.Е. // Изв. АН КазССР. Сер. физ.-мат. 1988. № 1. С. 14–18.
- 10. *Макин А.С.* // Дифференц. уравнения. 2014. Т. 50. № 10. С. 1408–1411.
- 11. *Маламуд М.М.* // Функцион. анализ. 2008. Т. 42. № 3. С. 45–52.
- 12. *Ахтямов А.М.* // Дифференц. уравнения. 2016. Т. 52. № 8. С. 1121–1123.
- 13. *Наймарк М.А.* Линейные дифференциальные операторы. М.: Наука, 1969. 526 с.
- Akhtyamov A., Amram M., Mouftakhov A. // Int. J. Math. Education in Sci. and Technol. 2018. V. 49. № 2. P. 268–321.

DEGENERATE BOUNDARY CONDITIONS ON A GEOMETRIC GRAPH Academician of the RAS V. A. Sadovnichy¹, Ya. T. Sultanaev^{2,3}, A. M. Akhtyamov^{2,4}

¹ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation

² Ufa Branch of the Russian Academy of Sciences, Ufa, Russian Federation

³ Bashkir State Pedagogical University, Ufa, Russian Federation

⁴ Bashkiria State University, Ufa, Russian Federation

Received October 19, 2018

The boundary conditions of the Sturm—Liouville problem defined on a star-shaped geometric graph of three edges are studied. It is shown that if the lengths of the edges are different, then the Sturm—Liouville problem does not have degenerate boundary conditions. If the lengths of the edges and the potentials are the same, then the characteristic determinant of the Sturm—Liouville problem can not be equal to a constant different from zero. But the set of Sturm—Liouville problems for which the characteristic determinant is identically equal to zero is an infinite (continuum). In this way, in contrast to the Sturm—Liouville problem defined on an interval, the set of boundary-value problems on a star-shaped graph whose spectrum completely fills the entire plane is much richer. In the particular case when the minor A_{124} for matrix of coefficients is nonzero, it does not consist of two problems, as in the case of the Sturm—Liouville problem given on an interval, but of 18 classes, each containing two to four arbitrary constants.

Keywords: degenerate boundary conditions, Sturm-Liouville problem, geometric star-shaped graph.

= МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА =

УДК 531.19+523

УРАВНЕНИЯ ВЛАСОВА—ПУАССОНА—ПУАССОНА, КРИТИЧЕСКАЯ МАССА И ОБЛАКА КОРДЫЛЕВСКОГО В. В. Веденяпин^{1,2,*}, Т. В. Сальникова^{3,**}, С. Я. Степанов^{4,***}

Представлено академиком РАН В.В. Козловым 19.11.2018 г.

Поступило 30.11.2018 г.

Предлагается вывод уравнения Власова—Пуассона—Пуассона для изучения стационарных решений системы гравитирующих заряженных частиц в окрестности треугольных точек либрации (облака Кордылевского). Стационарные решения ищутся в виде функций от интегралов, что приводит к эллиптическим нелинейным уравнениям для потенциалов гравитационного и электростатического полей. Это даёт критическую массу: для тел с большими массами доминирует гравитация, с меньшими — электростатика.

Ключевые слова: гравитирующие заряженные частицы, граничная задача, облака Кордылевского.

DOI: https://doi.org/10.31857/S0869-56524853276-280

1. УРАВНЕНИЯ ВЛАСОВА—ПУАССОНА—ПУАССОНА

Динамика электрически заряженных космических пылевых облаков [1] изучается с использованием уравнения Власова для плотности распределения частиц [2] в форме уравнения Власова-Пуассона-Пуассона [3]. Движение частиц рассматривается в неинерциальной системе координат в ограниченной плоской круговой постановке задачи четырёх тел [4-6]. Начало О системы координат находится в центре масс системы Земля—Луна, ось Ох направлена от Земли к Луне, ось Оу перпендикулярна Ох и лежит в плоскости круговых относительно центра масс орбит Земли и Луны. Ось Ог дополняет систему координат до правой тройки. Система координат вращается с постоянной угловой скоростью $\omega = \omega \mathbf{e}_{\tau}$. В качестве единиц массы и длины выберем (как обычно) суммарную массу Земли и Луны и расстояние между ними. Пусть µ масса Луны (M), (1 – μ) — масса Земли (E). Коорди-

¹ Федеральный исследовательский центр прикладной математики им. М.В. Келдыша

Российской Академии наук, Москва

² Российский университет дружбы народов, Москва

³ Московский государственный университет

им. М.В. Ломоносова

⁴ Вычислительный центр им. А.А. Дородницына

Федерального исследовательского центра "Информатика и управление"

Российской Академии наук, Москва

*E-mail: vicveden@yahoo.com

**E-mail: tatiana.salnikova@gmail.com

***E-mail: stepsj@ya.ru

наты точек $E(-\mu, 0, 0)$, $M((1 - \mu), 0, 0)$. В ограниченной круговой задаче трёх тел треугольные точки либрации имеют координаты $L_4\left(\frac{1}{2}-\mu; \frac{\sqrt{3}}{2}; 0\right)$; $L_5\left(\frac{1}{2}-\mu; -\frac{\sqrt{3}}{2}; 0\right)$. В этих точках под действием сил притяжения к Земле и Луне и сил инерции гравитирующая точка бесконечно малой массы находится в устойчивом относительном равновесии во вращающейся системе координат, если выполнено условие $\mu(1-\mu) < \frac{1}{27}$, что имеет место для системы Земля—

Луна. Мы будем изучать движение в окрестности точки либрации точечных масс m_{α} с координатами $\mathbf{r}_{\alpha} = (x_{\alpha}, y_{\alpha}, z_{\alpha})$, обладающих зарядами e_{α} . Эти частицы индуцируют самосогласованные гравитационное и электрическое поля. На каждую частицу действуют силы притяжения к Земле и к Луне, а также силы инерции от переносного и кориолисого ускорений. Внешний гравитационный потенциал точки с индексом α

где

$$V_{\alpha} = -\frac{\gamma(1-\mu)m_{\alpha}}{R_{1\alpha}} - \frac{\gamma\mu m_{\alpha}}{R_{2\alpha}}$$

$$R_{1\alpha} = \sqrt{(x_{\alpha} + \mu)^{2} + y_{\alpha}^{2} + z_{\alpha}^{2}},$$

$$R_{2\alpha} = \sqrt{(x_{\alpha} + 1 - \mu)^{2} + y_{\alpha}^{2} + z_{\alpha}^{2}}$$

суть расстояния от точки до Земли и Луны, γ — гравитационная постоянная. Электростатический потенциал точки с индексом α обозначим ϕ_{α} , а гравитационный потенциал обозначим u_{α} .

Рассмотрим функцию Лагранжа частиц

$$L = \sum_{i=1}^{N} (T_{\alpha}(\dot{\mathbf{r}}_{\alpha}(t), \mathbf{r}_{\alpha}(t)) - V_{\alpha}(\mathbf{r}_{\alpha}(t)) - m_{\alpha}u_{\alpha}(\mathbf{r}_{\alpha}(t)) - e_{\alpha}\varphi_{\alpha}(\mathbf{r}_{\alpha}(t))),$$

где кинетическая энергия точки с массой *m*_α

$$T_{\alpha} = \frac{m_{\alpha}}{2} (\dot{x}_{\alpha}^{2} + \dot{y}_{\alpha}^{2} + \dot{z}_{\alpha}^{2}) + m_{\alpha} \omega (x_{\alpha} \dot{y}_{\alpha} - y_{\alpha} \dot{x}_{\alpha}) + \frac{m_{\alpha}}{2} \omega^{2} (x_{\alpha}^{2} + x_{\alpha}^{2}).$$

Для вывода уравнений Власова—Пуассона—Пуассона самогравитирующих заряженных частиц к действию частиц добавляют поля и варьируют специальным способом: сначала по частицам, получая уравнения движения частиц в заданных полях и переходя к уравнению Лиувилля, потом по полям, переписывая действие частиц через функцию распределения [3, 7—9]. Рассмотрим действие

$$S = \sum_{\alpha=1}^{N} \int T_{\alpha} dt - \sum_{\alpha=1}^{N} \int V_{\alpha}(\mathbf{r}_{\alpha}(t)) dt - \sum_{\alpha=1}^{N} m_{\alpha} \int u_{\alpha}(\mathbf{r}_{\alpha}(t)) dt - \sum_{\alpha=1}^{N} e_{\alpha} \int \varphi_{\alpha}(\mathbf{r}_{\alpha}(t)) dt - \frac{1}{8\pi\gamma} \int (\nabla_{r} u)^{2} d\mathbf{r} dt + \frac{1}{8\pi\varepsilon_{0}} \int (\nabla_{r} \varphi)^{2} d\mathbf{r} dt.$$

Здесь *ε*₀ — диэлектрическая проницаемость вакуума.

Переходя к каноническим импульсам $\mathbf{p}_{\alpha} = \frac{\partial L_{\alpha}}{\partial \dot{\mathbf{r}}_{\alpha}},$ $\mathbf{p}_{\alpha} = (p_{x_{\alpha}}, p_{y_{\alpha}}, p_{z_{\alpha}}),$ запишем функцию Гамильтона

$$H = \sum_{\alpha} \left(\frac{1}{2m_{\alpha}} \mathbf{p}_{\alpha}^{2} + (\mathbf{\omega} \times \mathbf{p}_{\alpha}, \mathbf{r}_{\alpha}) + V_{\alpha} + m_{\alpha}u_{\alpha} + e_{\alpha}\varphi_{\alpha} \right).$$

Перепишем функцию действия, переходя к функции распределения $f_{\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ — плотности распределения частиц массы m_{α} , заряда e_{α} в фазовом пространстве $\mathbf{r} \in \mathbf{R}^3$, $\mathbf{p} \in \mathbf{R}^3$:

$$S = \sum_{\alpha=1}^{N} \int \left(\frac{1}{2m_{\alpha}} \mathbf{p}^{2} + (\mathbf{r} \times \boldsymbol{\omega}, \mathbf{p}) \right) f_{\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{r} d\mathbf{p} dt - \sum_{\alpha=1}^{N} \int ((\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{p}, \mathbf{r}) + V_{\alpha}) f_{\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{r} d\mathbf{p} dt - \sum_{\alpha=1}^{N} m_{\alpha} \int u(\mathbf{r}, t) f_{\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{r} d\mathbf{p} dt - \sum_{\alpha=1}^{N} e_{\alpha} \int \varphi(\mathbf{r}, t) f_{\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{r} d\mathbf{p} dt - \sum_{\alpha=1}^{N} e_{\alpha} \int \varphi(\mathbf{r}, t) f_{\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{r} d\mathbf{p} dt - \frac{1}{8\pi\gamma} \int (\nabla_{r} u)^{2} d\mathbf{r} dt + \frac{1}{8\pi\varepsilon_{0}} \int (\nabla_{r} \varphi)^{2} d\mathbf{r} dt.$$

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК том 485 № 3 2019

Варьируя это по u и ϕ , получим систему уравнений Власова—Пуассона—Пуассона в неинерциальной системе координат для плазмы с гравитацией во внешнем гравитационном поле:

$$\frac{\partial f_{\alpha}}{\partial t} + \left(\frac{\mathbf{p}}{m_{\alpha}} + \mathbf{r} \times \boldsymbol{\omega}\right), \nabla_{r} f_{\alpha}) + \left((\mathbf{p} \times \boldsymbol{\omega} - m_{\alpha} \nabla_{r} V_{\alpha} - m_{\alpha} \nabla_{r} u - e_{\alpha} \nabla_{r} \boldsymbol{\varphi}), \nabla_{p} f_{\alpha}) = 0,$$
$$\Delta u = 4\pi \gamma \sum_{\alpha} m_{\alpha} \int f_{\alpha}(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t) d\mathbf{p},$$
$$\Delta \boldsymbol{\varphi} = -4\pi \varepsilon_{0} \sum_{\alpha} e_{\alpha} \int f_{\alpha}(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t) d\mathbf{p}.$$

2. СТАЦИОНАРНЫЕ РЕШЕНИЯ

Стационарные решения уравнения Власова ищутся в виде функции от интегралов движения. Пусть функции распределения есть функции от обобщённой энергии и имеют вид

$$f_{\alpha} = g_{\alpha} \left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m_{\alpha}} + (\mathbf{r} \times \boldsymbol{\omega}, \, \mathbf{p}) + V_{\alpha} + m_{\alpha} u + e_{\alpha} \boldsymbol{\varphi} \right),$$

где g_{α} — произвольные неотрицательные функции. В этом случае первое уравнение системы Власова— Пуассона—Пуассона удовлетворяется. В итоге получаем систему нелинейных эллиптических уравнений на потенциалы *и* и φ :

$$\Delta u = U(u, \phi),$$

$$U(u, \phi) = 4\pi\gamma \sum_{\alpha} m_{\alpha} \int g_{\alpha} d\mathbf{p};$$

$$\Delta \phi = \Phi(u, \phi),$$

$$\Phi(u, \phi) = -4\pi\varepsilon_0 \sum_{\alpha} e_{\alpha} \int g_{\alpha} d\mathbf{p}.$$

Корректность граничной задачи Дирихле или Неймана для нелинейного эллиптического уравнения $\Delta w = \psi(w)$, где $\psi(w)$ — действительная функция от *w*, зависит от знака производной $\frac{d\psi}{dw}$. При неотрицательной производной эта задача корректна. В противном случае существуют глобальные решения. Для определения знака производной $\frac{\partial \Phi}{\partial \varphi}$ проведём вычисления аналогично [3, 10, 11], предварительно произведём каноническую замену переменных к новым импульсам **b** = **p** + m_{α} (**r** × ω). Тогда производная

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \varphi} = 8\pi\varepsilon_0 S_3 \sum_{\alpha} e_{\alpha}^2 m_{\alpha} \times \\ \times \int_0^\infty g_{\alpha} \left(\frac{\mathbf{b}^2}{2m_{\alpha}} - \frac{m_{\alpha}}{2} (\mathbf{r} \times \mathbf{\omega})^2 + V_{\alpha} + m_{\alpha} u + e_{\alpha} \varphi \right) d\mathbf{b} > 0,$$

где S_3 — это площадь двумерной сферы. Аналогичное вычисление производной $\frac{\partial U}{\partial u}$ даёт противоположный знак. Поэтому граничная задача некорректна.

Рассмотрим простейший случай N = 1. Тогда $m_{\alpha} = m_1 = m, e_{\alpha} = e_1 = e$. Уравнения Пуассона принимают вид

$$\Delta u = 4\pi\gamma m \int g \left(\frac{\mathbf{b}^2}{2m} - \frac{m}{2} (\mathbf{r} \times \mathbf{\omega})^2 + V + mu + e\varphi \right) d\mathbf{b},$$

$$\Delta \varphi = -4\pi\varepsilon_0 e \int g \left(\frac{\mathbf{b}^2}{2m} - \frac{m}{2} (\mathbf{r} \times \mathbf{\omega})^2 + V + mu + e\varphi \right) d\mathbf{b}.$$

Перепишем их в следующем виде:

$$\Delta(\varepsilon_0 e u + \gamma m \varphi) = 0,$$

$$\Delta(mu + e\varphi) = (\gamma m^2 - \varepsilon_0 e^2) \int g d\mathbf{b}$$

Проводя аналогичное исследование, получим, что условия разрешимости последнего уравнения зависят от знака величины ($\gamma m^2 - \varepsilon_0 e^2$). Граничная задача корректна, если $m^2 \gamma < \varepsilon_0 e^2$ [12]. Это случай, когда силы тяготения меньше электростатических сил отталкивания, т.е. если масса меньше критической массы

$$m_{\rm crit} = \sqrt{\frac{e^2 \varepsilon_0}{\gamma}}$$

Нас интересует более общая ситуация, когда *N* > 1. Если массы частиц достаточно малы, скажем,

$$m_{\alpha} \ll \sqrt{\frac{e_{\alpha}^2 \varepsilon_0}{\gamma}},$$

тогда гравитационным полем *и* можно пренебречь и рассматривать задачу о существовании стационарных решений в неинерциальной системе координат для заряженных частиц под действием внешнего гравитационного и самосогласованного электростатического поля. Для этого случая мы показали корректность граничной задачи. Итак, оказалось, что критическая масса имеет смысл фазового перехода. Для тел, скажем, в десять раз больших этой массы можно пренебрегать электростатикой. Для тел в десять раз меньших этой массы можно пренебрегать гравитацией. И только в диапазоне промежуточных масс необходимо рассматривать обе силы совместно.

3. ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Для N = 2 исследуем поведение совокупности заряженных частиц с нормальным распределением по координатам и по скоростям в начальный момент. В первом случае рассматриваются частицы одинаковой массы и противоположных зарядов: $m_1 = m_2$, $e_1 = -e_2$ (рис. 1). Во втором случае масса положительно заряженных частиц в 1000 раз больше массы отрицательно заряженных частиц: $m_1 = 1000m_2$,



Рис. 1.



Рис. 2.

 $e_1 = +e, e_2 = -e$ (рис. 2). В обоих случаях образуется периодически изменяющееся множество заряженных частиц в ограниченной окрестности точки либрации. При этом во втором примере более тяжёлые положительно заряженные частицы скапливаются в малой окрестности точки либрации, а более лёгкие — отрицательно заряженные — разлетаются достаточно далеко. Это исследование дополняет объяснение проблемы существования облаков Кордылевского.

Источник финансирования. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ по программе повышения конкурентоспособности РУДН 5–100 среди ведущих мировых научно-образовательных центров на 2016–2020 гг.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kordylewski K. Photographische Untersuchungen des Librationspunktes im System Erde-Mond // Acta Astron. 1961. V. 11. P. 165–169.
- 2. *Власов А.А.* Статистические функции распределения. М.: Наука, 1966. 356 с.
- 3. Веденяпин В.В., Негматов М.А., Фимин Н.Н. Уравнения типа Власова и Лиувилля, их микроскопические, энергетические и гидродинамические следствия // Изв. РАН. Сер. мат. 2017. Т. 81. № 3. С. 45–82.

- 4. *Сальникова Т.В., Степанов С.Я.* Математическая модель образования космических пылевых облаков Кордылевского // ДАН. 2015. Т. 463. № 2. С. 164–167.
- 5. Сальникова Т.В., Степанов С.Я., Шувалова А.И. Вероятностная модель облаков Кордылевского // ДАН. 2016. Т. 468. № 3. С. 276–279.
- Salnikova T., Stepanov S., Shuvalova A. Probabilistic Model of the Kordylewski Dust Clouds Formation // Acta Astron. 2018. V. 150. P. 85–91.
- 7. *Веденяпин В.В.* Кинетические уравнения Больцмана и Власова. М.: Физматлит, 2001.
- 8. *Козлов В.В.* Обобщенное кинетическое уравнение Власова // УМН. 2008. Т. 63. № 4 (382). С. 93–130.
- 9. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика Т. 10. Физическая кинетика. М.: Наука, 1979.
- 10. *Веденяпин В.В.* Краевая задача для стационарных уравнений Власова // ДАН. 1986. Т. 290. № 4. С. 777–780.
- 11. *Веденяпин В.В.* О классификации стационарных решений уравнения Власова на торе и граничная задача // ДАН. 1992. Т. 323. № 6. С. 1004–1006.
- Веденяпин В.В., Негматов М.А. О выводе и классификации уравнений типа Власова и магнитной гидродинамики. Тождество Лагранжа, форма Годунова и критическая масса // СМФН. 2013. Т. 47. С. 5–17.

VLASOV—POISSON—POISSON EQUATIONS, CRITICAL MASS AND KORDYLEWSKI CLOUDS V. V. Vedenyapin^{1,2}, T. V. Salnikova³, S. Ya. Stepanov⁴

¹ Institute for Applied Mathematics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

² Peoples' Friendship University of Russia, Moscow, Russian Federation

³ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation

⁴ Federal Research Center Computer Science and Control of the Russian Academy of Sciences,

Moscow, Russian Federation

Presented by Academician of the RAS V.V. Kozlov November 19, 2018

Received November 30, 2018

A derivation of the Vlasov—Poisson—Poisson equation is proposed for studying stationary solutions of a system of gravitating charged particles in vicinity of triangular libration points (Kordylevsky cloud). Stationary solutions are sought as functions of integrals, which leads to elliptic nonlinear equations for the potentials of the gravitational and electrostatic fields. This gives a critical mass: for bodies with large masses dominates gravitation forces, and for bodies with smaller masses — electrostatic forces.

Keywords: gravitating charged particles, boundary problem, Kordylevsky clouds.

——— ФИЗИКА =

УДК 535.338.334

ИЗМЕРЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОПТИЧЕСКИ ОХЛАЖДЁННЫХ АТОМОВ КАЛЬЦИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ ДВУХФОТОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Б. Б. Зеленер, А. А. Бобров, Е. В. Вильшанская*, И. Д. Аршинова, С. А. Саакян, В. А. Саутенков, Б. В. Зеленер, академик РАН В. Е. Фортов

Поступило 19.11.2018 г.

Продемонстрирован дифференциальный двухфотонный метод измерения температуры атомов ⁴⁰Ca в непрерывно работающей магнитооптической ловушке. Экспериментально исследованы когерентные двухфотонные резонансы на ридберговском переходе $4s^2 \, {}^1S_0 - 50 \, {}^1S_0$ с использованием резонансных лазерных пучков, распространяющихся под разными углами. Была измерена температура облака атомов 40 Ca в зависимости от отстройки частоты охлаждающего лазерного излучения.

Ключевые слова: магнитооптическая ловушка, ридберговские атомы, двухфотонная спектроскопия, уширение спектра.

DOI: https://doi.org/10.31857/S0869-56524853281-284

Существует множество различных способов измерения температуры в непрерывно работающей магнитооптической ловушке (МОЛ). Один из возможных подходов связан с использованием узкополосного часового перехода. Этот подход применим для атомов иттербия и щелочноземельных атомов. имеющих два валентных электрона [1-4]. Так, в работе [4] проведены измерения уширения оптическим полем основного состояния и атомной температуры с переменными интенсивностями пучка излучения в МОЛ с атомами иттербия. Экспериментальные результаты сравнивались с расчётами [3-5], и было получено удовлетворительное согласие. Другие подходы включают в себя различные когерентные методы, такие как комбинационное рассеяние или четырёхволновое смешение [6-8]. Эти методы являются сложными, применимыми к конкретным экспериментальным установкам и могут потребовать отключения МОЛ. Представленный в настоящей работе дифференциальный оптико-спектроскопический метод оценки температур может быть использован в различных газовых средах в широком диапазоне параметров. Его можно применять как в непрерывно работающей МОЛ при температуре $10^{-4} - 10^{-3}$ K, так и в горячей газовой кювете.

В работах [9–11] нами был предложен метод измерения температуры по разнице ширин двухфотонных резонансов, полученных с помощью встречных и совместно распространяющихся лазерных

*E-mail: eva.villi@gmail.com

пучков. Такой метод позволяет измерять температуры ниже 1 мК. С увеличением температуры амплитуда резонанса в случае сонаправленных пучков уменьшается из-за большого доплеровского уширения, и поэтому для уверенного наблюдения такого резонанса может не хватить мощности излучения лазера. В настоящей работе для измерения температуры сравнивали узкие двухфотонные ридберговские резонансы, полученные с помощью встречных лазерных пучков и лазерных пучков, распространяющихся под углом. Таким образом можно оценить разницу между спектральными ширинами наблюдаемых резонансов. При этом разница определяется только тепловым движением атомов, что даёт возможность определить их температуру.

В настоящей работе мы измеряли температуру в непрерывно работающей МОЛ⁴⁰Са, которую приготавливали при помощи охлаждающего лазера с длиной волны 423 нм, отстроенной на 33 МГц от охлаждающего перехода, и лазера оптической накачки с длиной волны 672 нм.

Далее использовались лазерные пучки с волновыми векторами \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_2 с длинами волн 423 и 390 нм соответственно для создания когерентного ридберговского резонанса в состояние 50 1S_0 с отстройкой от промежуточного уровня $\Delta = 237$ МГц (рис. 1а). Отстройка создавалась для того, чтобы в ширину полученных резонансов не входила ширина промежуточного резонанса $4s4p^1P_1$. На рис. 16 представлена схема эксперимента, в котором измерялись ширины ридберговских резонансов, полученных при использовании встречных лазерных пучков,

Объединённый институт высоких температур

Российской Академии наук, Москва



Рис. 1. а — схема энергетических уровней атома ⁴⁰Са для возбуждения в ридберговские состояния; \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_2 — волновые векторы пучков с длинами волн 423 и 390 нм соответственно для создания когерентного резонанса в состояние 50 1S_0 с отстройкой от промежуточного уровня $\Delta = 237$ МГц; б — схема эксперимента, при котором измеряются ширины резонансов при использовании встречных лазерных пучков ($\alpha = 0$) и резонансов, полученных с лазерными пучками под углом $\alpha = 60^{\circ}$.

и ширины резонансов, полученных с лазерными пучками под углом $\alpha = 60^{\circ}$. Лазер с длиной волны 390 нм, направленный в центр МОЛ, осуществлял сканирование вблизи частоты ридберговского перехода. Когда частота излучения совпадала с частотой перехода, фотоприёмник регистрировал уменьшение флюоресценции атомов в МОЛ [12]. Это связано с тем, что при переходе на ридберговский уровень атомы перестают быть резонансными с пучками ловушки и улетают из зоны захвата. Так как приток новых атомов из печки постоянен, в ловушке снова формируется облако атомов после прохождения лазера на длине волны 390 нм частоты резонанса. На рис. 2 представлены два узких двухфотонных когерентных резонанса на переходе $4s^{2} {}^{1}S_{0}$ -50 ${}^{1}S_{0}$, полученные при разных углах между волновыми векторами \mathbf{k}_{1} и \mathbf{k}_{2} .

Запишем ширину двухфотонного резонанса в виде [10]

$$\Delta \omega = \Delta \omega_B + 2(\ln 2)^{1/2} |\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2| u_{th}, \qquad (1)$$

где $\Delta \omega_B$ — уширение, не связанное с эффектом Доплера; u_{th} — характерная тепловая скорость. Тепловая скорость выражалась через температуру атомов T и массу атомов m следующим образом:

$$u_{th} = \sqrt{\frac{2k_BT}{m}}.$$
 (2)

Модуль суммы волновых векторов связан с углом α следующей формулой:

$$|\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2| = \sqrt{k_1^2 + k_2^2 - 2k_1k_2\cos\alpha},$$
 (3)

где $k_i = 1/\lambda_i$ — модули волновых векторов.

Х

Температуру атомов можно вычислить путём сравнения ширин двухфотонных спектральных резонансов, полученных для разного значения угла α:

$$T = \frac{m}{2k_B} \left\{ (\Delta \omega' - \Delta \omega) \times \left[2(\ln 2)^{1/2} (|\mathbf{k}_1' + \mathbf{k}_2'| - |\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2|) \right]^{-1} \right\}^2.$$
(4)

На рис. 3 представлен график зависимости температуры газа атомов в МОЛ от отстройки охлаждающего лазерного излучения, а также дана оценка температуры облака холодных атомов по простой доплеровской теории [10]:



Рис. 2. Двухфотонные когерентные резонансы на переходе $4s^2 {}^1S_0 - 50 {}^1S_0$ в случае встречных волновых векторов \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_2 ($\alpha = 0$) и под углом $\alpha = 60^\circ$. Штриховые кривые — аппроксимация функцией Фойгта с шириной FWHM, равной 4,5 МГц ($\alpha = 0$) и 9,0 МГц ($\alpha = 60^\circ$).



Рис. 3. Зависимость температуры от отстройки частоты пучков МОЛ. Штриховой линией обозначено значение доплеровского предела для кальция 0,831 мК [13]. Сплошная кривая — теоретическая зависимость температуры от отстройки частоты охлаждающего излучения по доплеровской теории (5).

$$k_{B}T = \frac{h\gamma_{2}}{4} \frac{1 + I_{tot}/I_{s} + (2\Delta/\gamma_{2})^{2}}{|2\Delta|/\gamma_{2}},$$
 (5)

где *T* — температура атомов, γ_2 — скорость спонтанного распада охлаждающего перехода 4s² ¹S₀—4s4p¹P₁, *I*_{tot} — полная интенсивность пучков МОЛ, *I*_s = 60 мВт/см² — интенсивность насыщения на переходе охлаждения, Δ — отстройка пучков МОЛ. Эксперимент проходил при следующих значениях параметров: $\gamma_2 = 34$ МГц, *I*_{tot} = 19,3 мВт/см². Хотя доплеровская теория не является точной, мы получили хорошее согласие эксперимента и теории. В работе [14] при измерении температуры по баллистическому разлёту были получены схожие результаты. Интенсивность охлаждающего излучения в нашем случае далека от насыщения.

В заключение хотелось бы отметить, что при определении температуры атомов ⁴⁰Ca в MOЛ, в отличие от ⁷Li [10], нам не удалось получить двухфотонный когерентный резонанс в случае сонаправленных пучков. Это объясняется тем, что температура атомов в MOЛ с ⁴⁰Ca на порядок больше температуры в MOЛ с ⁷Li, резонанс в случае⁴⁰Ca намного шире, и нам не хватило мощности лазера с волновым вектором \mathbf{k}_2 для получения резонанса в случае сонаправленных пучков. Поэтому для получения второго узкого когерентного резонанса нам пришлось изменить угол между волновыми векторами до $\alpha = 60^{\circ}$. В случае ещё больших температур можно использовать ещё меньшие углы. Поэтому разработанный подход с изменением угла является универсальным и может быть применён также для измерения температуры в ячейках с горячим газом. Отметим, что возможно бездоплеровское возбуждение ридберговских состояний через трёхфотонные переходы [15].

Источник финансирования. Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 18–12–00424).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Honda K., Takahashi Y., Kuwamoto T., et al. // Phys. Rev. A. 1999. V. 59. № 2. P. R934–R937.
- Loftus T., Bochinski J.R., Mossberg T.W. // Phys. Rev. A. 2000. V. 61. 061401.
- Xu X., Loftus T.H., Smith M.J. // Phys. Rev. A. 2002. V. 66. 011401.
- Cristiani M., Valenzuela T., Gothe H. // Phys. Rev. A. 2010. V. 81. 063416.
- Choi S.-K., Park S.-E., Chen J. // Phys. Rev. A. 2008. V. 77. 015405.
- Meacher D. R., Boiron D., Metcalf H. // Phys. Rev. A. 1994. V. 50. № 3. P. R1992–R1994.
- 7. *Mitsunaga M., Yamashita M., Koashi M. //* Opt. Lett. 1998. V. 23. № 11. P. 840–842.
- Tabosa J. W.R., Lezama A., Cardoso G.C. // Opt. Commun. 1999. V. 165. Iss. 1–3. P. 59–64.
- Sautenkov V.A., Saakyan S.A., Vilshanskaya E.V. // J. Russ. Laser Res. 2017. V. 38. № 1. P. 91–95.
- Sautenkov V.A., Saakyan S.A., Bobrov A.A. // J. Opt. Soc. Amer. B. 2018. V. 35. № 7. P. 1546–1551.
- 11. *Bobrov A.A., Saakyan S.A., Sautenkov V.A.* // Quantum Electron. 2018. V. 48. № 5. P. 438–442.
- 12. Зеленер Б.Б., Саакян С.А., Саутенков В.А. // Письма в ЖЭТФ. 2015. Т. 148. № 11. С. 1–6.
- 13. *Cavasso Filho R.L., Magno W.C., Manoel D.A.* // J. Opt. Soc. Amer. B. 2003. V. 20. № 7. P. 994–1002.
- Witte A., Kisters T., Riehle F. // J. Opt. Soc. Amer. B. 1992. V. 9. № 7. P. 1030–1037.
- 15. Ryabtsev I.I., Beterov I.I., Tretyakov D.B., Entin V.M., Yakshina E.A. // Phys. Rev. A. 2011. V. 84. 053409.

ЗЕЛЕНЕР и др.

TEMPERATURE MEASUREMENTS OF OPTICALLY COOLED CALCIUM ATOMS USING DIFFERENTIAL TWO-PHOTON SPECTROSCOPY

B. B. Zelener, A. A. Bobrov, E. V. Vilshanskaya,I. D. Arshinova, S. A. Saakyan, V. A. Sautenkov,B. V. Zelener, Academician of the RAS V. E. Fortov

Joint Institute of High Temperature of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

Received November 19, 2018

A differential two-photon method of measuring the temperature of 40 Ca atoms in a continuously operating magneto-optical trap is demonstrated. Coherent two-photon resonances at the $4s^2 {}^1S_0$ -50 1S_0 Rydberg transition have been investigated experimentally using resonance laser beams propagating at different angles. The temperature of the cloud of 40 Ca atoms was measured depending on the frequency detuning of the cooling laser radiation.

Keywords: magneto-optical trap, Rydberg atoms, two-photon spectroscopy, spectral broadening.

——— МЕХАНИКА =

УДК 531.384

РАЗГОН ВОЛЧКА ЧАПЛЫГИНА ПРИ ПОМОЩИ РОТОРОВ А. В. Борисов^{1,2}, А. А. Килин^{1,3}, Е. Н. Пивоварова^{2,3,*}

Представлено академиком РАН В.В. Козловым 20.09.2018 г.

Поступило 27.09.2018 г.

Рассматривается управление движением динамически несимметричного неуравновешенного шара (волчка Чаплыгина) при помощи двух перпендикулярных роторов. Предложен механизм управления при помощи периодического изменения гиростатического момента системы, приводящий к неограниченному разгону. Сформулирована общая гипотеза о механизме разгона тел сферической формы по плоскости за счёт периодического изменения параметров системы.

Ключевые слова: неголономная связь, разгон, волчок Чаплыгина, периодическое возмущение.

DOI: https://doi.org/10.31857/S0869-56524853285-289

Ускорение в неголономных системах, которое достигается с помощью изменения различных массо-динамических параметров, играет важную роль не только с точки зрения фундаментальных исследований, но и в различных приложениях. В частности, его изучение является одной из задач управления различными роботами. Недавно был получен ряд новых результатов в связи с ускорением саней Чаплыгина (являющихся простейшим примером колёсного робота), которое достигается с помощью изменения положения центра масс или гиростатического момента [1–3].

Задача об ускорении шара (сфероробота) является существенно более сложной и до сих пор не была решена. Она имеет бо́льшую размерность и больше возможностей изменения различных параметров. В данной работе мы начинаем исследование этой задачи. Нами предложен механизм ускорения шара с помощью изменения его гиростатического момента, а также высказана гипотеза насчёт общего механизма ускорения шаров. Кроме того, сформулированы дальнейшие более сложные задачи об описании этого механизма ускорения и его теоретического исследования. К сожалению, эти вопросы до сих пор не решены, поскольку результаты работы имеют в основном численный характер.

УРАВНЕНИЯ ДВИЖЕНИЯ

Рассмотрим качение динамически несимметричного неуравновешенного шара по горизонтальной плоскости в рамках модели резинового тела [4–7] (рис. 1), т.е. будем полагать, что отсутствует проскальзывание в точке контакта, а вертикальная составляющая угловой скорости равна нулю. Обозначим *R* и *m* радиус и массу шара, $\mathbf{a} = (a_1, a_2, a_3)$ вектор смещения центра масс шара относительно геометрического центра, $\mathbf{I} = \text{diag}(I_1, I_2, I_3)$ — центральный тензор инерции шара. Будем полагать, что внутри шара установлены некомпланарные роторы, создающие переменный гиростатический момент **K**(*t*), но не влияющие на распределение масс в системе.

Для описания динамики волчка введём две системы координат: неподвижная система *OXYZ* с ортами α , β , γ ; подвижная система *Cxyz* с ортами \mathbf{e}_1 , \mathbf{e}_2 , \mathbf{e}_3 ,



Рис. 1. Схематическая модель волчка Чаплыгина на плоскости.

¹ Удмуртский государственный университет, Ижевск

² Центр технологий компонентов робототехники

и мехатроники, Университет Иннополис,

Республика Татарстан

³ Московский физико-технический институт

⁽национальный исследовательский университет),

Долгопрудный Московской обл.

^{*}E-mail: archive@rcd.ru

жёстко связанная с телом, начало координат которой совпадает с центром масс тела. В дальнейшем полагаем, что все векторы записаны в проекциях на оси подвижной системы координат *Схуг*.

Условия отсутствия проскальзывания в точке контакта и верчения вокруг вертикали описываются соответственно следующими уравнениями связей:

$$\mathbf{v} + \mathbf{\omega} \times \mathbf{r} = 0, \quad (\mathbf{\omega}, \mathbf{\gamma}) = 0,$$

где **v**, ω — скорость центра масс и угловая скорость шара, γ — вектор нормали к опорной плоскости, **r** = $-R\gamma$ – **a** — радиус-вектор точки контакта.

Уравнения движения системы могут быть получены из принципа Даламбера—Лагранжа и записаны в квазискоростях с неопределёнными множителями в виде (подробный вывод уравнений см. в [4]):

$$\dot{\mathbf{I}}\dot{\boldsymbol{\omega}} + \dot{\mathbf{K}} = (\dot{\mathbf{I}}\boldsymbol{\omega} + \mathbf{K}) \times \boldsymbol{\omega} - m\mathbf{r} \times (\boldsymbol{\omega} \times \dot{\mathbf{r}}) + m\mathbf{g}(\boldsymbol{\gamma} \times \mathbf{a}) + \lambda_0 \boldsymbol{\gamma}, \quad \dot{\boldsymbol{\gamma}} = \boldsymbol{\gamma} \times \boldsymbol{\omega}, \quad (1)$$

где $\tilde{\mathbf{I}} = \mathbf{I} + m(\mathbf{r}, \mathbf{r}) \cdot \mathbf{E} - m\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}^{T}$ — тензор инерции шара относительно точки контакта, \mathbf{E} — единичная матрица 3 × 3, \mathbf{g} — ускорение свободного падения. Неопределённый множитель λ_0 соответствует связи отсутствия верчения и имеет вид

$$\lambda_0 = -\frac{(\tilde{\mathbf{I}}^{-1}\boldsymbol{\gamma}, (\tilde{\mathbf{I}}\boldsymbol{\omega} + \mathbf{K}) \times \boldsymbol{\omega} - m\mathbf{r} \times (\boldsymbol{\omega} \times \dot{\mathbf{r}}) + m\mathbf{g}(\boldsymbol{\gamma} \times \mathbf{a}) - \dot{\mathbf{K}})}{(\boldsymbol{\gamma}, \tilde{\mathbf{I}}^{-1}\boldsymbol{\gamma})}$$

Для полного описания движения шара в абсолютном пространстве уравнения (1) необходимо дополнить квадратурами, описывающими ориентацию шара в пространстве и траекторию точки контакта:

$$\dot{\alpha} = \alpha \times \omega, \quad \beta = \beta \times \omega,$$

 $\dot{X} = R(\omega, \beta), \quad \dot{Y} = -R(\omega, \alpha)$

Здесь *X* и *Y* — координаты точки контакта (или геометрического центра шара) в неподвижной системе координат.

Так как в общем случае вектор гиростатического момента \mathbf{K} является заданной функцией времени, система (1) является неавтономной системой шести дифференциальных уравнений первого порядка.

Система (1) допускает два первых интеграла:

геометрический

$$\gamma^2 = 1; \tag{2}$$

связь отсутствия верчения относительно вертикали

$$(\boldsymbol{\omega},\,\boldsymbol{\gamma})=0. \tag{3}$$

Таким образом, на заданном уровне интегралов движения она сводится к неавтономной системе четырёх дифференциальных уравнений.

В случае если гиростатический момент **К** является постоянным, система допускает также интеграл энергии

$$\mathcal{E} = \frac{1}{2}(\omega, \tilde{\mathbf{I}}\omega) - m\mathbf{g}(\mathbf{r}, \gamma).$$

В общем случае переменного гиростатического момента энергия начинает зависеть от времени. Рассмотрим далее вопрос о возможности неограниченного роста энергии при качении шара.

РАЗГОН

1. Сформулируем основной вопрос о возможности разгона рассматриваемой системы следующим образом: можно ли подобрать массо-геометрические параметры шара и закон изменения гиростатического момента так, чтобы ограниченные изменения гиростатического момента приводили к неограниченному росту энергии (и скорости) шара?

Для ответа на данный вопрос мы рассмотрим исходную систему, не зависящую от времени, и попытаемся сделать выводы о наличии или отсутствии разгона в системе, пользуясь какими-либо её свойствами. Для этого мы введём понятие замороженная система. Под замороженной мы понимаем систему, в которой гиростатический момент **К** является постоянной величиной и равен величине гиростатического момента исходной задачи в различные моменты времени.

Уравнения движения замороженной системы при $\mathbf{K} = \text{const}$ имеют вид

$$\tilde{\mathbf{I}}\dot{\boldsymbol{\omega}} = (\tilde{\mathbf{I}}\boldsymbol{\omega} + \mathbf{K}) \times \boldsymbol{\omega} - m\mathbf{r} \times (\boldsymbol{\omega} \times \dot{\mathbf{r}}) + m\mathbf{g}(\boldsymbol{\gamma} \times \mathbf{a}) + \lambda_0 \boldsymbol{\gamma}, \quad \dot{\boldsymbol{\gamma}} = \boldsymbol{\gamma} \times \boldsymbol{\omega}, \quad (4)$$

где

$$\lambda_0 = -\frac{(\tilde{\mathbf{I}}^{-1}\boldsymbol{\gamma}, (\tilde{\mathbf{I}}\boldsymbol{\omega} + \mathbf{K}) \times \boldsymbol{\omega} - m\mathbf{r} \times (\boldsymbol{\omega} \times \dot{\mathbf{r}}) + mg(\boldsymbol{\gamma} \times \mathbf{a}))}{(\boldsymbol{\gamma}, \tilde{\mathbf{I}}^{-1}\boldsymbol{\gamma})}.$$

Уравнения (4) допускают три интеграла движения:

геометрический

$$\gamma^2 = 1; \tag{5}$$

связь отсутствия верчения относительно вертикали

$$(\boldsymbol{\omega}, \boldsymbol{\gamma}) = 0; \tag{6}$$

энергия

$$\mathcal{E} = \frac{1}{2}(\boldsymbol{\omega}, \, \tilde{\mathbf{I}}\boldsymbol{\omega}) - m\mathbf{g}(\mathbf{r}, \, \boldsymbol{\gamma}). \tag{7}$$

Данная система может быть редуцирована на фиксированный уровень первых интегралов движения (5), (6). В результате редукции мы получим автономную систему четырёх дифференциальных уравнений, которые сохраняют интеграл энергии (7).

Зафиксировав уровень интеграла энергии \mathcal{E} , мы можем стандартным образом [8] построить для этой системы отображение Пуанкаре.

Сформулируем следующую гипотезу.

Гипотеза. Разгон в неголономных системах при помощи периодического изменения параметров от времени возможен в случае, если в соответствующей замороженной в произвольный момент времени системе существуют простые аттракторы (репеллеры), причём при периодическом изменении параметров происходит периодическое чередование аттрактора и репеллера на фазовой плоскости.

Численные эксперименты показали, что для рассматриваемой системы такой разгон, удовлетворяющий гипотезе, возможен при одновременном выполнении следующих условий:

 центр масс шара смещён в одной из главных плоскостей инерции;

 главные моменты инерции, соответствующие плоскости, в которой смещён центр масс, не равны между собой;

3) вектор гиростатического момента равномерно вращается в той же главной плоскости инерции, в которой смещён центр масс шара.

В качестве примера рассмотрим разгон шара с массо-геометрическими параметрами

$$m = 1, R = 3, I = \text{diag}(2, 6, 5),$$

 $\mathbf{a} = (-1, 0, 1, 5), \mathbf{g} = 9, 8$ (8)

с помощью управляющих воздействий вида

$$\mathbf{K} = k(-\sin\Omega t, 0, \cos\Omega t), \quad k = 1, \quad \Omega = 0, 1, \quad (9)$$

где k, Ω — постоянные параметры. Таким образом, в системе координат, связанной с шаром, вектор гиростатического момента совершает вращение по окружности радиуса k в плоскости e_1e_3 (рис. 1).

Замечание. В общем случае направление вектора гиростатического момента в начальный момент времени задаётся дополнительным параметром α_0

$$\mathbf{K} = k(-\sin(\Omega t + \alpha_0), 0, \cos(\Omega t + \alpha_0)),$$

но в численных экспериментах мы будем полагать $\alpha_0 = 0$, поскольку при исследовании динамики сис-

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК том 485 № 3 2019

темы на больших временах начальное положение вектора К влияния на результаты не оказывает.

2. Для исследования и визуализации динамики системы выполним редукцию уравнений движения (1) на уровень интегралов (2), (3) с помощью перехода к переменным, аналогичным переменным Андуайе—Депри [8]:

$$\omega_1 = G\sqrt{1 - y^2} \sin l, \quad \gamma_1 = y \cos g \sin l + \sin g \cos l,$$

$$\omega_2 = G\sqrt{1 - y^2} \cos l, \quad \gamma_2 = y \cos g \cos l - \sin g \sin l, \quad (10)$$

$$\omega_3 = Gy, \quad \gamma_3 = -\sqrt{1 - y^2} \cos g.$$

Уравнения движения в новых переменных (10) представляют собой систему четырёх дифференциальных уравнений с периодическими по времени коэффициентами. В четырёхмерном фазовом пространстве $\mathcal{G}^4 = \{(l, y, g, G)\}$ фазовый поток редуцированной системы генерирует четырёхмерное отображение через период $T = 2\pi/\Omega$:

$$\Pi_4^t \colon \mathcal{G}^4 \to \mathcal{G}^4. \tag{11}$$

Для визуализации данного отображения мы будем приводить его проекцию в пространство $\mathcal{G}^3 = \{(l, y, G)\}.$

Рассмотрим пример движения шара с параметрами (8) и управлениями (9), при которых наблюдается разгон. Начальные условия зададим следующим образом:

$$l = \pi, y = 0,5, g = \pi, G = 5.$$
 (12)

На рис. 2 приведена проекция отображения (11) в пространство \mathcal{G}^3 при указанных начальных усло-



Рис. 2. Проекция отображения через период $T = 2\pi/\Omega$ при начальных условиях (12).



Рис. 3. Энергия системы в зависимости от времени и её увеличенные фрагменты.

виях. Рисунок демонстрирует рост модуля угловой скорости волчка G и уменьшения амплитуды колебаний проекций ω_1 , ω_3 (т.е. ширины "трубки").

Зависимость энергии системы для траектории с начальными условиями (12) изображена на рис. 3. Видно, что энергия растёт линейно по времени, следовательно, угловая скорость должна иметь рост как $t^{1/2}$.

Замечание. Интересно, что в другой неголономной задаче о разгоне саней за счёт периодических колебаний движущейся массы [2, 3] или вращения гиростата [1] скорость системы растёт как $t^{1/3}$.

Численные эксперименты показывают, что амплитуда колебаний угловых скоростей ω_1, ω_3 уменьшается со временем. Однако вопрос об асимптотике данных амплитуд при $t \to \infty$ остаётся открытым, а его решение требует применения асимптотических методов анализа.

При указанных массо-геометрических параметрах (8), управлении (9) и начальных условиях (12) в абсолютном пространстве шар совершает вращения, близкие к перманентным, и катится в среднем вдоль прямой. Траектория точки контакта шара на плоскости (X, Y) приведена на рис. 4.

Замечание. При параметрах системы, не удовлетворяющих предложенной гипотезе, разгона в рассматриваемой системе нам обнаружить не удалось. Например, в случае если выбрать параметры (8), но задать смещение центра масс в виде $\mathbf{a} = (0, 0, 1, 5)$, либо также взять параметры (8), а тензор инерции выбрать осесимметричным $\mathbf{I} = \text{diag}(5, 6, 5)$. В обоих этих случаях у замороженной системы



Рис. 4. Траектория точки контакта шара на плоскости (*X*, *Y*).

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК том 485 № 3 2019
с **а** \perp **К** или **а** \parallel **К** отсутствуют простые аттракторы (репеллеры) и эффекта разгона не наблюдается.

В заключение отметим, что природа разгона в неголономных системах существенно отличается от случая гамильтоновых систем [9–12]. Он обусловлен в первую очередь наличием асимптотических решений замороженной системы. Однако механизм этого разгона до конца не ясен. Интересным вопросом также является определение связи (или её отсутствия) между гамильтоновым и неголономным механизмами разгона в случае, когда неголономная система допускает гамильтоново представление [13, 14].

Дальнейшее исследование зависимости разгона от параметров системы, а также изучение различных модельных задач позволят прояснить природу разгона в неголономных системах.

Источники финансирования. Работа А.В. Борисова (раздел 1) поддержана грантом РНФ № 15–12– 20035. Работа А.А. Килина выполнена в МФТИ в рамках проекта 5–100 государственной поддержки ведущих университетов Российской Федерации и поддержана грантом РФФИ № 18–08–00999-а. Работа Е.Н. Пивоваровой поддержана грантом РФФИ № 18–29–10051-мк.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Bizyaev I.A., Borisov A.V., Kozlov V.V., Mamaev I.S.* Fermi-Like Acceleration and Power-Law Energy Growth in Nonholonomic Systems // Nonlinearity. In press.
- Bizyaev I.A., Borisov A.V., Kuznetsov S.P. Chaplygin Sleigh with Periodically Oscillating Internal Mass // EPL. 2017. V. 119. № 6. 60008. 7 p.
- 3. *Bizyaev I.A., Borisov A.V., Mamaev I.S.* The Chaplygin Sleigh with Parametric Excitation: Chaotic Dynamics

and Nonholonomic Acceleration // Regul. Chaotic Dyn. 2017. V. 22. № 8. P. 955–975.

- 4. *Borisov A.V., Mamaev I.S., Bizyaev I.A.* The Hierarchy of Dynamics of a Rigid Body Rolling without Slipping and Spinning on a Plane and a Sphere // Regul. Chaotic Dyn. 2013. V. 18. № 3. P. 277–328.
- 5. *Cendra H., Etchechoury M.* Rolling of a Symmetric Sphere on a Horizontal Plane without Sliding or Slipping // Rept. Math. Phys. 2006. V. 57. № 3. P. 367–374.
- *Ehlers K.M., Koiller J.* Rubber Rolling: Geometry and Dynamics of 2–3–5 Distributions. In: Proc. IUTAM Symp. 2006 on Hamiltonian Dynamics, Vortex Structures, Turbulence. Moscow, 25–30 August 2006. M., 2006. P. 469–480.
- 7. *Koiller J., Ehlers K.M.* Rubber Rolling over a Sphere // Regul. Chaotic Dyn. 2007. V. 12. № 2. P. 127–152.
- Борисов А.В., Мамаев И.С. Динамика твердого тела. Гамильтоновы методы, интегрируемость, хаос. Ижевск: НИЦ "РХД" / Ин-т компьют. исслед., 2005.
- Bolotin S., Treschev D. Unbounded Growth of Energy in Nonautonomous Hamiltonian Systems // Nonlinearity. 1999. V. 12. P. 365–388.
- 10. *Gelfreich V., Rom-Kedar V., Turaev D.* Fermi Acceleration and Adiabatic Invariants for Non-Autonomous Billiards // Chaos. 2012. V. 22. 033116.
- 11. *Lenz F., Diakonos F.K., Schmelcher P.* Tunable Fermi Acceleration in the Driven Elliptical Billiard // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. 014103.
- Pereira T., Turaev D. Exponential Energy Growth in Adiabatically Changing Hamiltonian Systems // Phys. Rev. E. 2015. V. 91. 010901.
- Borisov A.V., Mamaev I.S. Isomorphism and Hamilton Representation of Some Nonholonomic Systems // Sib. Math. J. 2007. V. 48. № 1. P. 26–36.
- 14. *Borisov A.V., Kilin A.A., Mamaev I.S.* Hamiltonicity and Integrability of the Suslov Problem // Regul. Chaotic Dyn. 2011. V. 16. № 1/2. P. 104–116.

SPEEDUP OF A CHAPLYGIN TOP BY MEANS OF ROTORS A. V. Borisov^{1,2}, A. A. Kilin^{1,3}, E. N. Pivovarova^{2,3}

¹ Udmurt State University, Izhevsk, Russian Federation
 ² Research Robotics Development Center, Kazan, Russian Federation
 ³ Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudni, Moscow Region, Russian Federation

Presented by Academician of the RAS V.V. Kozlov September 20, 2018

Received September 27, 2018

In this paper we consider the control of the motion of a dynamically asymmetric unbalanced ball (Chaplygin top) by means of two perpendicular rotors. We propose a mechanism for control by periodically changing the gyrostatic momentum of the system, which leads to an unbounded speedup. We then formulate a general hypothesis of the mechanism for speeding up spherical bodies on a plane by periodically changing the system parameters.

Keywords: nonholonomic constraint, speedup, Chaplygin top, periodic oscillations.

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК том 485 № 3 2019

———— МЕХАНИКА ——

УДК 533.6.011.72

УПРАВЛЕНИЕ СТРУКТУРОЙ ОБТЕКАНИЯ РОМБОВИДНОГО КРЫЛА В СВЕРХЗВУКОВОМ ПОТОКЕ

М. А. Зубин*, Ф. А. Максимов, Н. А. Остапенко

Представлено академиком РАН В.А. Левиным 10.09.2018 г.

Поступило 23.10.2018 г.

Представлены некоторые результаты численного исследования возможности управления структурой течения около V-образного крыла с углом раскрытия, большим π , при несимметричном обтекании сверхзвуковым потоком на режимах с присоединёнными к передним кромкам ударными волнами либо с центрированной волной разрежения на подветренной консоли.

Ключевые слова: сверхзвуковые конические течения, ударные волны, вихревые особенности Ферри, управление структурой течения, V-образное крыло.

DOI: https://doi.org/10.31857/S0869-56524853290-294

1. В [1, 2] теоретически и экспериментально изучены разнообразные, ранее не описанные структуры течения в ударном слое около ромбовидного крыла. Особое внимание было обращено на режим течения со срывным вихрем в ударном слое непосредственно за точкой излома поперечного контура на подветренной консоли на режимах обтекания с углом скольжения [2]. Существование таких структур отмечено в достаточно широком диапазоне изменения угла скольжения, пока в окрестности точки излома в коническом течении на сфере не создалутся условия, обеспечивающие существование центрированной волны разрежения, после чего вихрь отсоединяется от точки излома поперечного контура и перемещается вниз по потоку. На указанных режимах были отмечены максимумы давления в критической точке растекания, куда приходит линия тока, замыкающая срывной вихрь, и соответствующие высокие отрицательные градиенты давления во внутреннюю область вихря, приводящие как к реализации в вихре внутреннего течения с отрывом турбулентного пограничного слоя, так и к переходу его от дозвукового к сверхзвуковому [2]. Наличие около ромбовидного крыла подобных структур в достаточно широком диапазоне изменения угла скольжения предполагает возможность существования высоких тепловых потоков к консоли крыла в окрестности точки замыкания срывного вихря точки присоединения и растекания потока. Это обстоятельство указывает на то, что в течении за точкой излома могут реализоваться неблагоприятные условия по теплопередаче, порождаемые газодинамической структурой течения.

В качестве геометрической характеристики обтекаемого тела, способной качественно изменить структуру течения на подветренной консоли крыла (рис. 1а, $\gamma \mu \beta$ — угол раскрытия и угол при вершине консоли крыла, $\alpha u \vartheta > 0$ — углы атаки и скольжения, U_{∞} — скорость невозмущённого потока), предложено выбрать кривизну дуги окружности, сглаживающей излом поперечного контура крыла в плоскости симметрии, или, другими словами, угол δ полураствора конуса, вписанного во внутренний двугранный угол между консолями крыла.

Использованный в работе метод численного расчёта описан в [1] и адаптирован к геометрии ромбовидного крыла с коническим скруглением в окрестности центральной хорды. Углы атаки и скольжения определяются по положению центральной хорды исходного крыла без скругления. Распределение давления на поверхности крыла в коническом течении приводится в зависимости от длины дуги *L* поперечного сечения, отсчитываемой от плоскости симметрии крыла.

2. Приведены результаты расчётов обтекания ромбовидного крыла с углами $\gamma = 240^{\circ}$ и $\beta = 45^{\circ}$ при числах Маха невозмущённого потока M = 3 и 6 в рамках теории идеального газа. Иллюстративный материал относится к режимам обтекания крыла при M = 3, $\alpha = 4^{\circ}$, $\vartheta = 10^{\circ}$ и различных значениях угла δ . На рис. 1 изображены структуры течения на подветренной консоли крыла в окрестности плоскости симметрии крыльев с $\delta = 0$ (а) и $\delta = 1^{\circ}$ (б) (изомахи на сфере и линии тока — линии со стрел-

Научно-исследовательский институт механики Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова

^{*}E-mail: zubinma@mail.ru



Рис. 1. Ромбовидное крыло (γ и β — угол раскрытия и угол при вершине консолей крыла, α и ϑ — углы атаки и скольжения); структуры течения на подветренной консоли в окрестности плоскости симметрии крыла с $\gamma = 240^{\circ}$ и $\beta = 45^{\circ}$ при M = 3, $\alpha = 4^{\circ}$, $\vartheta = 10^{\circ}$ (изомахи и линии тока — линии со стрелками); $\delta = 0$ (а), 1° (б).

ками). При $\delta = 0$ за точкой излома поперечного контура реализуется срывной вихрь со сверхзвуковыми областями течения в возвратном потоке и по его внешнему обводу. Рассматриваемый режим течения отличается клиновидной формой вихря в окрестности точки излома поперечного контура с углом, меньшим 60°, и слабым разрежением в центрированной волне, соответствующей излому между наветренной консолью и жидким клином [1]. С увеличением угла скольжения вихрь смещается от точки излома контура вниз по потоку и сопровождается λ-конфигурацией ударных волн, схожей с ударно-волновой системой при отрыве пограничного слоя под воздействием падающей на него ударной волны. При $\delta = 1^{\circ}$ (рис. 1б) структура течения в окрестности плоскости симметрии качественно отличается от структуры течения при $\delta = 0$ (рис. 1a). В окрестности скругления поперечного контура крыла реализуется разгон потока до сверхзвуковых скоростей на сфере, и перед сместившимся вниз по потоку вихрем образуется ударная волна, нор-

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК том 485 № 3 2019

мально падающая на стенку, с интенсивностью, отвечающей числу Маха скорости потока у её основания $M_n \approx 2,2$. Зависимость $M_n(\delta)$ представлена на рис. 2. Из неё следует, что при $\delta \approx 6^{\circ}$ ударная волна, предшествующая критической точке узлового типа на подветренной консоли (как будет видно из дальнейшего), уже не вызовет отрыва турбулентного пограничного слоя [3]. На рис. 2 приведены данные о положении *L* критических точек и других объектов на подветренной консоли относительно плоскости симметрии крыла в зависимости от δ. Символами 1-3 соответственно обозначены передняя (стекания) и задняя (растекания) критические точки вихря, а также узел линий тока, расположенный за вихрем вниз по потоку. Символами 4 и 5 нанесены положения ударной волны и точки сопряжения консоли крыла и конуса с полууглом раскрытия δ. Расчётные точки, обозначенные символами 1-5, аппроксимированы полиномами различной степени (кривые). Обращают внимание немонотонная зависимость положения ударной волны от δ (символы 4), а также его практическое



Рис. 2. Зависимость числа Маха M_n скорости, нормальной к падающей ударной волне, от угла δ полураствора конуса, вписанного между консолями крыла; L — положение на консоли крыла: 1, 2 — передней и задней критических точек вихря, 3 — узла линий тока, 4 — ударной волны, 5 — точки сопряжения консоли крыла и конуса с полууглом раскрытия δ .

совпадение с точкой сопряжения поверхности конуса и плоской подветренной консоли до $\delta \approx 4.7^{\circ}$. Вихрь, положение которого указано символами 1, 2, исчезает при $\delta \approx 4,5^{\circ}$ (рис. 2). На подветренной консоли продолжает существовать узел линий тока (символы 3) и ударная волна (символы 4), обеспечивающая торможение поперечного течения от сверхзвуковых скоростей до нуля в узле линий тока. На рис. 3 приведено распределение давления, отнесённого к давлению в невозмущённом потоке, на поверхности крыла в зависимости от длины дуги L поперечного контура, отсчитываемой от его плоскости симметрии. Кривые 1-8 соответствуют $\delta \in [0, 7]$ с шагом 1°. Следует иметь в виду, что при $\delta = 0$ реализуется течение в обе стороны от максимума $P(L \approx 0, 1)$: влево в возвратном потоке вихря до плоскости симметрии крыла с последовательным образованием двух скачков уплотнения и вправо до точки стекания поперечного потока (узел линий тока при $L \approx 0,205$, рис. 1а, 2), тогда как при $\delta > 0$ реализуется течение от плоскости симметрии крыла с образованием ударной волны. В интервале $\delta \in (0, 4, 5)$ вниз по потоку между ударной волной (рис. 2, символы 4) и узлом линий тока (символы 3) существуют критические точки (символы 1, 2), а при $\delta > 4,5^{\circ}$ поперечное течение реализуется от плоскости симметрии крыла до узла линий тока.

В целом можно сделать вывод, что при указанных выше значениях определяющих параметров скругление угловой точки поперечного контура ромбовидного крыла обеспечивает уже при $\delta > 6^\circ$ такие характеристики структуры течения в ударном слое,



Рис. 3. Распределения давления, отнесённого к давлению в невозмущённом потоке, на поверхности крыла с $\gamma = 240^{\circ}$ и $\beta = 45^{\circ}$ при M = 3, $\alpha = 4^{\circ}$, $\vartheta = 10^{\circ}$ в зависимости от длины дуги *L* поперечного контура, отсчитываемой от его плоскости симметрии; кривые: $\delta = 0$ (1), 1° (2), 2° (3), 3° (4), 4° (5), 5° (6), 6° (7), 7° (8).

при которых отсутствуют не только критические точки растекания, но и ударные волны с интенсивностью, достаточной для образования отрыва турбулентного пограничного слоя в реальном течении.

На рис. 4 приведены картины течения на подветренной консоли крыла при $\delta = 3$ и 4° с распределением энтропийной функции S и линиями тока (линии со стрелками). Подобные представленным здесь наборы критических точек наблюдались при обтекании V-образных крыльев в плоскости симметрии течения [4]. Отличие состоит лишь в том, что узел линий тока располагался в точке излома контура V-образного крыла, тогда как на ромбовидном крыле со скольжением он находится на подветренной консоли вниз по потоку. В [5] определены два критерия, выполнение которых необходимо для существования вихревых особенностей Ферри. Это число Маха скорости, нормальной лучу, проходящему через точку ветвления маховской конфигурации ударных волн, и скачок коэффициента восстановления полного давления на соответствующем контактном разрыве. Как видно, для существования невязких вихревых структур необходимо наличие точек ветвления ударных волн. Однако согласно рис. 4 точки ветвления скачков уплотнения в структуре течения отсутствуют. Этот факт позволяет заключить, что наличие контактного разрыва не является обязательным



Рис. 4. Картины течения на подветренной консоли крыла с $\gamma = 240^{\circ}$ и $\beta = 45^{\circ}$ при M = 3, $\alpha = 4^{\circ}$, $\vartheta = 10^{\circ}$ с распределением энтропийной функции *S* и линиями тока (линии со стрелками); $\delta = 3^{\circ}$ (a), 4° (б).

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК том 485 № 3 2019

θ	δ											
	0	0,25°	1°	2°	3°	4°	5°	6°	7°	8°	12°	14°
5°	Ι	Ι	IV									
10°	Ι	Ι	Ι	II	II	III	IV					
15°	Ι	II	V	V	V	V	V	V	V	V	IV	
20°	Ι	V	V	V	V	V	V	V	V	V	V	IV

Таблица 1

условием для существования вихревой особенности Ферри. Другими словами, контактный разрыв может быть представлен градиентным потоком с соответствующим скачком между уровнями коэффициента восстановления полного давления (энтропии) на некоторых границах. Достаточной должна быть и величина числа Маха скорости, нормальной к скачку уплотнения, форма которого обеспечивает градиентный поток. Если принять эту концепцию, то наблюдаемые в расчётах структуры течения получают естественное объяснение.

В табл. 1 представлены, согласно проведённым оценкам, характерные признаки структуры течения в ударном слое над подветренной консолью крыла при M = 3, α = 4°, ϑ = 5; 10; 15 и 20° для различных значений δ (перечисляются особенности течения от плоскости симметрии вниз по течению): I — вихрь (имеются передняя и задняя критические точки) и узел линий тока; II — вихревая особенность Ферри над точкой стекания седлового типа, точка растекания и узел линий тока; III — узел, точка растекания и узел линий тока; IV — узел линий тока; V — вихревая особенность Ферри над точкой стекания седлового типа, других особенностей на поверхности подветренной консоли нет. При всех значениях угла скольжения θ с увеличением радиуса скругления поперечного контура крыла в окрестности плоскости симметрии структура течения в ударном слое переходит к типу IV с узлом линий тока. При $\vartheta = 5^{\circ}$ число Маха на сфере в окрестности скругления поперечного контура не достигает критериальных значений [5]. Поэтому наблюдаемая при $\delta = 0,25^{\circ}$ структура течения отнесена к типу І. При $\delta = 1^{\circ}$ указанное число Маха в исследуемой области всюду меньше единицы. В случае $\vartheta = 10^\circ$ структура типа II реализуется при выполнении критериев существования невязких вихревых особенностей [5]. Переход от типа II к типу III (рис. 4) характеризуется нарушением критериев существования. Это же происходит и для $\vartheta = 15$ и 20° при переходе структуры течения от типа V к типу IV. Заметим, что интенсивность ударной волны, соответствующая развитому отрыву турбулентного пограничного слоя, приблизительно равна 2,5, что отвечает числу Маха составляющей скорости, нормальной ударной волне, приблизительно равному 1,5. Эта величина соответствует $\vartheta = 10$; 15 и 20° при $\delta = 4,5$; 11 и 19°. Следовательно, при значениях параметра скругления угловой точки поперечного контура, больших указанных выше, образующийся отрыв турбулентного пограничного слоя не вызовет существенных тепловых нагрузок на поверхности подветренной консоли.

Результаты расчётов указывают, что увеличение угла атаки приводит к уменьшению величины угла δ , отвечающей переходу к структурам типа III, IV. Так, для $\alpha = 10^{\circ}$, $\vartheta = 5$ и 20° структура типа IV реализуется при всех $\delta \ge 0.25^{\circ}$, а для $\vartheta = 10$ и 15° — при $\delta \approx 3^{\circ}$, в то время как при $\delta = 0$ имеет место структура типа I.

Увеличение числа Маха невозмущённого потока также способствует ускорению перехода к структурам течения типа III, IV. Так для M = 6 и $\alpha = 4^{\circ}$ переход осуществляется для $\vartheta = 5$ и 10° при $\delta \approx 1.2$ и 1°, а для $\vartheta = 15$ и 20° уже при $\delta = 0,25^\circ$ реализуется структура типа IV. Для $\alpha = 10^{\circ}$ структура течения типа IV наблюдается для $\vartheta = 5^{\circ}$ при $\delta \approx 1^{\circ}$, для $\vartheta = 10$; 15 и 20° — уже при $\delta = 0,25^\circ$. Заметим, что при $\delta = 0$, $\vartheta = 5$ и 10° реализуется структура течения типа I, а при $\vartheta = 15$ и 20° — структура типа IV. Следует указать, что для M = 6, $\alpha = 10^{\circ}$ и $\vartheta = 10$; 15 и 20° наблюдается новый тип структуры течения в ударном слое над подветренной консолью с висящим скачком уплотнения между поверхностью крыла и головной ударной волной. Его существование обусловлено наличием точки перегиба у линий тока, находящихся на некотором расстоянии от стенки.

Источник финансирования. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 18–01–00182).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Максимов* Ф.А., Остапенко Н.А. // ДАН. 2016. Т. 469. № 6. С. 680–685.
- 2. Зубин М.А., Максимов Ф.А., Остапенко Н.А. // ДАН. 2017. Т. 477. № 4. С. 410-414.
- 3. Зубин М.А., Остапенко Н.А. // Изв. АН СССР. МЖГ. 1983. № 6. С. 43–51.
- 4. Зубин М.А., Максимов Ф.А., Остапенко Н.А. // Изв. РАН. МЖГ. 2014. № 6. С. 118–134.
- 5. Зубин М.А., Максимов Ф.А., Остапенко Н.А. // ДАН. 2014. Т. 454. № 3. С. 282–288.

CONTROL OF THE STRUCTURE OF FLOW AROUND A RHOMBOID WING IN SUPERSONIC FLOW

M. A. Zubin, F. A. Maksimov, N. A. Ostapenko

Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation

Presented by Academician of the RAS V.A. Levin September 10, 2018

Received October 23, 2018

Certain results of the numerical investigation of the possibility of controlling the structure of flow near a V-shaped wing with an opening angle greater than π under an asymmetric flow around by a supersonic stream under the regimes with shock waves attached to the leading edges or with a centered rarefaction wave on the lee console are presented.

Keywords: supersonics conical flows, shock waves, Ferry vortex singularities, control of the structure of flow, V-shaped wing.

———— МЕХАНИКА ——

УДК 531.45:531.46

О ТРЕНИИ КАЧЕНИЯ

А. П. Иванов

Представлено академиком РАН В.В. Козловым 20.09.2018 г.

Поступило 02.10.2018 г.

Обсуждается характер зависимости трения качения от скорости для различных условий контакта. Принципиальное отличие качения от других видов относительного движения — скольжения и верчения состоит в том, что точки тела, контактирующие с опорой, меняются со временем. Вследствие деформаций имеется малая область контакта, и при вступлении в контакт точки тела имеют нормальную скорость, пропорциональную диаметру этой области. Для описания зависимости коэффициента трения от угловой скорости при "чистом" качении предлагается линейная зависимость, что допускает логическое объяснение и экспериментальную проверку. При комбинированном движении трение качения сохраняет свои свойства, причём трение скольжения и верчения приобретают свойства вязкого трения.

Ключевые слова: трение качения, комбинированное трение, вязкоупругие деформации.

DOI: https://doi.org/10.31857/S0869-56524853295-299

1. ВВЕДЕНИЕ

Движение твёрдого тела по шероховатой поверхности сопровождается рядом физических процессов, объединяемых понятием "трение". Ввиду их многообразия создание общей модели трения не представляется возможным, а отыскание отдельных закономерностей происходит по мере решения практических задач. Первые систематические эксперименты по трению скольжения, верчения и качения были проведены Кулоном в связи с проблемой спуска кораблей со стапеля в 1789 г. Для описания трения скольжения сейчас используют упрощённый (без учёта адгезионной составляющей) закон Кулона вида

$$F = -\mu N \frac{\mathbf{v}}{\upsilon},\tag{1}$$

где N — нормальная реакция, F — сила трения, v — относительная скорость, μ — коэффициент трения. Согласно данной формуле при постоянном коэффициенте μ сила трения не зависит от модуля скорости.

Позднее при исследовании тормозных систем была установлена более сложная зависимость трения от скорости при качении (так называемый штрибекэффект). Формула, аналогичная (1), описывает трение качения (по Кулону):

$$M = -\mu_0 N \frac{\omega}{\omega},\tag{2}$$

где M — момент трения качения, ω — угловая скорость, μ_0 — коэффициент трения, имеет размерность длины. Таким образом, момент M не зависит от модуля угловой скорости.

В связи с развитием колёсного транспорта выполнялись исследования зависимости коэффициента μ_0 от угловой скорости [1]. Поскольку непосредственные измерения затруднены ввиду наличия существенных аэродинамических сил, эта зависимость определялась на основе следующей математической модели:

$$\mu_0 = \alpha_0 + \alpha_2 \omega^2, \qquad (3)$$

где α_0, α_2 — постоянные величины.

Также проводились высокоточные измерения в более сложной системе: диск Эйлера в завершающей фазе движения [2], но здесь использовалась модель так называемого контурного трения, зависящего от перемещения точки контакта по окружности диска. Для его описания применялись гипотезы кулонова и вязкого трения, причём обе они оказались пригодны на определённых стадиях движения. В то же время гипотеза классического вязкого трения качения позволила объяснить попятное движение диска [3].

Цель данной работы — определение характера зависимости трения качения от угловой скорости для простых тел (цилиндр или шар) на основе модели контактных деформаций общего вида.

2. ХАРАКТЕР ДИССИПАЦИИ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ МОДЕЛЕЙ ТРЕНИЯ

Теорема об изменении кинетической энергии механической системы описывается формулой

Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Долгопрудный Московской обл.

^{*}E-mail: a-p-ivanov@inbox.ru

$$dT = dA^e + dA^i, \tag{4}$$

где T — кинетическая энергия, A^e и A^i — работа внешних и внутренних сил соответственно. Для исследования закономерностей трения целесообразно включить в систему движущееся тело и опору: тогда силы трения будут внутренними. В соответствии с общей схемой составления уравнений Лагранжа в обобщённых координатах $q \in R^n$ представим работу сил трения dA^f на виртуальном перемещении δq в виде

$$dA^f = \sum_{j=1}^n Q_j \delta q_j, \tag{5}$$

где Q_j — обобщённые силы, n — количество обобщённых координат. Формулы (4), (5) можно записать и с использованием мощностей:

$$\frac{dT}{dt} = W^e + W^i, \quad W^f = \sum_{j=1}^n Q_j \delta \dot{q}_j. \tag{6}$$

Заметим, что в частном случае силы трения, пропорциональной скорости, сумму в формуле (6) можно интерпретировать как дифференциал диссипативной функции Рэлея, квадратичной по ско-

ростям. В общем случае $Q_j \neq \frac{\partial A^f}{\partial q_j}, Q_j \neq \frac{\partial W^f}{\partial \dot{q}_j}$, и для вычисления обобщённых сил необходимо непосредственно вычислять dA^f .

2.1. Закон Кулона. Допустим, что трение скольжения описывается формулой (1), коэффициент трения не зависит от скоростей точек движущегося тела.

Физический смысл этого свойства при n = 1 следующий: с ростом пути, которое прошло тело, пропорционально возрастают необратимые деформации и диссипация в формуле (5), откуда Q = const. Иными словами, если отрезок пути фиксирован, то деформации, энергетические потери и сила трения не будут зависеть от скорости движения. Наблюдаемая в действительности зависимость коэффициента трения скольжения от относительной скорости объясняется изменением физических свойств контакта, вследствие чего сопротивление движению приобретает гидродинамические свойства.

Отметим, что кулоново трение можно задать при помощи обобщённой функции Рэлея вида

$$R = \sum_{j=1}^{k} \mu_j N_j |v_j|$$

где v_j — скорость точки контакта, μ_j — соответствующие коэффициенты трения, N_j — нормальные

реакции. Данное описание применимо лишь при условии, что N_i заданы (не зависят от скоростей).

В работах [4, 5] предложена идея описания диссипации в общем случае относительного движения на основе закона (1). При этом учёт качения основывался на асимметрии нормальных напряжений либо на проскальзывании в (неплоской) области контакта. Для "чистого" качения эти модели приводят к формуле (2).

Поскольку в основе перечисленных моделей лежит формула (1), они наследуют свойство независимости коэффициента трения от скорости или угловой скорости. Физической интерпретацией этого свойства может служить жёсткое колесо, катящееся по песку. Как показано в [6], гипотеза μ_0 = const не подтверждается на практике: в простом эксперименте круглый карандаш скатывается с наклонной плоскости с постоянной скоростью, при этом аэродинамическое сопротивление ничтожно. Единственно возможный механизм стабилизации возрастание коэффициента μ_0 с ростом угловой скорости.

2.2. Ударное сопротивление качению. При качении шестерёнок или гранёных тел возникают ударные взаимодействия в точках тела, вступающих в контакт с опорой с ненулевой скоростью [6, 7]. Практическими примерами являются дисковая борона-мотыга или система "звёздочка" [7]. Движение состоит из опорной (консервативной) фазы и ударов при смене "ног". Диссипация возникает при неупругих ударах. Система со сходной динамикой — шестигранный карандаш — рассмотрена в [6].

Заметим, что, указав на ударный характер диссипации и произведя расчёты ударных импульсов, авторы [6] не использовали полученные результаты для определения зависимости трения качения от угловой скорости, выдвинув вместо этого для последующего исследования гипотезу, согласно которой

$$\mu_0 = k\omega^p, \tag{7}$$

где k — некоторый коэффициент, p = 2 [7] или $p \in [1, 2]$ [6].

Проведём анализ этих предположений на основе исследования динамики "звёздочки". В контактной фазе тело движется как перевёрнутый маятник. При этом возникают нормальная реакция и деформации опоры.

Пусть *r* — расстояние от точки опоры до центра масс, *m* — масса тела, ρ — радиус инерции, *g* — ускорение свободного падения, φ — угол между опорной ногой и вертикалью. Уравнение движения маятника

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК том 485 № 3 2019

$$\rho^2 \ddot{\varphi} = gr \sin \varphi \tag{8}$$

допускает первый интеграл

$$\frac{1}{2}\rho^{2}\omega^{2} + gr\cos\phi = C = \frac{1}{2}\rho^{2}\omega_{0}^{2} + gr, \quad \omega = \dot{\phi}, \quad (9)$$

где ω_0 — угловая скорость в верхней точке. Нормальную и касательную составляющие реакции опоры R_n и R_t находим из общих теорем динамики:

$$R_n = P - r\omega^2 \cos\varphi, \quad R_t = mr(\ddot{\varphi}\cos\varphi - \omega^2\sin\varphi), \quad (10)$$

где значения $\ddot{\varphi}$ и ω определяются из формул (5), (6). Несложный анализ выражений (10) показывает, что величина R_n минимальна в верхней точке траектории при $\varphi = 0$. Это накладывает следующее ограничение на величину угловой скорости, гарантирующее безотрывное движение:

$$r\omega_0^2 \le P. \tag{11}$$

По соображениям симметрии суммарный момент реакции опоры относительно центра масс при движении на одной "ноге" равен нулю. Ненулевой момент возникает при ударной смене "ног". Считая удар неупругим, определим компоненты ударного импульса I_n и I_t из условия мгновенной остановки новой точки контакта. Уравнения Ньютона—Эйлера для импульсивного движения принимают вид

$$m\Delta v_t = I_t, \quad m\Delta v_n = I_n,$$

$$m\rho^2 \Delta \omega = r(I_t \cos \alpha + I_n \sin \alpha), \quad (12)$$

где α — половина угла между соседними "ногами", v_n и v_t — нормальная и касательная составляющие скорости центра масс. Скорость в точке удара (u_n, u_t) определяем по формуле Эйлера

$$u_n = v_n + \omega r \sin \alpha, \quad u_t = v_t + \omega r \cos \alpha.$$
 (13)

В начале удара $u_n = 2\omega r \sin \alpha$, $u_t = 0$, а в конце $u_n = u_t = 0$. Выражая компоненты ударного импульса из системы (12), (13), приходим к выражениям

$$I_n = -2mr\omega\sin\alpha \frac{1 + \chi\cos^2\alpha}{1 + \chi + 2\chi^2\sin^2\alpha\cos^2\alpha},$$
$$I_t = \frac{\chi\sin\alpha\cos\alpha}{1 + \chi\cos^2\alpha}I_n, \quad \chi = \frac{r^2}{\rho^2}.$$
(14)

Как следует из формулы (14), момент, пропорциональный ω, создаётся не только нормальной, но и касательной составляющими ударного импульса:

$$M = r(I_t \cos \alpha + I_n \sin \alpha). \tag{15}$$

Далее отметим, что согласно теореме Кельвина изменение кинетической энергии при неупругом ударе равно

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК том 485 № 3 2019

$$\Delta T = a\omega I_n = -O(\omega^2). \tag{16}$$

Кроме того, деформации и диссипация сопровождают также опорную (безударную) фазу, причём вследствие (10) потери складываются из константы и слагаемого $O(\omega^2)$. Следовательно, для трения качения в ударной модели справедлива формула (3).

К аналогичному выводу приводит рассмотрение (обобщённой) функции Рэлея (6), при этом $W = c_1 \omega + c_2 \omega^3$, поскольку фиксированный путь (между двумя последовательными ударами) проходится за время, обратно пропорциональное скорости.

Доказано следующее

Ут верждение 1. Для ударной модели трения зависимость коэффициента трения качения от угловой скорости в некотором интервале определяется формулой (3). Область применимости этой формулы ограничена интервалом $\omega_0 \in (\omega_1, \omega_2)$, где значение ω_1 определяется равенством $\omega_0 = 0$ в формуле (9), а значение ω_2 — формулой (11). Иными словами, колесо должно перекатиться через верхнюю точку и не потерять контакт с опорой.

2.3. Случай непрерывного контакта. Природа сопротивления качению круглых тел (шара или цилиндра) существенно зависит от упругих свойств тела и поверхности. В частности, при движении автомобиля по шоссе это сопротивление главным образом обусловлено гистерезисом при деформации шин [9]. Для описания зависимости коэффициента трения от угловой скорости предлагается использовать эмпирическую формулу, идентичную (3). Кроме того, на большой скорости движения в шине может возникнуть стоячая волна в виде бугорка в передней нижней части, что ведёт к существенному увеличению трения качения.

При движении катка по песку диссипация обусловлена деформацией поверхности, при этом общие энергетические потери пропорциональны весу и углу поворота. Следовательно, коэффициент трения не зависит от угловой скорости.

Задача о качении вязкоупругого цилиндра по основанию из того же материала была рассмотрена в [10]. Получено точное выражение для коэффициента трения качения в терминах модифицированных функций Бесселя. Не выписывая громоздкой формулы, отметим лишь, что при малых скоростях качения этот коэффициент выражается многочленом первой степени от угловой скорости. Случай, когда цилиндр жёсткий, а основание вязкоупругое, исследован аналогичным методом в [11]; показано, в частности, что коэффициент трения стремится к нулю как для бесконечно малой, так и для бесконечно большой угловой скорости.

Заметим, что эти выводы сделаны для сильно деформируемых материалов (например, резины). При анализе экспериментов по трению качения стальных шариков в [12, 13] показано, что коэффициент трения пропорционален угловой скорости. Для неоднородного шара (Чаплыгина) в [14] показано, что учёт только трения скольжения (сухого или вязкого) не даёт удовлетворительного согласия с экспериментом, более существенное влияние оказывает трение качения.

Воспользуемся для описания локальных деформаций твёрдых тел простейшей моделью Кельвина— Фойгта вида

$$\sigma = 2b\dot{\delta} + c^2\delta,\tag{17}$$

где δ — деформация, σ — напряжение, *b* и *c* — коэффициенты вязкости и жёсткости. Начальные условия для точки, вступающей в контакт: $\delta_0 = 0$, $\dot{\delta}_0 = \omega \varepsilon$, где ε — радиус области контакта. В соответствии с общим правилом нахождения обобщённых сил (в данном случае момента трения качения) оценим диссипацию при изменении угла поворота цилиндра на величину $d\varphi = R\varepsilon$. Траектория каждой из точек поверхности цилиндра — циклоида, параметр которой равен *R*. Потеря энергии происходит лишь за счёт вязкой составляющей в формуле (17), так как изменения общего объёма упругих деформаций не происходит. Следовательно, вновь приходим к выводу о пропорциональности коэффициента трения угловой скорости.

Проведённые рассуждения можно объединить следующим утверждением.

Утверждение 2. *Трение при качении твёрдых тел описывается формулой* (2), *где*

$$\mu_0 = \alpha_0 + \alpha_1 \omega, \tag{18}$$

а коэффициенты α_0 и α_1 подлежат экспериментальному определению в каждом конкретном случае. Наличие первого слагаемого в этой формуле обусловлено, в частности, адгезией, роль которой при малых скоростях качения может быть заметной.

3. ТРЕНИЕ ПРИ СЛОЖНОМ ДВИЖЕНИИ ШАРА

Динамика волчка Флерие (секстан) обусловлена комбинацией его верчения и скольжения точки опоры. Это устройство использовалось с конца XIX в., но сопутствующая теория была создана лишь в середине XX в. [8]. Эти виды относительного движения объединяет горизонтальность относительной скорости в точках области контакта, что позволяет локально применять закон Кулона на основе некоторой гипотезы о распределении нормальных напряжений.

Для учёта качения было предложено [4] модифицировать эту теорию, считая распределение асимметричным. В двухпараметрической модели [5] учитывались деформации шара и основания, причём также локально применялась формула (1). Перечисленные подходы приводят к выводу о неизменности силы и момента трения при пропорциональном увеличении скорости и угловой скорости.

Принципиальное отличие качения от верчения и скольжения состоит в наличии нормальной составляющей скорости точек тела, вступающих в контакт с опорой. Было предложено [4, 15] учитывать влияние качения на распределение нормальной нагрузки n(A) в круговом пятне контакта (радиуса R) посредством формулы

$$n(A) = n_0(A) \left(1 + \frac{k}{R\Omega} (r(A) \times \Omega, N) \right), \quad r(A) = OA, (19)$$

где O — центр круга, A — одна из точек пятна контакта, $n_0(A)$ — симметричное распределение в статике, Ω — вектор угловой скорости качения, k — некоторый безразмерный коэффициент. Последний подбирался из соображений соответствия эксперимента данным, причём для различных опытных данных получены значения $k \in (-0,5, 1)$ [15]. Рассмотрены свойства комбинированного трения для k = const > 0 [4]. При этом закономерности трения качения не обсуждались.

Согласно формуле (19) при постоянном значении коэффициента k распределение нормальной нагрузки не зависит от модуля угловой скорости, что приводит к сингулярности в точке $\Omega = 0$. Более удобную и правдоподобную модель можно построить, исходя из формулы (18) для нормальных напряжений: ввиду симметрии упругой составляющей в этой формуле к асимметрии приводит вязкая часть, пропорциональная угловой скорости качения. Вместо формулы (19) получаем

$$n(A) = n_0(A) \left(1 + \frac{k}{R} (r(A) \times \Omega, N) \right), \quad r(A) = OA.$$
 (20)

Отметим, что формула (20) приводит к допустимым значениям n(A) при условии $k|\Omega| \le 1$.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Принципиальное отличие качения от других видов относительного движения — скольжения и верчения — состоит в том, что точки тела, контактирующие с опорой, меняются со временем. Вследствие деформаций имеется малая область контакта, и при вступлении в контакт точки тела имеют нормальную скорость, пропорциональную диаметру этой области. Для описания коэффициента трения при "чистом" качении предлагается формула (18), которая допускает логическое объяснение и экспериментальную проверку.

При комбинированном движении трение качения сохраняет свои свойства, причём трение скольжения и верчения можно рассчитать на основе закона Кулона в локальной форме при учёте формулы (20) для изменённого распределения нормальной нагрузки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Wong J.Y.* Theory of Ground Vehicles. 3 ed. N.Y.: Wiley, 2001.
- 2. *Leine R.I.* Experimental and Theoretical Investigation of the Energy Dissipation of a Rolling Disk During Its Final Stage of Motion // Arch. Appl. Mech. 2009. V. 79. № 11. P. 1063–1082.
- Борисов А.В., Килин А.А., Караваев Ю.Л. О попятном движении катящегося диска // УФН. 2017. Т. 187. № 9. С. 1003–1006.
- 4. *Киреенков А.А.* Связанные модели трения качения и скольжения // ДАН. 2008. Т. 419. № 6. С. 759–762.

- 5. *Карапетян А.В.* Двухпараметрическая модель трения // ПММ. 2009. Т. 73. В. 4. С. 515–519.
- 6. *McDonald K.T.* Hexagonal Pencil Rolling on an Inclined Plane // RCD. 2008. V. 13. № 4. P. 332–343.
- 7. *Формальский А.М.* Перемещение антропоморфных механизмов. М.: Наука, 1982.
- Контенсу П. Связь между трением скольжения и трением верчения и ее учет в теории волчка. Проблемы гироскопии. М.: Мир, 1967. С. 60–77.
- 9. *Ma D., Liu C., Zhao Z., Zhang H.* Rolling Friction and Energy Dissipation in a Spinning Disk // Proc. Rog. Soc. London. A. 2014. V. 470. 20140191.
- 10. *Горячева И.Г.* Контактная задача качения вязкоупругого цилиндра по основанию из того же материала // ПММ. 1973. Т. 37. № 5. С. 877–885.
- Hunter S.C. The Rolling Contact of a Rigid Cylinder with a Viscoelastic Half Space // J. Appl. Mech. 1961. V. 28. № 4. P. 611–617.
- 12. *Persson B.N.J.* Rolling Friction for Hard Cylinder and Sphere on Viscoelastic Solid // The Europ. Phys. J. E. 2010. V. 33. № 4. P. 327–333.
- 13. Borisov A.V., Ivanova T.B., Karavaev Y.L., Mamaev I.S. Theoretical and Experimental Investigations of the Rolling of a Ball on a Rotating Plane (Turntable) // Europ. J. Phys. 2018. V. 39. № 6. 065001. 13 p.
- Borisov A.V., Kilin A.A., Mamaev I.S. How to Control the Chaplygin Ball Using Rotors. II // Reg. and Chaot. Dyn. 2013. V. 18. № 1/2. P. 144–158.
- Svendenius J. Tire Models for Use in Braking Application. Lund: Dept. Autom. Control / Lund Inst. Technol., 2003.

ON ROLLING FRICTION A. P. Ivanov

Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, Moscow region, Russian Federation

Presented by Academician of the RAS V.V. Kozlov September 20, 2018

Received October 2, 2018

The dependence of rolling friction on velocity for various contact conditions is discussed. The principal difference between rolling and other types of relative motion (sliding and spinning) is that the points of the body in contact with the support change over time. Due to deformations, there is a small contact area and, entering into contact, the body points have a normal velocity proportional to the diameter of this area. For describing the dependence of the friction coefficient on the angular velocity in the case of "pure" rolling, a linear dependence is proposed that admits a logical explanation and experimental verification. Under the combined motion, the rolling friction retains its properties, the sliding and spinning friction acquiring the properties of viscous friction.

Keywords: rolling friction, combined friction, viscous-elastic deformations.

——— МЕХАНИКА =

УДК 532.525.2

РАЗЛИЧНЫЕ СЦЕНАРИИ ГОРЕНИЯ ПЛОСКОЙ МИКРОСТРУИ ВОДОРОДА НА ДО- И СВЕРХЗВУКОВОЙ СКОРОСТИ В. В. Кордор^{1,2}* Г. В. Брач¹. Ю. А. Путричение¹

В. В. Козлов^{1,2,*}, Г. Р. Грек¹, Ю. А. Литвиненко¹, А. Г. Шмаков^{1,2,3}, В. В. Вихорев^{1,2}

Представлено академиком РАН С.В. Алексеенко 10.10.2018 г.

Поступило 14.11.2018 г.

Представлены результаты экспериментальных исследований диффузионного горения плоской микроструи водорода, истекающей из щелевого микросопла на до- и сверхзвуковой скорости. Впервые представлено четыре сценария диффузионного горения плоской микроструи водорода, включая сверхзвуковое горение при наличии сверхзвуковых ячеек как по воздуху, так и по водороду. Установлено, что стабилизация дозвукового горения микроструи водорода связана с наличием "области перетяжки пламени", а сверхзвукового горения микроструи — с наличием сверхзвуковых ячеек. Обнаружен гистерезис процесса диффузионного горения плоской микроструи водорода в зависимости от способа поджигания микроструи (вблизи или вдали от среза сопла) и направления изменения скорости её истечения (роста или уменьшения).

Ключевые слова: плоская микроструя водорода, диффузионное горение, "область перетяжки пламени", профиль скорости, до- и сверхзвуковое горение, гистерезис.

DOI: https://doi.org/10.31857/S0869-56524853300-305

ВВЕДЕНИЕ

Экспериментальные исследования диффузионного горения круглой микроструи водорода [1–4] показали наличие различных сценариев данного процесса в зависимости от нарастания скорости истечения микроструи в диапазоне диаметров выходного отверстия от 0,25 до 1 мм. Обнаружены следующие сценарии диффузионного горения круглой микроструи водорода: 1) горение чисто ламинарной микроструи с наличием ламинарного пламени большой дальнобойности ($U_0 \le 150 \text{ м/c}$); 2) возникновение сферической "области перетяжки пламени" (ОПП) с наличием в ней ламинарной микроструи и ламинарного пламени с турбулизацией микроструи и пламени при преодолении ламинарной микроструёй узкой области градиента плотности газа ($U_0 >$ >150 м/с); 3) отрыв турбулентного пламени от ОПП $(U_0 > 200 \text{ м/c}); 4)$ прекращение горения турбулентного участка микроструи при сохранении горения в ОПП, причём в данной ситуации горение в ОПП сохраняется вплоть до трансзвуковых скоростей её

им. С.А. Христиановича Сибирского отделения

истечения, однако при наличии такого явления, как "запирание сопла" [4–6] ($U_0 > 331 \text{ м/c}$); 5) прекращение горения микроструи ($U_0 \approx 331 \text{ м/c}$). Следует заметить, что запирание сопла происходило при достижении скорости истечения микроструи водорода, близкой к скорости звука в воздухе ($U_0 \approx 331 \text{ м/c}$). Стабилизация горения как круглой [1–6], так и плоской [7] микроструи обеспечивалась в данной ситуации наличием ОПП и существованием в ней горения.

Тем не менее нам не удалось выйти на сверхзвуковое диффузионное горение микроструи водорода по причине запирания сопла ОПП, которая приводила к нагреву выхода микросопла и предотвращала отрыв пламени от его среза. Одной из характеристик сверхзвукового горения струйного течения, наряду с рядом других, является наличие сверхзвуковых ячеек как в струе, так и пламени, но в ситуации отрыва пламени от среза сопла. Это детально продемонстрировано в работе [8] при поджигании круглой микроструи водорода вдали от среза сопла. В данной ситуации можно было наблюдать наличие сверхзвуковых ячеек как в струе, так и в оторвавшемся от среза сопла пламени.

Цель настоящей работы состоит в экспериментальных исследованиях особенностей диффузионного горения плоской микроструи водорода, истекающей из щелевого микросопла, и определении различных сценариев данного процесса в зависи-

¹ Институт теоретической и прикладной механики

Российской Академии наук, Новосибирск

² Новосибирский государственный университет

³ Институт химической кинетики и горения

им. В.В. Воеводского Сибирского отделения

Российской Академии наук, Новосибирск

^{*}E-mail: kozlov@itam.nsc.ru

мости от скорости истечения микроструи. Особое внимание будет уделено исследованию характеристик развития данной микроструи на сверхзвуковой (относительно воздуха $U_0 = 331$ м/с и водорода $U_0 = 1284$ м/с) скорости её истечения и при наличии сверхзвуковых ячеек.

Следует заметить, что исследование характеристик диффузионного горения плоской микроструи при сверхзвуковой скорости проведено впервые, так как до сих пор горение водорода исследовалось главным образом в круглых микроструях.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Сценарий диффузионного горения плоской микроструи водорода № 1. На рис. 1 показаны схема эксперимента и теневая картина процесса диффузионного горения плоской микроструи водорода при скорости её истечения $U_0 \le 150$ м/с. В установку соплового аппарата (*a*) через блок управления электромагнитным клапаном типа 179В фирмы "MKS Instruments" объёмного расхода газа (*b*), обеспечивающий точность измерения расхода газа в пределах 0,7%, подавался водород из баллона (*c*) под давлением 100 атм через редуктор (*d*). Управления, а показания расхода водорода регистрировались на электронном табло (см. *b*). В эксперименте водород поступал в установку соплового аппарата (*a*), состоящую из форкамеры (*1*) с набором детурбулизирующих сеток (*2*), хонейкомба (*3*) и далее через цилиндрический микроканал длиной 200 мм в щелевое микросопло с размерами его выходного отверстия, указанными на рис. 1. Детальное описание оборудования, используемого в экспериментах, и процедура проведения исследований представлены в работе [11].

Как видно на рис. 1, **II**, теневая картина демонстрирует процесс ламинарного горения плоской микроструи водорода на скорости её истечения $U_0 \le 150$ м/с и при наличии ламинарного характера развития как микроструи, так и пламени.

Сценарий диффузионного горения плоской микроструи водорода № 2. С ростом скорости истечения микроструи можно наблюдать появление ОПП, наличие горения в которой существует вплоть до трансзвуковых скоростей истечения микроструи, но в конечном итоге приводит к явлению запирания микросопла по причине нагрева ОПП его выхода. Диапазон скоростей истечения микроструи водорода при наличии ОПП зависит от способа её воспламенения: вблизи или вдали от среза сопла. В данном случае можно наблюдать так называемый гистерезис, который хорошо виден на рис. 2.

Гистерезис процесса развития и исчезновения ОПП в зависимости от спо-



Рис. 1. Схема эксперимента **I**: *a* — сопловой аппарат, *b* — блок управления электромагнитным клапаном расходомера, *c* — баллон сжатого водорода (100 атм), *d* — редуктор. Сопловой аппарат (*a*) состоит из: *1* — форкамеры, *2* — набора детурбулизирующих сеток, *3* — хонейкомба и микротрубки длиной 200 мм с щелевым микросоплом, *4* — цифровой видеокамеры. Теневая картина ламинарного пламени и плоской микроструи **II**: *5* — плоская ламинарная микроструя, *6* — ламинарное пламя.

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК том 485 № 3 2019



Рис. 2. График (гистерезис) зависимости процесса развития пламени микроструи водорода в зависимости от скорости её истечения и способа поджигания (вблизи/вдали от среза сопла), диапазон скорости исчезновения "области перетяжки пламени" и начало отрыва пламени (**A**) и диапазон скорости прекращения отрыва пламени и появления "области перетяжки пламени" (**B**). Стрелками указано направление изменения скорости микроструи (нарастание/ снижение). Схема эксперимента (*a*) и теневые картины пламени с узкой (*b*) и широкой (*c*) стороны микросопла в случае *Q*₁ и схема эксперимента (*a*) и теневые картины пламени с узкой (*b*) и широкой (*c*) стороны микросопла в случае *Q*₂: *1* — ламинарная микроструя, *2* — ламинарное пламя, *3* — турбулентная микроструя, *4* — турбулентное пламя, *5* — "область перетяжки пламени", *6* — отрыв пламени от среза сопла.

соба поджигания плоской микроструи водорода (вдали/вблизи от среза сопла) и при снижении или нарастании скорости её истечения. На основе результатов исследований работы [9] на рис. 2 показан график процесса развития и исчезновения ОПП в зависимости от способа воспламенения (вблизи/вдали от среза сопла), а также нарастания/снижения скорости истечения плоской микроструи водорода. График ясно демонстрирует наличие гистерезиса в данном процессе. Поджигание микроструи вблизи среза сопла ОПП и нагрев выхода сопла дают возможность существования данной области до момента её исчезновения и возникновения отрыва пламени на достаточно большой скорости истечения микроструи ($U_0 \approx 590$ м/с). Однако при снижении скорости истечения микроструи процесс инверсии отрыва пламени на его присоединение с появлением ОПП происходит при $U_0 \approx 333$ м/с, что коррелирует с ситуацией, наблюдаемой при поджигании микроструи водорода вдали от среза сопла.

Таким образом, в данном случае можно наблюдать гистерезисный цикл. Полуцикл А: наличие ОПП, её исчезновение и отрыв пламени при поджигании микроструи вблизи среза сопла и нарастании скорости её истечения (позиция **A**). Полуцикл **B**: процесс инверсии от оторвавшегося пламени к его присоединению и возникновению ОПП при уменьшении скорости истечения микроструи в ситуации её поджигания вдали от среза сопла (позиция **B**).

Следует также отметить, что отрыв пламени от среза сопла и исчезновение ОПП, гарантирующие отсутствие нагрева выхода микросопла, создают условия для прекращения явления запирания микросопла и выхода горения микроструи водорода на сверхзвуковых скоростях.

Сценарий диффузионного горения плоской микроструи водорода № 3. Сверхзвуковое горение плоской микроструи водорода при наличии сверхзвуковых ячеек относительно скорости звука в воздухе (331 м/с). Нарис. 3 показаны теневые картины диффузионного горения плоской микроструи водорода, истекающей из щелевого микросопла на дозвуковой ($a, U_0 \le 333$ м/с) [7] и сверхзвуковой ($b, U_0 \approx 400$ м/с) [10] скорости. Видна классическая картина дозвукового горения микроструи



Рис. 3. Теневые картины горения плоской микроструи водорода при скорости её истечения $U_0 \le 330$ (*a*) и 400 м/с (*b*): 1 — плоское микросопло, 2 — "область перетяжки пламени", 3 — ламинарная микроструя, 4 — турбулентная микроструя, 5 — турбулентное пламя, 6 — отрыв пламени от среза сопла, 7 — сверхзвуковые ячейки.

водорода, в частности плоской микроструи (a), детально исследованной в работе [7]. С другой стороны, можно наблюдать теневую картину сверхзвукового горения плоской микроструи водорода с отрывом пламени от среза сопла и наличием сверхзвуковых ячеек в нём (b). Причём в данной ситуации можно наблюдать сверхзвуковые ячейки, характерные для сверхзвукового горения (относительно скорости звука в воздухе) круглой микроструи водорода, исследованной в работе [10].

Сценарий диффузионного горения плоской микроструи водорода № 4. Сверхзвуковое горение плоской микроструи водорода при наличии сверхзвуковых ячеек относительно скорости звука в водороде (1284 м/с). Нарис. 4 представлены теневые картины диффузионного горения микроструи водорода, истекающей из плоского микросопла со скоростью $U_0 \approx 1484$ м/с, вид на узкую (I) и широкую (II) стороны микросопла: a - 6e3 горения, b — с горением. Можно наблюдать наличие сверхзвуковых ячеек, $U_0 = 1484$ м/с. Учитывая, что $U_0 = 1000$ м/с — среднерасходная скорость микроструи, а профиль скорости параболический, то максимальная скорость достигает скорости звука по водороду $U_0 \approx 1284$ м/с.

Таким образом, существуют четыре основных сценария диффузионного горения как для круглой [1-6, 8, 10], так и плоской микроструи водорода в зависимости от скорости её истечения. Это следующие сценарии. Ламинарное горение при наличии ламинарной микроструи и ламинарного пламени (рис. 1, II, $U_0 \le 150$ м/с). Возникновение и развитие ОПП с ламинарной микроструей и пламенем сферической формы, наличием узкой области градиента плотности газа, преодолевая которую микроструя и пламя становятся турбулентными (рис. 2, Q_1 , $U_0 \ge 150$ м/с). Исчезновение ОПП, отрыв пламени от среза сопла и сверхзвуковое горение микроструи относительно скорости звука в воздухе (рис. 3б, $U_0 \ge 330 \text{ м/c}$). Нарастание величины отрыва пламени от среза сопла и сверхзвуковое горение микроструи относительно скорости звука в водороде (рис. 4, $U_0 \ge 1280 \text{ м/c}$). Результаты расчётов и экспериментальные данные относительно развития диффузионного пламени при горении круглой микроструи водорода на дозвуковой и сверхзвуковой скорости её истечения представлены в работе [11]. Максимальная скорость, до которой дошли авторы при d = 1 мм, более чем в 1,5 раза превышает скорость звука в водороде, и с увеличением диаметра выходного отверстия сопла эта скорость уменьшалась, тем не менее превышала скорость звука в водороде. Следует заметить, что автор работы [11] не приводит в качестве доказательства картин теневой визуализации течений. Наличие либо отсутствие сверхзвуковых ячеек в процессе горения струй на сверхзву-



Рис. 4. Теневые картины горения плоской микроструи водорода при скорости её истечения $U_0 \approx 1284$ м/с: вид с узкой стороны микросопла (I) и с широкой стороны микросопла (II): a — без горения, b — с горением.

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК том 485 № 3 2019

ковой скорости раньше нигде не найдено. Однако в отличие от данных [11] наши результаты исследования указывают на горение на сверхзуковых структурах плоской микроструи; они подкреплены одной из важных характеристик такого процесса, а именно наличием при истечении водорода сверхзвуковых ячеек (по воздуху и водороду).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате экспериментальных исследований диффузионного горения плоской микроструи водорода получены следующие результаты. Впервые представлено четыре сценария диффузионного горения плоской микроструи водорода, включая горение при сверхзвуковом истечении водорода. Установлено, что стабилизация дозвукового горения микроструи водорода связана с наличием нагрева сопла ОПП [12], приводящего к явлению запирания сопла. При сверхзвуковом истечении струи водорода из сопла перемешивание и горение происходят на сверхзуковых структурах плоской микроструи, и это подкреплено одной из важных характеристик такого процесса, а именно наличием при истечении водорода сверхзвуковых ячеек (по воздуху и водороду). Обнаружен гистерезис процесса диффузионного горения плоской микроструи водорода в зависимости от способа поджигания микроструи (вблизи или вдали от среза сопла) и направления изменения скорости её истечения (роста или уменьшения).

Источник финансирования. Работа поддержана грантом РНФ 16–19–10330.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Шмаков А.Г., Грек Г.Р., Козлов В.В., Коробейничев О.П., Литвиненко Ю.А. Различные режимы диффузионного горения круглой струи водорода в воздухе // Вестн. НГУ. Физика. 2015. Т. 10. В. 2. С. 27–41.
- Грек Г.Р., Катасонов М.М., Козлов Г.В., Литвиненко М.В. Диффузионное горение водорода (круглое скошенное сопло) // Вестн. НГУ. Физика. 2015. Т. 10. В. 2. С. 42–51.
- 3. Козлов В.В., Грек Г.Р., Коробейничев О.П., Литвиненко Ю.А., Шмаков А.Г. Горение истекающей

в воздух высокоскоростной микроструи водорода // ДАН. 2016. Т. 470. № 2. С. 166–171.

- 4. Шмаков А.Г., Грек Г.Р., Козлов В.В., Козлов Г.В., Литвиненко Ю.А. Экспериментальное исследование диффузионного горения высокоскоростной круглой микроструи водорода. Ч. 1. Присоединенное пламя, дозвуковое течение // Сиб. физ. журн. 2017. Т. 12. № 2. С. 28–45.
- Kozlov V.V., Grek G.R., Kozlov G.V., Litvinenko Yu.A., Shmakov A.G. Experimental Study on Diffusion Combustion of High-Speed Hydrogen Round Microjets // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. https://doi.org/10. 1016/j.ijhydene.2018.03.002
- 6. Козлов В.В., Шмаков А.Г., Грек Г.Р., Козлов Г.В., Литвиненко Ю.А. Явление запирания микросопла при диффузионном горении водорода // ДАН. 2018. Т. 480. № 1. С. 34–39.
- Литвиненко Ю.А., Грек Г.Р., Козлов В.В., Коробейничев О.П., Шмаков А.Г. Структура присоединенного диффузионного пламени микроструи водорода, истекающей из щелевого сопла // Вест. НГУ. Физика. 2015. Т. 10. В. 2. С. 52–66.
- Козлов В. В., Грек Г.Р., Козлов Г.В., Литвиненко Ю.А., Шмаков А.Г. Экспериментальное исследование диффузионного горения круглой микроструи водорода при её зажигании вдали от среза сопла // Сиб. физ. журн. 2017. Т. 12. № 3. С. 62–73.
- Козлов В.В., Грек Г.Р., Литвиненко Ю.А., Шмаков А.Г., Вихорев В.В. Диффузионное горение плоской микроструи водорода, истекающей из щелевого микросопла на до- и сверхзвуковой скорости // Сиб. физ. журн. 2018. Т. 13. № 2. С. 23–36.
- Козлов В.В., Грек Г.Р., Литвиненко М.В., Литвиненко Ю.А., Шмаков А.Г. Экспериментальное исследование диффузионного горения высокоскоростной круглой микроструи водорода. Ч. 2. Приподнятое пламя, сверхзвуковое течение // Сиб. физ. журн. 2017. Т. 12. № 2. С. 46–59.
- Аннушкин Ю.М. Диффузионное горение газообразных топлив в неограниченном пространстве // Тр. ЦИАМ. 1979. № 857. С. 1–45.
- Shmakov A.G., Grek G.R., Kozlov V.V., Litvinenko Yu.A. Influence of Initial and Boundary Conditions at the Nozzle Exit Upon Diffusion Combustion of a Hydrogen Microjet // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. № 24. P. 15913–15924.

COMBUSTION OF A PLANE HYDROGEN MICROJET AT SUBSONIC AND SUPERSONIC SPEEDS V. V. Kozlov^{1,2}, G. R. Grek¹, Yu. A. Litvinenko¹, A. G. Shmakov^{1,2,3}, V. V. Vikhorev^{1,2}

 ¹ Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russian Federation
 ² Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russian Federation
 ³ Voevodsky Institute of Chemical Kinetics and Combustion, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russian Federation

Presented by Academician of the RAS S.V. Alekseenko October 10, 2018

Received November 14, 2018

In this paper, we presented the results of experimental studies of the diffusion combustion of a plain hydrogen microjet flowing from a slit micronozzle at subsonic and supersonic speeds. For the first time, four scenarios of diffusion combustion of a plain hydrogen microjet including supersonic combustion in the presence of supersonic cells in both air and hydrogen are presented. The stabilization of the subsonic combustion of a hydrogen microjet was established to be due to the presence of a «bottleneck flame region» while the stabilization of the supersonic combustion of a microjet was found to be associated with the presence of supersonic cells. The observed hysteresis of diffusion combustion of a plain hydrogen microjet depends on both the method of igniting the microjet (near or far from the nozzle exit) and the direction of change in the rate of its outflow (growth or reduction).

Keywords: hydrogen plane microjet, diffusion combustion, "bottleneck flame region", mean velocity profile, sub- and supersonic combustion, hysteresis.

———— ХИМИЯ —

УДК 546.681:541.6

ВОДОРАСТВОРИМЫЕ МЕТАЛЛ-ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ГАЛЛИЯ И ТРОЙНОГО СОПОЛИМЕРА N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА С N-ВИНИЛФОРМАМИДОМ И N-ВИНИЛИМИНОДИУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

Н. И. Горшков^{*}, А. Ю. Мурко, И. И. Гаврилова, И. И. Малахова, В. Д. Красиков, член-корреспондент РАН Е. Ф. Панарин

Поступило 02.07.2018 г.

Синтезировали сополимер с молекулярной массой 45 кДа, содержаний 7 мол.% звеньев виниламина, 80 мол.% винилпирролидона и 3 мол.% звеньев винилиминодиуксусной кислоты. Методом высокоэффективной эксклюзионной жидкостной хроматографии исследовали его комплексообразование с ионом Ga³⁺. Дана характеристика металл-полимерного комплекса методами эксклюзионной хроматографии и спектральными методами (ИК, ¹Н ЯМР). Комплекс имел мономолекулярную структуру, где ион металла играл роль анкерного фрагмента между звеньями винилиминодиуксусной кислоты и был стабилен в реакции интерлигандного обмена с гистидином.

Ключевые слова: сополимеры N-винил пирролидона, металл-полимерные комплексы, бифункциональные хелатные узлы, галлий.

DOI: https://doi.org/10.31857/S0869-56524853306-310

Ядерная медицина является современным неинвазивным методом диагностики и терапии заболеваний, в том числе онкологических. В её основе лежит использование радиоактивных изотопов, введённых в состав биологически активных молекул, имеющих сродство к определённым тканям и клеткам организма. В настоящее время в медицинской практике наряду с биогенными радиоактивными изотопами ^{11,14}C, ¹⁵N, ¹⁸F широко используются изотопы металлов: технеций-99m, галлий-68 (диагностика), рений-186, 188; индий-111, иттрий-90 (терапия) и др. [1–3].

Для введения металлов в состав биологически активных макромолекул используют бифункциональные хелаторы (БФХ), содержащие донорные атомы (N, O, S), образующие прочную координационную связь с ионом металла, и группы для ковалентного присоединения БФХ к биомолекуле. Получение макромолекулярных радиофармацевтических препаратов с введением радионуклидов металлов в моноклональные антитела, белки [4], обладающие аффинностью к определённым рецепторам, является дорогостоящим и трудоёмким процессом. Альтернативой использованию моноклональных антител в качестве транспортных систем может являться применение водорастворимых биологически активных синтетических полимеров (БАСП), в структуру которых включены аффинные векторы и БФХ. В литературе появились сведения о создании БАСП, меченных радиоактивными металлами, например металлорганическим фрагментом ^{99m}Tc(CO)₃⁺ [5, 6], для визуализации опухолей.

Представляется перспективным использование для этой цели функциональных сополимеров N-виниламидов, поскольку они успешно используются в качестве носителей биологически активных веществ (БАВ) [7, 8].

Одним из радионуклидов, широко используемых в ядерной медицине для позитронной эмиссионной томографии (ПЭТ), является галлий-68 ($T_{1/2} = 68$ мин, $E^+_{\beta max} = 2,92$ МэВ), базовая координационная химия которого хорошо изучена [9, 10].

Цель настоящего исследования — синтез водорастворимого тройного сополимера N-винилпирролидона, N-винилформамида и N-винилиминодиуксусной кислоты (ВП–ВФА–ВИДУК), изучение их комплексообразования с ионом галлия, получение металл-полимерных комплексов (МПК) ВП– ВФА–ВИДУК–Ga и их характеристика с помощью спектральных и хроматографических методов, оценка стабильности при разных pH и в условиях реакции интерлигандного обмена с биологически значимыми лигандами.

Введение ионов металлов в состав гибкоцепных полимерных носителей является достаточно трудной

Институт высокомолекулярных соединений

Российской Академии наук, Санкт-Петербург

^{*}E-mail: ngorshkov@mail.ru

задачей из-за сложного гидролитического поведения ионов металлов в водных растворах. Координирующие свойства сополимеров зависят от параметров БФХ, молекулярно-массовых характеристик и структуры макромолекул, полиэлектролитных эффектов, которые влияют на их конформационное поведение в растворах, а также от доступности координирующих групп [11]. В качестве БФХ мы выбрали иминодиуксусную кислоту (ИДУК), которая образует прочные комплексы с ионами различных металлов, в частности с галлием (lg K_{vcr} = 12,76) [12]. Ион галлия в водных растворах имеет координационное число, равное 6. При его связывании с тремя донорными атомами ИДУК (О-N-О) остаются три координационные вакансии, которые заняты лабильными лигандами (молекулами воды). В биологически активных средах они могут замещаться донорными группами белков крови (в первую очередь трансферрином), что приводит к нарушению целевого транспорта макромолекулы. Гибкоцепная структура сополимера ВП–ВФА–ВИДУК за счёт внутримолекулярных контактов позволяет формировать фрагменты Ga(ИДУК)₂, в которых заняты все координационные вакансии иона металла. При этом значение К_{уст} должно превышать известные значения для наиболее значимых БФХ.

Синтез тройных сополимеров ВА–ВФА–ВИДУК осуществляли в три стадии. Сначала проводили радикальную сополимеризацию N-винилформамида с N-винилпирролидоном в запаянных ампулах в этаноле или изопропаноле в атмосфере аргона при 60 °C с использованием динитрила азобисизомасляной кислоты (ДАК) в качестве инициатора в количестве 1–2 мас.% от суммы загруженных мономеров. Сополимеры выделяли осаждением в диэтиловый эфир и высушивали в вакууме при комнатной температуре до постоянного веса.

Частичное удаление формильной защитной группы сополимеров ВП-ВФА проводили в 1 Н НСІ при температуре 90 °С в течение 7 ч. Затем сополимер очищали диализом против воды и выделяли лиофильной сушкой. Степень гидролиза определяли аргентометрическим методом по содержанию в сополимере иона Cl⁻.

Полученный таким образом тройной сополимер ВП-ВФА-ВА переводили в ОН-форму на анионите ЭДЭ-10П, а затем алкилировали по известной методике [13] монохлоруксусной кислотой в водном растворе в присутствии КОН.

Для комплексного изучения мы синтезировали сополимер с ММ 45 кДа, содержащий 7 мол.% звеньев ВФА, 80 мол.% ВП и 3 мол.% звеньев ВИДУК. Выбор сополимера такого состава был обусловлен, с одной стороны, относительно невысоким содержанием БФХ, что не должно было привести к заметному изменению гидродинамических свойств макромолекулы из-за внутримолекулярных связей при взаимодействии с ионом галлия. С другой стороны, сополимер имел молекулярную массу, которая обеспечивала реализацию эффекта EPR (enhanced permeation and retention) [14], способствующего проникновению и удерживанию макромолекулы в клетке.

Синтез металл-полимерных комплексов (МПК) с галлием проводили в водных растворах при pH 4,5–5, температуре 70 °С в течение 15–20 мин. В таких условиях ион галлия находится в моногидроксильной форме и не образует осадка Ga(OH)₃. Контроль за ходом реакции осуществляли методом ВЭЖХ на ультракоротких монолитных колонках CIM[®] (Convective Interaction Media, "BIA Separations", Словения) с использованием сильного катионообменника QA (quarterly ammonium) в градиенте pH от 5,5 до 2 (0,1 H HCl). Применение монолитных сорбентов позволяет эффективно разделять с высокой скоростью в течение 5–10 мин высокомолекулярную составляющую и ион металла.

Молекулярно-массовые характеристики (ММХ) определяли методом высокоэффективной эксклюзионной жидкостной хроматографии (ЭЖХ) в 0,2 М растворе NaCl (табл. 1). При расчёте средневесовой массы (M_w) и среднечисловой массы (M_n) и индекса полидисперсности M_w/M_n использовали константы уравнения Марка–Куна–Хаувинка ([η] = $K_\eta M^a$) для поли-N-винилпирролидона ($K = 10,50 \cdot 10^{-3}$ дл/г, a = 0,68) [15]. Сравнительный анализ ММ и ММХ исходного сополимера-носителя и МПК с галлием

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики сополимера ВП–ВФА–ВИДУК и ВП–ВФА–ВИДУК–Gа³⁺, определённые методом ЭЖХ и вискозиметрии

МПК	Характе- ристиче- ская вяз- кость, [η], дл/г, 0,2 M NaCl	Удержи- ваемый объём, мин	<i>М_р</i> , кДа	<i>М_п</i> , кДа	<i>М_w</i> , кДа	$\frac{M_w/M_n}{(\text{PDI})}$
ВП— ВФА— ВИДУК ВП— ВФА— ВИДУК—	0,35	10,27	42,8	24,7	62,3	2,5
Ga ³⁺	0,36	10,43	44,2	25,3	53,3	2,1

Примечание. $M_p - MM$ при максимуме пика, $M_n -$ среднечисленная MM, $M_w -$ средневесовая MM, $M_w/M_n -$ индекс полидисперсности.

показал близость значений ММ. Это свидетельствовало об отсутствии межмолекулярного связывания макромолекул ионами Ga³⁺ и формирования межмолекулярных структур. Это подтвердили и измеренные величины значения характеристической вязкости.

Мы также установили, что при 60–70 °С и отношении Ga³⁺: ВП–ВФА–ВИДУК = 1 : 1 ион металла полностью связывался с сополимером в течение 15–30 мин. Целевой МПК далее очищали диализом против воды и выделяли с помощью лиофилизации.

Для подтверждения связывания иона металла хелатным узлом сополимера МПК ВП-ВФА- ВИДУК-Gа³⁺ исследовали методами ¹Н ЯМРи ИК-спектроскопии.

На спектре ¹Н ЯМР сополимера ВП-ВФА– ВИДУК (рис. 1а) видно, что синглетный сигнал CH₂ протонов лиганда ИДУК перекрывается с более интенсивными сигналами 2, 2', 2" протонов полимерной цепи. При образовании МПК эти протоны становятся неэквивалентными и проявляются в спектре в виде группы сигналов дублет дублетов в области 3,8 и 3,2 м.д. (рис. 16, в). Этот эффект хорошо виден в спектре модельного комплекса Ga(ИДУК)₂Na (рис. 1г).



Рис. 1. Спектры ¹Н ЯМР (D_2O). а — исходный полимер ВП-ВФА-ИДУК; б — ВП—ВФА-ИДУК-Gа³⁺; в — сигналы протонов 2, 2", 6, 6'; г — спектр модельного комплекса Na[Ga(ИДУК)₂].

В ИК-спектрах МПК наиболее интенсивной была полоса колебаний карбонильных групп $\vartheta_{as(C=O)}$ в районе 1650 см⁻¹, перекрывавшаяся с колебаниями связей С=О лактамного кольца звеньев сополимеров ВФА (N(H)C=O) и ВП и деформационными колебаниями воды. Однако при вычитании спектра исходного сополимера из спектра МПК нам удалось выявить характеристическую полосу колебаний СОО⁻ (1590 см⁻¹) со сдвигом в область низких частот, что свидетельствовало об образовании связи металл–лиганд.

Итак, методом ЭЖХ мы оценили стабильность МПК ВП–ВФА–ВИДУК–Ga при pH 1–8 и констатировали его высокую устойчивость к гидролизу. Кроме того, мы исследовали стабильность ВП– ВФА–ВИДУК–Ga в присутствии гистидина — одной из наиболее значимых аминокислот, входящих в состав белков, являющейся мощным хелатором для большинства ионов металлов. Мы обнаружили, что МПК ВП–ВФА–ВИДУК–Ga стабилен в присутствии гистидина при pH 7 в течение 3–4 ч, что вполне удовлетворяло условиям проведения биологических испытаний.

Таким образом, полученная совокупность данных свидетельствует о получении нами стабильного МПК ВП–ВФА–ВИДУК–Gа, который представлял собой мономолекулярную структуру, где ион металла выполнял роль анкерного фрагмента между звеньями ВИДУК. При этом образования межмолекулярных ассоциатов с высокой молекулярной массой мы не наблюдали.

Источник финансирования. Работа поддержана грантом РФФИ 18–03–00640.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Vicent M.J., Dunkan R. // Trends Biothenol. 2006.
 V. 24. № 1. P. 39–45.

- Yan Y., Zhang J., Ren R., Tang C. // Chem. Soc. Rev. 2016. V. 45. № 19. P. 5137–5434.
- 3. *Carroll V.*, *Demoin D.W.*, *Hoffman T.J.*, *Jurisson S.S.* // Radiochim. Acta. 2012. V. 100. № 8/9. P. 653–667.
- Welch M.J., Redvanly C.S. Handbook of Radiopharmaceuticals: Radiochemistry and Applications. L.: Wiley, 2004.
- Mauricio M., Suresh S., Usha P., Samuel S., Venkatesh M., Martins M., Pereira P., Correia J.D.J, Santos I. // Mol. Pharm. 2011. V. 8. № 2. P. 609–614.
- Pirmettis I., Arano Y., Tsotakos T., Okada K., Yamaguchi A., Uehara T., Morais M., Correia J.D.G., Santos I., Martins M., Pereira S., Triantis C., Kyprianidou P., Pelecanou M., Papadopoulos M. // Mol. Pharm. 2012. V. 9. № 6. P. 1681–1692.
- 7. Панарин Е.Ф., Лавров Н.А., Соловский М.В., Шальнова Л.И. Полимеры—носители биологически активных веществ. СПб.: Профессия, 2014.
- 8. *Кирш Ю.Е.* Поли-N-винилпирролидон и другие N-виниламиды. М.: Наука, 1998.
- Ларенков А.А., Кодина Г.Е., Брускин А.Б. // Мед. радиология и радиационная безопасность. 2011. Т. 5. № 5. С. 56–73.
- Maecke H.R., André J.P. // Ernst Schering Res. Foundat. Workshop. 2007. V. 62. P. 215–242.
- Stoichiometry and Research the Importance of Quantity in Biomedicine. Stoichiometry of Polymer Complexes / A. Inncenti, A.Z. El-Sonbati, M.A. Diab, A.A. El-Bindar. Eds. Rijeka: InTech, 2012. Ch. 7.
- Harris W.R., Martell A.E. // Inorg. Chem. 1976. V. 15.
 № 3. P. 713–720.
- Тихонова Л.И., Самойлова О.И., Панарин Е.Ф., Яшунский В.Г. // Высокомолекуляр. соединения. 1974. Т. 16Б. № 12. С. 2646–2650.
- 14. *Fang J.*, *Nakamura H.*, *Maeda H.* // Adv. Drug Delivery Rev. 2010. V. 63. № 3. P. 136–151.
- Павлов Г.М., Панарин Е.Ф., Корнеева Е.В., Курочкин К.В., Байков В.Е., Ушакова В.Н. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1990. Т. 32. № 6. С. 1190– 1196.

WATER SOLUBLE METAL-POLYMERIC COMPLEXES OF GALLIUM AND TRIPLE CO-POLYMER OF N-VINYLPYRROLIDONE WITH N-VINYLFORMAMIDE AND N-VINYLMINODIACETIC ACID

N. I. Gorshkov, A. Yu. Murko, I. I. Gavrilova, I. I. Malakhova, V. D. Krasikov, Corresponding Member of the RAS E. F. Panarin

Institute of Macromolecular Compounds of the Russian Academy of Sciences, Saint-Petersburg, Russian Federation

Received July 2, 2018

A terpolymer with a molecular weight of 45 kDa containing 7 mol.% of vinylamine units, 80 mol.% of vinylpyrrolidone, and 3 mol.% of vinyliminodiacetic acid units has been synthesized. Its complexation with Ga^{3+} ion has been studied by HPLC. The resulting metal—polymer complex has been characterized by exclusion chromatography and spectral (IR, ¹H NMR) data. The complex has a monomolecular structure where the metal ion acts as an anchor fragment between vinyliminodiacetic acid units and is stable in the reaction of interligand exchange with histidine.

Keywords: copolymers of N-vinylpyrrolidone, metal-polymeric complexes, bifunctional chelators, gallium.

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК, 2019, том 485, № 3, с. 311–316

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 541.64.535.3

НОВОЕ ПРОИЗВОДНОЕ 4,5-ДИАЗА-9,9'-СПИРОБИФЛУОРЕНА — ПЕРСПЕКТИВНЫЙ ЭЛЕКТРОННЫЙ АКЦЕПТОР ДЛЯ НЕФУЛЛЕРЕНОВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ФОТОЭЛЕМЕНТОВ

С. А. Куклин^{1,*}, И. О. Константинов¹, А. С. Перегудов¹, И. Е. Остапов², А. Г. Буяновская¹, И. Ю. Торопыгин³, академик РАН А. Р. Хохлов¹, И. Зоу (Y. Zou)⁴, Д. Ю. Годовский¹, М. Л. Кештов¹

Поступило 30.11.2018 г.

Синтезировано новое производное 4,5-диаза-9,9'-спиробифлуорена 8, содержащее два электронноакцепторных перилендиимидных фрагмента. Полученное соединение охарактеризовано спектроскопией ЯМР, элементным анализом, УФ-спектроскопией и циклической вольтамперометрией. Энергии ВЗМО/ НСМО соединения 8 равны –5,81 эВ/–3,89 эВ; величины $E_g^{\text{опт}} = 1,75$ эВ и $E_g^{38} = 1,92$ эВ. Низкие значения энергий ВЗМО/НСМО и интенсивное поглощение в видимой области УФ-спектра указывают на возможность потенциального использования соединения 8 в качестве перспективного электронного акцептора для нефуллереновых полимерных солнечных фотоэлементов.

Ключевые слова: полимерные солнечные фотоэлементы, нефуллереновые акцепторы, производные перилендиимида, узкозонные полимеры, циклическая вольтамперометрия, УФ-спектроскопия, кросс-сочетание по Стилле.

DOI: https://doi.org/10.31857/S0869-56524853311-316

К настоящему времени достигнут значительный прогресс в области полимерных солнечных фотоэлементов (ПСФ). В последние несколько лет наметилась тенденция к использованию в качестве акцепторной фазы органических электронных акцепторов взамен традиционно используемых производных фуллеренов $PC_{60}BM$ и $PC_{70}BM$ [1]. Такой подход позволяет преодолеть недостатки, присущие фуллереновым акцепторам, такие как слабое поглощение в видимой области и сложность изменения ширины запрещённой зоны, обусловленные сложностью химической модификации фуллерена.

Нефуллереновые ПСФ успешно конкурируют по эффективности с традиционными фуллереновыми, а зачастую и превосходят их. Так, недавно максимальное значение величины достигнутого КПД превысило 14% для ПСФ на основе смеси полимера PDTB-EF-T и акцептора IT-4F [2]. Основной задачей органической фотовольтаики в настоящее время является поиск новых донорных и акцептор-

1 Институт элементоорганических соединений

им. А.Н. Несмеянова Российской Академии наук, Москва ² Московский государственный университет

ных материалов для дальнейшего наращивания эффективности ПСФ.

Акцепторные материалы на основе перилендиимида (PDI) привлекают к себе особое внимание прежде всего благодаря возможности синтеза органических полупроводников *n*-типа. Высокая электронная проводимость материалов на основе PDI и их акцепторные свойства в основном связаны со следующими факторами: а) наличие сильных электронно-оттягивающих имидных групп, понижающих энергии граничных НСМО полупроводника, что облегчает перенос электронов от полимера-донора и стабилизирует образующиеся при этом анион-радикалы; б) хорошее π-сопряжение внутри PDI-фрагмента способствует межмолекулярному транспорту зарядов; в) удалённость N-алкильных заместителей от ароматического ядра минимизирует стерические контакты, поэтому возможно лостижение минимальных межмолекулярных расстояний, благоприятных для $\pi - \pi$ -стекинга, что способствует эффективному транспорту зарядов между молекулами. Важно также то, что подбором N-алкильных заместителей можно добиваться необходимой растворимости производных PDI и подходящего морфологического строения плёнок. Кроме того, данные материалы являются относительно доступными, методы их синтеза обычно включают 1-4 синтетических стадий, проходящих

им. М.В. Ломоносова

³ Исследовательский институт биомедицинской химии

им. В.Н. Ореховича, Москва

⁴Central South University, Changsha, China

^{*}E-mail: ineos-50@mail.ru

с высокими выходами, и исходят из коммерчески доступных предшественников. Совокупность перечисленных факторов делает материалы на основе PDI одними из наиболее перспективных органических акцепторов, известных в настоящее время. Многочисленные структурные вариации, возможные для данного типа материалов, позволяют влиять на их оптоэлектронные свойства и посредством этого улучшать фотовольтаические свойства ПСФ на их основе.

Например, в работе Йана с коллегами [3] нефуллереновый ПСФ со структурой ITO/ZnO/PffBT4T— 2DT:SF–PDI₂/V₂O₅/Al на основе полимерного донора PffBT4T—2DT и акцепторного производного спиробифлуорена с двумя PDI-фрагментами достиг КПД 6,3% при величинах напряжения холостого хода V_{xx} , тока короткого замыкания J_{κ_3} и фактора заполнения FF, равных 0,90 B, 10,7 мА/см² и 0,57 соответственно. Дальнейшая замена донорного полимера на P3TEA позволила авторам добиться увеличения КПД до 9,5% при $V_{xx} = 1,11$ B, $J_{\kappa_3} = 13,27$ мА/см² и FF = 0,643 [4].

Недавно были созданы ПСФ со структурой ITO/ ZnO/PTB7-Th:B(PDI)₃/MoO₃/Ag [5] и ITO/ZnO/ PTB7-Th:Ta-PDI или Ph-PDI/MoO₃/Ag [6], достигшие КПД 5,65; 8,91 и 5,15% соответственно, при использовании PTB7-Th в качестве донора и PDI-производных пиразина (Ta-PDI) и бензола (B(PDI)₃ и Ph-PDI) в качестве акцепторов электронов. Акцепторные материалы были синтезированы при помощи присоединения четырёх или трёх фрагментов PDI к центральному пиразиновому или бензольному циклам в условиях реакции Сузуки.

В работе [7] синтезировано семейство акцепторов ТРС-PDI₄, TPSi-PDI₄ и TPGe-PDI₄ с тетраэдрической структурой молекул при помощи присоединения четырёх PDI-фрагментов к остовам тетрафенилметана, тетрафенилсилана и тетрафенилгермана. Соответствующие ПСФ со структурой ITO/ZnO/ PffBT4T–2DT:TPC(Si, Ge)–PDI₄/V₂O₅/Al продемонстрировали величины КПД 4,3; 4,2 и 1,6%.

В недавней работе Чен с сотрудниками [8] синтезировали новый акцептор TriPDI при помощи присоединения трёх PDI-фрагментов к конденсированному бензотритиофеновому ядру по реакции Стилле. Дальнейшая окислительная конденсация привела к другому акцептору, Fused-TriPDI, содержащему в структуре 22 конденсированных ароматических цикла. Полимерные солнечные фотоэлементы со структурой ITO/ZnO/PTB7–Th:(TriPDI или Fused-TriPDI)/MoO₃/Ag продемонстрировали КПД 2,19% (V_{xx} = 0,85 B, J_{x3} = 6,13 мA/см² и FF = = 0,38) и 6,19% (V_{xx} = 0,91 В, J_{x3} = 12,39 мА/см² и FF = 0,55). Рост КПД при аннелировании циклов авторы объясняют более плоской и жёсткой структурой второго акцептора, а также более эффективным сопряжением PDI и бензотритиофенового фрагментов, что приводит к уширению спектра поглощения, оптимизации величин энергии граничных молекулярных орбиталей, а также к росту зарядовой подвижности.

В работах Чо с коллегами [9, 10] исследовались ПСФ ITO/ZnO/донор:SF-PDI₄/V₂O₅/Ag с акцептором SF-PDI₄ — производным спиробифлуорена с четырьмя PDI-фрагментами, и различными полимерами, P4T2FBT и PV4T2FBT [9] и PTB7-Th [10]. Подбором свойств полимерного донора авторы сумели увеличить КПД ПСФ с 5,11% (для P4T2FBT) до 5,82% (для PV4T2FBT) и, далее, до 6,32% (для PTB7-Th).

Группой Ванга и Ли [11] опубликованы ПСФ со структурой ITO/ZnO/PBDBT:PBI—Por/MoO₃/Ag на основе смеси полимера PBDBT и акцепторного порфирината Zn с четырьмя фрагментами PDI, присоединёнными ацетиленидными мостиками к *мезо*положениям порфиринового ядра. Достигнуты значения КПД 7,4% при $V_{xx} = 0,78$ B, $J_{x3} = 14,5$ мA/см² и FF = 0,66 [11].

Ю с соавторами [12] недавно синтезировали новый акцептор ТРВ, содержащий четыре PDI-фрагмента, присоединённые к центральному бензодитиофеновому циклу. Полимерные СФ ITO/ZnO/ TPB:PTB7–Th/MoO₃/Ag на основе акцепторного TPB и донорного PTB7-Th достигли КПД 8,11% при $V_{xx} = 0,79$ B, $J_{x3} = 17,9$ мА/см² и FF = 0,58.

С учётом уже достигнутых результатов в рамках данной работы мы выполнили синтез нового акцепторного материала 8, содержащего в структуре два фрагмента PDI, присоединённых через тиофеновые циклы к центральному 4,5-диаза-9,9'-спиробифлуореновому остову. Мы полагаем, что модификация центрального спиробифлуоренового фрагмента гетероатомами азота позволит добиться улучшения набора свойств, необходимых для дальнейшего повышения КПД полимерных СФ, таких как оптимизация энергии граничных молекулярных орбиталей, увеличение светопоглощения, улучшение смешиваемости с полимерными донорами электронов и улучшение морфологического строения получаемых композитных плёнок.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все используемые растворители очищали стандартными методами. Соединения **1** [13], **6** [14]

313

и 7 [15] синтезированы по литературным методикам. Спектры $\text{ЯМР}^{1}\text{H}$ и ^{13}C регистрировали на спектрометре Bruker Avance-400 с использованием CDCl_{3} в качестве внутреннего стандарта.

4.5-Диаза-2',7'-бис(тиофен-2"-ил)-9.9'-спироби**флуорен** (3). Через раствор 1 (1,0 г; 2,1 ммоля) и 2-трибутилстаннилтиофена 2 (2,351 г; 6,3 ммоля) в 100 мл сухого толуола пропускали аргон в течение 20 мин, далее прибавили PdCl₂(PPh₃)₂ (147 мг; 0,21 ммоля) и PPh₃ (220 мг; 0,84 ммоля) и смесь кипятили при перемешивании в течение ночи. После охлаждения реакционную смесь отфильтровали через SiO₂ (2 см), фильтр промывали хлороформом и этилацетатом. Фильтрат упаривали в вакууме, растворили в минимальном количестве хлороформа, прибавили двукратный объём толуола и охлаждали до -20 °С в течение 3 ч. Выпавшее вещество отфильтровали, промыли охлаждённым толуолом и высушили в вакууме при 60 °C. Получили 0,8 г (80%) чистого **3**. ЯМР ¹Н (400 МГц, CDCl₃), $\delta = 8,87$ (д, J == 4,0 Гц, 1Н); 7,89 (д, J = 8,0 Гц, 1Н); 7,73 (д, J = = 8,0 Гц, 1Н); 7,37–7,26 (м, 3Н); 7,24 (д, J = 5,0 Гц, 1Н); 7,18 (д, J = 3,6 Гц, 1Н); 7,04–6,98 (м, 1Н); 6,96 (c, 1H). $\Re MP^{13}C$ (101 MFu, CDCl₂), $\delta = 149.63$; 146.21; 144,20; 143,45; 140,66; 134,73; 133,34; 128,17; 126,75; 125,96; 125,28; 124,65; 123,54; 121,03; 120,87; 61,74.

Элементный анализ. Найдено (%): С 76,93; Н 3,89; N 5,56; S 13,39. Рассчитано для С₃₁H₁₈N₂S₂ (%): С 77,15; Н 3,76; N 5,80; S 13,29.

4,5-Диаза-2',7'-бис(5"-трибутилстаннилтиофен-2"-ил)-9,9'-спиробифлуорен (4). К раствору диизопропиламида лития, полученного взаимодействием диизопропиламина (0,65 г; 6,4 ммоля) и *n*-BuLi (3,89 мл; 6,22 ммоля; 1,6 М в гексане) в 50 мл сухого $T\Gamma\Phi$ при –80 °C, медленно в течение 15 мин прибавили раствор вещества 3 (1 г; 2,072 ммоля). Коричневый раствор перемешивали при этой температуре 1 ч, после чего прибавили раствор Cl-SnBu₃ (2,09 г; 6,4 ммоля) в 20 мл сухого ТГФ и перемешивали в течение ночи при комнатной температуре. Далее прибавили 200 мл воды и экстрагировали этилацетатом (2×150 мл), объединённый органический слой промыли водой (2×400 мл), высушивали MgSO₄ и упаривали. Остаток суспендировали в петролейном эфире и охладили при -20°, отфильтровали и высушивали при 50 °C в вакууме. Получили 1 г (45%) вещества 4, которое использовали без дальнейшей очистки. ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), $\delta = 8,81$ (c, 1H); 7,86 (м, 1Н); 7,73 (м, 1Н); 7,18–7,22 (м, 3Н); 6,20– 7,07 (м, 2Н); 0,75–1,75 (м, 27Н).

4,5-Диаза-2',7'-бис(5"-(N, N'-ди(2-октилдодецил) перилен-3,4,9,10-тетракарбоксидимид-1-ил)тио-

φeн-2"-ил)-9,9'-спиробифлуорен (8). К раствору исходных веществ **4** (1 г; 0,943 ммоля) и **7** (2,43 г; 2,356 ммоля) в 100 мл сухого толуола прибавили PdCl₂(PPh₃)₂ (100 мг; 0,142 ммоля) и PPh₃ (149 мг; 0,568 ммоля) и смесь кипятили в течение 48 ч. Далее реакционную смесь упаривали, остаток очищали колоночной хроматографией на SiO₂, элюент CHCl₃ : : ЭA = 100 : 1 \rightarrow 100 : 5. После упаривания фиолетовой фракции получили 0,850 г (38%) целевого вещества **8**. ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ = 9,30 (уш.с, 1,62H); 9,03 (м, 2,07H); 8,03–8,50 (м, 10H); 8,27 (с, 0,67H); 8,16 (м, 3,34H); 7,90–7,99 (м, 2,25H); 7,73 (д, 1,68H); 7,57–7,67 (м, 3,98H); 7,33 (д, 1,67H), 7,06– 7,16 (м, 3,87H); 4,1 (м, 8H); 1,97 (м, 4H); 1,10–1,50 (м, 130H); 0,85 (м, 24H).

Элементный анализ. Найдено (%): С 80,11; Н 8,15; N 3,60; S 2,59. Рассчитано для $C_{159}H_{194}N_6O_8S_2$ (%): С 80,19; Н 8,21; N 3,53; S 2,69.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Синтез нового нефуллеренового акцептора **8** включает в себя пять синтетических стадий, представленных на схеме 1.

Взаимодействием 4,5-диаза-2',7'-дибромо-9,9'спиробифлуорена 1 с 2-трибутилстаннилтиофеном 2 в условиях реакции Стилле с выходом 80% было получено бис-тиофенильное производное 3, которое на следующей стадии подвергалось станнилированию путём обработки LDA в присутствии Cl-SnBu₃. Полученный бис-станнильный интермедиат 4 арилируется по реакции Стилле бромидным производным перилендиимида 7 с образованием целевого акцептора 8, который после очистки колоночной хроматографией был получен с выходом около 40% в виде тёмно-фиолетового порошка. Все промежуточные соединения 3, 4, 6, 7 и целевой продукт 8 были полностью охарактеризованы спектроскопией ЯМР и данными элементного анализа. Спектр ЯМР ¹Н соединения 8 показан на рис. 1. В ароматической части спектра наблюдается набор мультиплетов при $\delta = 9,30; 9,02-9,06; 8,47-8,65; 8,15; 7,91-8,00; 7,72;$ 7,58-7,70; 7,33; 7,07-7,18 м.д., которые трудно отнести к конкретным группам протонов. Это, возможно, объясняется затруднённым внутренним вращением отдельных частей молекулы вещества 8, содержащей объёмные перилендиимидные фрагменты с сильно разветвлёнными алкильными заместителями. Подобное явление часто наблюдается для родственных производных [5, 8, 9, 11]. Тем не менее отношение величин суммарной интенсивности ароматических сигналов (33Н) к интенсивностям сигналов в алифатической области при



Схема 1.





ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК том 485 № 3 2019

Рис. 2. Спектры поглощения соединения 8 в растворе

 $\delta = 4,10 (\mu, 8H); 1,97 (\mu, c, 4H); 1,10-1,50 (\mu, 132H)$ и 0.85 (м. 12Н) хорошо соответствует ожидаемой структуре и указывает на хорошую степень очистки. Дополнительно чистота продукта 8 доказана элементным анализом.

Оптические свойства акцептора 8 исследовали в разбавленном растворе хлороформа и в тонкой плёнке, спектры поглощения в УФ и видимой области представлены на рис. 2. В спектре раствора соединения 8 присутствуют две широкие полосы с максимумами при 376 и 496 нм, первая из которых соответствует $\pi - \pi^*$ -переходам, локализованным внутри отдельных ароматических циклов, в то время как вторая полоса соответствует переносу заряда от центральной донорной части молекулы к акцепторным фрагментам перилендиимида. При переходе от раствора к плёнке длинноволновая полоса незначительно (на ~4 нм) сдвигается в красную область, у неё появляется дополнительное уширение в виде плеча, которое своим краем заходит в область дальше 700 нм. Край поглощения плёнки вещества 8 находится при $\lambda_{\kappa p} = 711$ нм, что соответствует оптической ширине запрещённой зоны $E_{g}^{\text{опт}}$ около 1,75 эВ.

Электрохимические свойства соединения 8 исследованы циклической вольтамперометрией в 0,1 М раствора ТВАРF₆ в качестве электролита (рис. 3). Потенциалы начала окисления и восстановления вещества 8 равны 1,37 В и -0,55 В соответственно. Величины энергий высших занятых и низших свободных орбиталей ВЗМО/НСМО и электрохимической ширины запрещённой зоны $E_{\rm g}^{\,\rm 3x}$ были определены по уравнениям $E_{B3MO} = E_{ok} + 4,44$ (эВ), $E_{HCMO} =$

376 нм

1,0

0,8

и плёнке.

Нормированное поглощение, о.е. 0,60,4 Плёнка Раствор 0,2 700 800 900 1000 300 400 500 600 Длина волны, нм

496 нм

500 нм

Рис. 3. Циклическая вольтамперограмма соединения 8 в 0,1 М ТВАРF₆/СН₃СN, скорость сканирования 100 мВ/с.

= $E_{\text{восс}}$ + 4,44 (эВ) и $E_{\text{g}}^{\text{эх}}$ = $E_{\text{взмо}} - E_{\text{нсмо}}$ (эВ). Энер-гии ВЗМО/НСМО равны –5,81 эВ/–3,89 эВ, а величина E_{g}^{3x} составляет 1,92 эВ.

Полученное соединение 8 обладает достаточно низкими энергиями ВЗМО/НСМО, что позволяет использовать его в качестве акцепторного соединения в составе нефуллереновых полимерных солнечных фотоэлементов (ПСФ). Обладая интенсивным поглощением в видимой области, соединения данного типа потенциально способны вносить значительный вклад в суммарный ток, генерируемый ПСФ. В настоящее время нами осуществляются исследования свойств фотоэлементов на основе нового акцептора 8, результаты которых будут скоро опубликованы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты РФФИ № 18-53-53031, РФФИ № 18-53-45028, РФФИ БРИКС № 18-53-80066, РФФИ-18-29-23004-мк). Строение полученных соединений изучено с использованием оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС PAH.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Lin Yu., Zhan X. // Mater. Horiz. 2014. V. 1. P. 470-488
- 2. Li S., Ye L., Zhao W., Yan H., Yang B., Delong Liu D., Li W., Ade H., Hou J. // J. Amer. Chem. Soc. 2018. V. 140. № 23. P. 7159–7167.
- 3. Zhao J., Li Yu., Lin H., Liu Yu., Jiang K., Mu C., Ma T., Joshua Yuk Lin Lai, Hu H., Yu D., Yan H. // Energy Environ. Sci. 2015. V. 8. P. 520-525.



- Liu J., Chen S., Qian D., Gautam B., Yang G., Zhao J., Bergqvist J., Zhang F., Ma W., Ade H., Inganäs O., Gundogdu K., Gao F., Yan H. // Nat. Energy. 2016. V. 1. P. 16089.
- Li S., Liu W., Li C.-Zh., Liu F., Zhang Yi., Shi M., Chen H., Russell T.P. // J. Mater. Chem. A. 2016. V. 4. P. 10659–10665.
- Duan Yu., Xu X., Yan H., Wu W., Li Z., Peng Q. // Adv. Mater. 2017. V. 29. 1605115.
- Liu Yu., Lai J. Yu. L., Chen S., Li Yu., Jiang K., Zhao J., Li Zh., Hu H., Ma T., Lin H., Liu J., Zhang J., Huang F., Yu D., Yan H. // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. P. 13632–13636.
- Wang B., Liu W., Li H., Mai J., Liu S., Lu X., Li H., Shi M., Li C.-Zh., Chen H. // J. Mater. Chem. A. 2017. V. 5. P. 9396–9401.
- 9. Lee J., Singh R., Sin D.H., Kim H.G., Song K.C., Cho K. // Adv. Mater. 2016. V. 28. P. 69–76.

- 10. Singh R., Lee J., Kim M., Keivanidis P.E., Cho K. // J. Mater. Chem. A. 2017. V. 5. P. 210–220.
- Zhang A., Li C., Yang F., Zhang J., Wang Zh., Wei Zh., Li W. // Angew. Chem. Int. Ed. 2017. V. 56. P. 2694– 2698.
- 12. Wu Q., Zhao D., Schneider A.M., Chen W., Yu L. // J. Am. Chem. Soc. 2016. V. 138. № 23. P. 7248–7251.
- Кештов М.Л., Позин С.И., Марочкин Д.В., Перевалов В.П., Петровский П.В., Благодатских И.В., Хохлов А.Р. // ДАН. 2012. Т. 442. № 6. С. 759–765.
- Davis N.J.L.K., MacQueen R.W., Roberts D.A., Danos A., Dehn S., Perrier S., Schmidt T.W. // J. Mater. Chem. C. 2016. V. 4. P. 8270–8275.
- Rajasingh P., Cohen R., Shirman E., Shimon L.J.W., Rybtchinski B. // J. Org. Chem. 2007. V. 72. № 16. P. 5973–5979.

NEW 4,5-DIAZA-9,9'-SPIROBIFLUORENE DERIVATIVE – PROMISING ELECTRON ACCEPTOR FOR NONFULLERENE POLYMER SOLAR CELLS

S. A. Kuklin¹, I. O. Konstantinov¹, A. S. Peregudov¹, I. E. Ostapov², A. G. Buyanovskaya¹, I. Yu. Toropygun³, Academician of the RAS A. R. Khokhlov¹, Y. Zou⁴, D. Yu. Godovskii¹, M. L. Keshtov¹

¹ Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

² Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation

³ Orekhovich Institute of Biomedical Chemistry, Moscow, Russian Federation

⁴ Central South University, Changsha, China

Received November 30, 2018

New 4,5-diaza-9,9'-spirobifluorene derivative **8** with two electron-accepting perylene diimide moieties has been prepared. The compound **8** was characterized by NMR spectroscopy, elemental analysis, UV-spectroscopy and cyclic voltammetry. Energies of HOMO/LUMO levels are of -5.81 eV/-3.89 eV; Egopt and Egech values are of 1.75 eV and 1.92 eV, respectively. Low-lying energy levels and strong absorption in the visible region of UV-spectrum indicate the potential use of the compound **8** as a new promising electron acceptor in nonfullerene polymer solar cells.

Keywords: polymer solar cells, nonfullerene acceptors, perylene diimide derivatives, narrow bandgap polymers, cyclic voltammetry, UV-vis spestroscopy, Stille cross-coupling.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.64:539

НЕУСТОЙЧИВОСТЬ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ШЕЙКИ ВСЛЕДСТВИЕ ДЕФОРМАЦИОННОГО РАЗМЯГЧЕНИЯ ПОЛИБУТИЛЕН СУКЦИНАТА

А. С. Кечекьян^{1,*}, С. Л. Баженов^{2,**}, К.З. Монахова¹

Представлено академиком РАН А.А. Берлиным 29.05.2018 г.

Поступило 30.05.2018 г.

Исследовали пластическое деформирование плёнок аморфного полибутилен сукцината (ПБС) при растяжении. Обнаружено автоколебательное распространение шейки при очень низких скоростях растяжения, когда по существующим представлениям колебаний быть не может. Сделан вывод, что автоколебания являются следствием неизвестного ранее механизма неустойчивости пластического течения. *Ключевые слова*: механическое поведение, полимеры, автоколебания, предел текучести, механическая неустойчивость.

DOI: https://doi.org/10.31857/S0869-56524853317-320

Неориентированные полимеры при растяжении обычно деформируются путём распространения шейки. При некоторых условиях вытяжка может проходить путём регулярных скачков фронта шейки [1-6]. Причиной неустойчивости в полиэтилентерефталате (ПЭТ Φ), полипропилене и полиэтилене высокой плотности является разогрев зоны пластического течения [3-6]. Необходимым условием неустойчивости является снижение нижнего предела текучести с ростом скорости растяжения [7]. В ПЭТФ он снижается в интервале скоростей 10-100 мм/мин вследствие возрастания температуры, увеличивающегося со скоростью растяжения. При скоростях растяжения ниже некоторого критического значения (5-10 мм/мин для ПЭТФ) автоколебания не наблюдаются. Цель работы состояла в исследовании автоколебаний в плёнках аморфного ПБС.

Исследовали ПБС торговой марки Bionolle 1001 фирмы "Showa Denko" (Япония). Плёнки толщиной 150 мкм получали прессованием гранул при температуре 120 °С, после чего их быстро охлаждали. По данным ДСК полимер представлял собой стекло с незначительной степенью кристаллизации (менее 10%). Образцы в форме двусторонних лопаток шириной 3 мм и длиной 20 мм вырезали с помощью ножа и растягивали в испытательной машине Shimadzu Autograph AGS-10kN.

На рис. 1 показана пилообразная диаграмма растяжения плёнки ПБС. Падение напряжения обусловлено увеличением пластической компоненты деформации за счёт снижения упругой компоненты при скачке фронта шейки. Время падения нагрузки составляло 0,05–0,1 с. После этого пластическое течение практически прекращалось и нагрузка постепенно возрастала. Распространение шейки было автоколебательным во всём интервале скоростей испытательной машины, от 0,05 до 1000 мм/мин. Непосредственно перед падением напряжения на-

клон кривой (производная $\frac{d\sigma}{d\epsilon}$) был нулевой.



Рис. 1. Автоколебания при растяжении плёнки ПБС со скоростью 20 мм/мин.

¹ Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской Академии наук, Москва ²Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской Академии наук, Москва

^{*}E-mail: kec-alexander@yandex.ru

^{**}E-mail: sergey.l.bazhenov@gmail.com



Рис. 2. Цикл колебаний при скорости растяжения 0,05 мм/мин.

На рис. 2 приведён цикл колебаний при скорости растяжения V = 0,05 мм/мин, когда период колебаний составлял почти 6 мин. Ниже показано, что данный результат противоречит теории автоколебательного распространения шейки [7, 8]. Это объясняется тем, что автоколебания в ПБС вызваны неизвестным ранее нетепловым механизмом неустойчивости, к которому существующая теория неприменима.

На рис. 3 показана зависимость напряжения текучести в максимуме пичков σ^* (рис. 1) от скорости растяжения *V*. Величина σ^* снижается с ростом *V*. Следовательно, условие неустойчивого роста шейки $\frac{d\sigma^*}{dV} < 0$ выполнено. Отметим, что для величины σ^* отсутствует принятый термин. На диаграмме ей соответствует максимум напряжения, что интуитивно воспринимается как верхний предел текучести. Од-



Рис. 3. Зависимость напряжения текучести σ^* от скорости растяжения *V*.

нако σ^* — это напряжение возобновления течения в образце с развившейся шейкой, что по смыслу ближе к нижнему пределу текучести. Соответственно, значение σ^* (27–29 МПа) ниже верхнего предела текучести (на рис. 1 это первый максимум, равный ~30 МПа). Мы назвали величину σ^* напряжением текучести. Покажем, что неустойчивость течения при скорости V = 0,05 мм/мин не может быть связана с разогревом полимера.

При стационарном распространении шейки возрастание температуры описывается формулой [8]

$$\Delta T = \frac{\alpha \sigma_d V}{\sqrt{\frac{V^2 \lambda^2 \rho^2 c^2}{4(\lambda - 1)^2} + \frac{2\chi\beta}{h_n}} + \sqrt{\frac{V^2 \rho^2 c^2}{4(\lambda - 1)^2} + \frac{2\chi\beta}{h} - \frac{V\rho c}{2}}, (1)$$

где ΔT — увеличение температуры, V — скорость растяжения, σ_d — нижний предел текучести, ρ плотность, *с* — теплоёмкость, *α* — доля механической работы, выделяющейся в виде тепла, χ — коэффициент теплопроводности, β — коэффициент теплообмена с окружающей средой (теплоотдача в расчёте на 1 м² поверхности), $\lambda = L/L_0$ — степень вытяжки в шейке, равная отношению длины образца после распространения шейки к начальной длине, *h*_n и *h* — толщина неориентированной плёнки и шейки соответственно. Типичное значение коэффициента α составляет 0,8–0,9, а коэффициент β для ПЭТФ определён в [8] как 51 Дж/($M^2 \cdot K$). Расчёт ΔT по формуле (1) показывает, что при V = = 0,05 мм/мин значение $\Delta T \approx 0,1$ °C, и, следовательно, увеличением температуры можно пренебречь. Таким образом, снижение напряжения текучести σ^* с ростом скорости растяжения на рис. 3 не связано с разогревом полимера. Соответственно и неустойчивость течения при малых скоростях имеет нетепловую причину.

Автоколебательный характер распространения шейки объясняется эффектом деформационного размягчения ПБС. А именно после начала пластического течения дальнейшее течение полимерных стёкол облегчено. Как следствие, при повторном нагружении уменьшается предел текучести [9, 10]. Это явление называют истинным деформационным размягчением. Например, после прокатки при увеличении времени отдыха предел текучести σ_y постепенно возрастает до соответствующей характеристики недеформированного материала, и этот рост линеен в координатах $\sigma_v - \ln t$ [11].

При пластическом течении в полимерном стекле увеличивается свободный объём, что облегчает дальнейшее течение и приводит к снижению напряжения

текучести [12, 13]. Снижение плотности материала при временах порядка наносекунд может достигать 10%. Время приводит к постепенному увеличению плотности полимера, и при последующем нагружении возрастает высота зуба текучести. Таким образом, скорость растяжения оказывает двоякое влияние на напряжение текучести.

1. Оно возрастает с ростом скорости нагружения *V*. Это обычное поведение полимеров, описываемое уравнением [4]

$$\sigma = \sigma_0 + A \ln V, \tag{2}$$

здесь А — некоторая константа.

2. После окончания пластического течения напряжение текучести возрастает с ростом времени отдыха до следующего нагружения [11]:

$$\sigma = \sigma_0 + B \ln t, \tag{3}$$

здесь *t* — время отдыха и *B* — константа.

Время обратно скорости, и поэтому при изменении *V* зависимость напряжения текучести описывается формулой

$$\sigma = \sigma_0 + (A - B) \ln V. \tag{4}$$

Если A > B, предел текучести возрастает со скоростью растяжения. Это соответствует обычному скоростному поведению полимеров и металлов. Если A < B, предел текучести снижается со скоростью растяжения и распространение шейки может быть автоколебательным даже при очень низких скоростях растяжения, когда разогрев материала незначителен.

Фотография шейки в ПБС в проходящем свете приведена на рис. 4. Шейка росла слева направо. При очередном скачке образец разорвался. На фото наблюдается набор белых и тёмных полос. Тёмные полосы обусловлены порами, которые появились при скачке фронта шейки из-за разогрева полимера.



Рис. 4. Фото шейки в ПБС. Шейка росла слева направо.

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК том 485 № 3 2019

Образец разрушился в результате роста трещины по разогретому пористому материалу. Полимер разогревается, поскольку энергия упругой деформации может перейти только в тепло. Но в отличие от ПЭТФ и других полимеров разогрев ПБС является не причиной, а следствием неустойчивости. При медленном распространении шейки разогрев незначителен и не может привести к снижению напряжения текучести. Наиболее вероятной причиной автоколебаний представляется деформационное размягчение, на что указывает рис. 3.

В настоящее время известны два механизма неустойчивости течения пластичных материалов. Первый — это эффект Портевена—Ле Шателье в мягкой стали, связанный с ограниченной скоростью диффузии примесных атомов, что затрудняет страгивание дислокаций [14]. Очевидно, что к автоколебаниям в ПБС это отношения иметь не может. Второй — тепловое размягчение полимеров вследствие перехода запасённой упругой энергии в тепло [1-3]. На первый взгляд автоколебания в ПБС похожи на автоколебания в ПЭТФ, ПП, ПЭ и других полимерах. Однако при крайне низких скоростях растяжения (например, при 0.05 мм/мин, рис. 2) тепловая неустойчивость невозможна. Имеются два выхода из этого противоречия. Первый — это признание ошибочности сегодняшних представлений о тепловом механизме автоколебаний в полимерах. Это маловероятно из-за хорошего согласия теории с целым рядом экспериментальных фактов. Вторая возможность состоит в том, что колебания ПБС вызваны неизвестным ранее нетепловым механизмом неустойчивости. Рисунок 3 показывает, что выполнено основное условие возникновения неустойчивости и сила сопротивления снижается со скоростью движения. Можно предположить, это обусловлено уменьшением плотности полимера в зонах локального пластического течения. Надёжное доказательство этого утверждения, однако, требует дальнейших исследований.

Источник финансирования. Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований РАН (проект 0082–2014–0014).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Hookway D.C. // J. Textile Inst. 1958. V. 49. P. 292.
- 2. *Roth W.*, *Schroth R.* // Fazerforsch. und Textiltechn. 1960. B. 11. S. 312.
- 3. *Кечекьян А.С., Андрианова Г.П., Каргин В.А.* // Высокомолекуляр. соединения. А. 1970. Т. 12. № 11.
- Toda A., Tomita C., Hirosaka M., Hibino Y., Miyaji H., Nonomura C., Suzuki T., Ishikara H. // Polymer. 2002. V. 43. P. 947–951.

- 5. *Bazhenov S.L., Kechek'yan A.S.* // Polymer Science. Ser. A. 2001. V. 43. № 1. P. 63–72.
- Баженов С.Л., Родионова Ю.А., Кечекьян А.С. // Высокомолекуляр. соединения. А. 2005. Т. 45. № 7. С. 1099.
- Bazhenov S. // J. Appl. Polymer Sci. 2011. V. 119. № 2. P. 654–661.
- Bazhenov S. // Intern. J. Mech. and Materials Eng. 2014. V. 9. № 1.
- 9. Берлин Ал.Ал., Гринева Н.С., Карпенко Ю.П., Маневич Л.И. // ДАН. 1982. Т. 266. № 2. С. 384.
- 10. *Chen K., Schweizer K S.* // Macromolecules. 2011. V. 44. № 10. P. 3988–4000.

- 11. Баженов С.Л., Бобров А.В., Ефимов А.В. // ДАН. 2017. Т. 476. № 6. С. 653–655.
- Стрельников И.А., Мазо М.А., Балабаев Н.К., Олейник Э.Ф., Берлин А.А. // ДАН. 2014. Т. 457. № 2. С. 193–196.
- Мазо М.А., Стрельников И.А., Маневич Л.И., Берлин А.А. // Энциклопедия инженера-химика. 2010. № 9. С. 23–33.
- 14. *Реслер И., Хардерс Х., Бекер М.* Механическое поведение конструкционных материалов. Долгопрудный: Интеллект, 2011. 212 с.

UNSTABLE NECKING DUE TO DEFORMATION SOFTENING OF POLYBUTYLENE SUCCINATE

A. S. Kechek'yan¹, S. L. Bazhenov², K. S. Monakhova¹

¹ Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

² N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

Presented by Academician of the RAS A.A. Berlin May 29, 2018

Received May 30, 2018

Self-oscillating neck propagation of amorphous polybutylene succinate was studied. The neck propagated by regular neck front jumps at the stretching speeds from 0.05 to 1000 mm/min. Self-oscillations at extremely low stretching speeds contradicts to the theory of this phenomenon. The instability of the neck propagation was explained by the deformation softening of the polymer.

Keywords: mechanical properties, polymers, self-oscillations, yield stress, mechanical instability.

УДК 550.13:551.73/78:522.3;553.4

⁴⁰Ar/³⁹Ar-ВОЗРАСТ И СВЯЗЬ С МАГМАТИЗМОМ ЗОЛОТО-СЕРЕБРЯНОГО ОРУДЕНЕНИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЯ БУРИНДА (СЕВЕРО-ВОСТОЧНАЯ ЧАСТЬ АРГУНСКОГО СУПЕРТЕРРЕЙНА) И. В. Бучко¹, А. А. Сорокин¹, В. А. Пономарчук^{2,*}, А. В. Травин^{2,3,**}

Представлено академиком РАН В.Г. Моисеенко 30.01.2017 г.

Поступило 27.12.2016 г.

В результате проведённых исследований установлено, что возраст гидротермальных рудных метасоматитов Au–Ag-месторождения Буринда — одного из наиболее известных в восточной части Азии — может быть оценен в интервале 126–128 млн лет. Показано, что формирование этого месторождения связано гидротермальными процессами на заключительных этапах становления талданского вулканического комплекса.

Ключевые слова: месторождение Буринда, Аргунский супертеррейн, геохронология, магматизм, мезозой.

DOI: https://doi.org/10.31857/S0869-56524853321-325

Северо-восточная окраина Аргунского супертеррейна, обращённая в сторону Монголо-Охотского складчатого пояса, — арена проявления широкомасштабного мезозойского магматизма. Здесь же представлены многочисленные и разнообразные по своему составу месторождения и рудопроявления цветных, редких, благородных металлов (Покровское, Пионер, Буринда, Боргуликан, Тыгдинское, Ельничное, Прогнозное и др.). Несмотря на предположение большинства исследователей [1], что главная эпоха рудообразования в пределах рассматриваемого региона — мезозойская, вопросы связи месторождений с конкретными магматическими комплексами и тектоническими событиями не решены. Эта неопределённость существенно тормозит развитие представлений об общей истории формирования Аргунского супертеррейна и месте процессов рудообразования в этой истории.

Единственный путь решения этой проблемы комплексные геолого-структурные, геохронологические исследования типовых месторождений данного региона. К таким объектам, безусловно, относится Au—Ag-месторождение Буринда в северо-вос-

¹Институт геологии и природопользования

Дальневосточного отделения Российской Академии наук, Благовещенск Амурской обл.

Сибирского отделения Российской Академии наук, Новосибирск точной части Аргунского супертеррейна (восточная часть Центрально-Азиатского складчатого пояса) в верховьях р. Буринда (левый приток р. Амур) (рис. 1, 2), являющееся одним из наиболее известных в Приамурье.

На месторождении выявлена серия кварцевых, карбонат-кварцевых и кварц-карбонатных жил мощностью 0,2-26 м с Au-Ag-оруденением, приуроченных к тектоническим зонам в раннемеловых андезитах, трахиандезитах талданского вулканического комплекса [2] (рис. 1, 2). Простирание рудных тел в основном северо-восточное и близмеридиональное, реже субширотное [2]. Падение жил преимущественно крутое (70°-80°) до вертикального, юговосточное, восточное. В ряде случаев жилы выполаживаются с глубиной (от 60° до 33°), что может свидетельствовать о наличии пологонаклонных разрывов в вулканическом покрове. Протяжённость рудных тел — от десятков до 1160 м, по падению они прослежены до 360 м [2]. Содержание Аи в рудах 0,01-92 г/т, Ag — от 1-2 до 694 г/т. Минеральный состав руд беден. Вместе с Аи в рудах в незначительных количествах присутствуют галенит, сфалерит, аргентит, пираргирит, халькопирит, самородное Ag, минералы группы блёклых руд [2].

Вмещающие вулканические породы в пределах месторождения практически повсеместно преобразованы гидротермально-метасоматическими процессами (гематитизация, пропилитизация, окварцевание, карбонатизация). По [2] в завершающую стадию гидротермального процесса на фоне интенсивных тектонических движений проявилось дробление и брекчирование жильных образований с це-

² Институт геологии и минералогии

³ Томский государственный университет

^{*}E-mail: ponomar@igm.nsc.ru

^{**}E-mail: travin@uiggm.nsc.ru



Рис. 1. Положение Au–Ag-месторождения Буринда среди основных тектонических структур восточной Азии. Составлено по [2] с изменениями авторов. *1* — верхнеюрские терригенные комплексы Верхнеамурского прогиба; *2* — раннемеловые гранитоиды верхнеамурского, буриндинского комплексов; *3* — раннемеловые андезиты, трахиандезиты, дациандезиты, дациты, риодациты, их туфы, игнимбриты талданского вулканического комплекса; *4* — раннемеловые базальты, риолиты бимодального галькинского вулканического комплекса; *5* — разломы; *6* — месторождение Буринда. Врезка: основные тектонические структуры восточной Азии. Составлена по [3] с изменениями авторов. МО — Монголо-Охотский, ЮМ — Южно-Монгольский орогенные пояса; АР — Аргунский, БЦ — Бурея-Цзямусинский супертеррейны. Звездочка — положение месторождения Буринда.

ментацией их кварц-анкеритовым (часто с биотитом) материалом. При этом данные брекчии — безрудные.

Для установления возраста гидротермальных процессов мы провели геохронологические (⁴⁰Ar/³⁹Ar-метод) исследования минералов, выделенных из рудных метасоматитов (рудные тела Южное, Центральное) и кварц-анкеритового материала, цементирующего брекчии. Места отбора образцов на рис 2. Выделение монофраций выполнено вручную под бинокулярной лупой из фракции 0,25— 0,15 мм измельчённого образца в ИГиП ДВО РАН (г. Благовещенск). Облучение проб было проведено в кадмированном канале научного реактора BBP–Ктипа в Научно-исследовательском институте ядерной физики (г. Томск). Градиент нейтронного потока за период облучения не превышал 0,5% в размере образца. Холостой опыт по определению 40Ar (10 мин при 1200 °C) не превышал $5 \cdot 10^{-10}$ нсм³. Очистку Ar производили с помощью Ti- и ZrAl– SAES-геттеров. Изотопный состав Ag измерен на масс-спектрометре Noble gas 5400 фирмы "Микромасс" (Англия) в ИГМ СО РАН (г. Новосибирск) по методике в [5].

Результаты исследований, приведённые в табл. 1 и на рис. 3, сводятся к следующему. 1. Возраст по-



Рис. 2. Геологическая схема Au–Ag-месторождения Буринда. Составлена по [4] с изменениями авторов. 1 — верхнеюрские терригенные комплексы Верхнеамурского прогиба; 2 — раннемеловые гранитоиды верхнеамурского, буриндинского комплексов; 3 раннемеловые андезиты, трахиандезиты, дациандезиты, дациты, риодациты, их туфы, игнимбриты талданского вулканического комплекса; 4 — дайки диоритовых порфиритов, кварцевых диоритовых порфиритов, гранодиорит-порфиров; 5 — рудные тела, их номера или названия; 6 — кайнозойские рыхлые отложения; 7 — разломы; 8 — места отбора образцов для геохронологических исследований и их номера.

левого шпата из ожелезнённых пропилитов (рудное тело Южное) по андезитам (обр. 9-97) талданского вулканического комплекса — 128 ± 2 млн лет (плато 66% выделенного Ar). 2. Возраст полевого шпата из ожелезнённых пропилитов (рудное тело Центральное) по андезитам (обр. 101-46) талданского вулканического комплекса — 126 ± 2 млн лет (4—9 ступеней, 28% выделенного Ar). 3. Возраст биотита из кварц-анкеритового материала, цементирующего брекчии (обр. 237-47 — скв. 237, образец с глубины 47 м) — 119 ± 2 млн лет (плато 87% выделенного Ar).

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК том 485 № 3 2019

Эти данные свидетельствуют о том, что возраст гидротермальных рудных метасоматитов месторождения Буринда может быть оценен в интервале 126–128 млн лет, а возраст цемента брекчий ~119 млн лет.

Полученные результаты позволяют обсудить вопросы корреляции магматических и рудообразующих процессов в северо-восточной части Аргунского супертеррейна. Так, согласно [6, 7] в пределах этой структуры выделена следующая последовательность формирования раннемеловых магматических комплексов: верхнеамурский и буриндинский гранитоидные комплексы — 140—127; талданский андезитдацитовый комплекс — 127—123; галькинский бимодальный комплекс (с участием гранитоидов) — 119—115; трахиандезитовый комплекс — 105—94 млн лет. Эти комплексы обычно рассматривают в составе Умлеканского (западного) фрагмента Умлекано-Огоджинского вулканоплутонического пояса [2].

Как отмечено выше, возраст гидротермальных рудных метасоматитов месторождения Буринда может быть оценён в 126—128 млн лет. Он соответствует возрасту вулканических пород талданского вулканического комплекса (127—123 млн лет [6]), по которым и развиты метасоматиты. В этой связи мы полагаем, что формирование Au—Ag-месторождения Буринда связано гидротермальными процессами на заключительных этапах становления указанного комплекса.

Возраст биотита из кварц-анкеритового материала, цементирующего брекчии по рудным телам месторождения Буринда, ~119 млн лет. Учитывая, что эти брекчии безрудные, полученное значение отражает возраст наложенного (пострудного) процесса. И здесь нельзя не отметить, что на этот период в северо-восточной части Аргунского супертеррейна приходится интенсивный этап тектонической и магматической активности, выраженной в вулканической [6, 8] и интрузивной [7] формах.

В заключение важно обратить внимание на то, что оруденение Au—Ag-месторождения Буринда имеет несколько более древний (~126—128 млн лет) возраст, чем другие рудные объекты северо-восточной части Аргунского супертеррейна. Так, возраст Мо—Cu-порфирового с Au месторождения Боргуликан оценено в ~123—122 [9], а Cu-порфирового с Au рудопроявления Елна ~122—117 млн лет [10]. С другой стороны, возраст Au—Ag-месторождения Буринда практически совпадает с возрастом пространственно близких к нему рудных объектов, но расположенных в другой структурной зоне (в пределах юго-восточного обрамления Северо-Азиат-

Ступеци	<i>T</i> , °C	Выделенный	$^{40}Ar/^{39}Ar$	$^{38}Ar/^{39}Ar$	$^{36}Ar/^{39}Ar$	Возраст,				
Ступень		³⁹ Ar, %	(±1σ)	(±1σ)	(±1σ)	млн лет (±1о)				
Полевой шпат из ожелезнённых пропилитов по андезитам талданского вулканического комплекса (обр. 9-97),										
$J = 0.002896 \pm 0.000022$										
1	500	3,4	36,228±0,042	$0,0220\pm0,0006$	$0,0183 \pm 0,0011$	154,5±1,8				
2	600	18,4	28,042±0,013	$0,0148 \pm 0,0002$	$0,0028 \pm 0,0002$	$136,8\pm1,0$				
3	675	34,2	26,295±0,010	$0,0146 \pm 0,0002$	$0,0011\pm0,0002$	$130,8\pm1,0$				
4	775	46,9	25,935±0,014	$0,0151 \pm 0,0002$	$0,0010\pm0,0002$	129,2±1,0				
5	875	61,1	25,935±0,015	$0,0142 \pm 0,0002$	$0,0011 \pm 0,0002$	129,1±1,0				
6	1000	82,8	25,817±0,014	$0,0142 \pm 0,0002$	$0,0011\pm0,0001$	$128,5\pm1,0$				
7	1130	100,0	26,030±0,014	$0,0146 \pm 0,0002$	$0,0027 \pm 0,0002$	127,3±1,0				
Полевой шпат из ожелезнённых пропилитов по андезитам талданского вулканического комплекса (обр. 101-46),										
$J = 0,002917 \pm 0,000022$										
1	500	13,6	$30,863\pm0,008$	$0,0158 \pm 0,0001$	$0,0067 \pm 0,0001$	$146,0\pm 1,1$				
2	600	52,0	$28,740\pm0,007$	$0,0148 \pm 0,0001$	$0,0022 \pm 0,0001$	$142,1\pm1,0$				
3	650	72,2	26,513±0,008	$0,0144 \pm 0,0001$	$0,0010\pm0,0001$	$133,0\pm1,0$				
4	700	81,0	25,687±0,009	$0,0146 \pm 0,0002$	$0,0010\pm0,0002$	$128,9\pm1,0$				
5	775	83,1	26,101±0,021	$0,0154 \pm 0,0004$	$0,0042 \pm 0,0004$	126,4±1,1				
6	875	90,7	25,630±0,012	$0,0149 \pm 0,0001$	$0,0022 \pm 0,0001$	126,9±0,9				
7	975	95,4	$25,853 \pm 0,020$	$0,0156 \pm 0,0003$	$0,0038 \pm 0,0004$	125,7±1,1				
8	1050	97,8	25,642±0,013	$0,0152 \pm 0,0004$	$0,0035 \pm 0,0004$	125,0±1,1				
9	1130	100,0	25,501±0,011	$0,0163 \pm 0,0004$	$0,0025 \pm 0,0004$	125,8±1,1				
Биотит из кварц-анкеритового материала, цементирующего брекчии (обр. 237-47), <i>J</i> = 0,003414±0,000031										
1	500	0,9	119,766±0,705	$0,0781 \pm 0,0073$	$0,3818 \pm 0,0063$	42,3±10,5				
2	600	4,1	51,614±0,100	0,0397±0,0016	$0,1297{\pm}0,0019$	79,9±3,4				
3	700	12,7	30,140±0,035	$0,0222 \pm 0,0010$	$0,0443 \pm 0,0012$	$102,0\pm 2,2$				
4	800	32,3	24,635±0,014	$0,0193 \pm 0,0003$	$0,0169 \pm 0,0005$	117,0±1,4				
5	900	53,7	25,165±0,011	$0,0180 \pm 0,0002$	$0,0175 \pm 0,0003$	119,1±1,2				
6	1000	70,1	24,864±0,011	$0,0197 \pm 0,0003$	$0,0168 \pm 0,0004$	$118,5\pm1,2$				
7	1065	86,0	24,894±0,034	$0,0173 \pm 0,0005$	$0,0156 \pm 0,0014$	120,8±2,6				
8	1130	100,0	24,138±0,012	0,0183±0,0006	0,0137±0,0004	119,7±1,3				

Таблица 1. Результаты ⁴⁰Ar/³⁹Ar-датирования минеральных фракций из изменённых андезитов талданского вулканического комплекса и кварц-анкеритового материала, цементирующего брекчии Au—Ag-месторождения Буринда методом ступенчатого прогрева

Примечание. *T* — температура, погрешность ±1 °C; *J* — "джи-фактор" — параметр, характеризующий нейтронный поток. Навеска образца 40,37 мг.

ского кратона). К последним относятся Аи-полиметаллическое месторождение Березитовое (~132– 125 [11]), Ад-полиметаллическое месторождение Моготинское (~127–125 [12]), Аи–Ад-рудопроявление Дёсс (~129 [13, 14]), Мо–Си-порфировое рудопроявление Выходное (~125–122 млн лет [15]).

Благодарности. Авторы выражают благодарность руководству и геологам ООО НПГФ "Регис" за содействие в проведении исследований и предоставленные материалы.

Источник финансирования. Исследования выполнены при поддержке Комплексной программы фундаментальных исследований ДВО РАН "Дальний Восток" (проект 18–02–015).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Эйриш Л.В. Металлогения золота Приамурья (Амурская область, Россия). Владивосток: Дальнаука, 2002. 194 с.
- Козырев С.К. Государственная геологическая карта Российской Федерации 1:200 000. 2-е изд. Зейская сер. Лист N-51-XXIII (Невер), N-51-XXIX (Осежино). СПб.: ВСЕГЕИ, 2002.
- 3. Парфенов Л.М., Берзин Н.А., Ханчук А.И. и др. // Тихоокеан. геология. 2003. Т. 22. № 6. С. 7–41.
- Мельников А.В., Степанов В.А. // Вестн. Амур. гос. ун-та. Сер. Естеств. и экон. науки. 2013. В. 61. С. 61–69.
- 5. *Травин А.В., Юдин Д.С., Хромых С.В. и др.* // Геохимия. 2009. № 11. С. 1181–1199.

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК том 485 № 3 2019


Рис. 3. График ступенчатого отжига для минеральных фракций из изменённых андезитов талданского вулканического комплекса и кварц-анкеритового материала, цементирующего брекчии Au–Ag-месторождения Буринда методом ступенчатого прогрева. Погрешность ±2σ.

- 6. Сорокин А.А., Пономарчук В.А., Сорокин А.П., Козырев С.К. // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2004. Т. 12. № 6. С. 38–54.
- 7. Сорокин А.А., Котов А.Б., Пономарчук В.А. и др. // Петрология. 2013. Т. 21. № 1. С. 74–93.
- 8. Сорокин А.А., Котов А.Б., Ковач В.П. и др. // Петрология. 2014. Т. 22. № 1. С. 72–84
- 9. Сотников В.И., Сорокин А.А., Пономарчук В.А. и др. // Геология и геофизика. 2007. Т. 48. № 2. С. 229–237.
- 10. Бучко И.В., Сорокин А.А., Пономарчук А.В. и др. // ДАН. 2017. Т. 472. № 2. С. 175–179.

- 11. Сорокин А.А., Пономарчук В.А., Травин А.В. и др. // Геология и геофизика. 2014. Т. 55. № 3. С. 432–448.
- Бучко И.В., Бучко Ир.В., Сорокин А.А. и др. // Геология руд. месторождений. 2014. Т. 56. № 2. С. 118– 130.
- 13. Бучко И.В., Сорокин А.А., Пономарчук В.А. и др. // ДАН. 2010. Т. 435. № 4. С.506–509.
- 14. *Бучко И.В., Сорокин А.А., Пономарчук В.А. и др.* // Тихоокеан. геология. 2012. Т. 31. № 2. С. 69–74.
- 15. Сотников В.И., Сорокин А.А., Пономарчук В.А. и др. // ДАН. 2007. Т. 416. № 6. С. 794–798.

⁴⁰Ar/³⁹Ar AGE OF THE GOLD-SILVER BURINDA DEPOSIT AND ITS RELATIONSHIP TO MAGMATISM (NORTH-EASTERN PART OF THE ARGUN SUPERTERRANE)

I. V. Buchko¹, A. A. Sorokin¹, V. A. Ponomarchuk², A. V. Travin^{2,3}

¹ Institute of Geology and Natural Management of Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences, Blagoveshchensk, Russian Federation ² Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russian Federation ³ Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation

Presented by Academician of the RAS V.G. Moiseenko January 30, 2017

Received December 27, 2016

It was established that the age of hydrothermal ore metasomatites of the Burinda gold-silver deposit, one of the most famous in eastern Asia, can be estimated in the interval 126-128 Ma. It is shown that the formation of this deposit is due to hydrothermal processes in the final stages of the formation of the Taldan volcanic complex.

Keywords: Burinda gold-silver deposit, Argun superterrane, geochronology, magmatism, mesozoic.

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК том 485 № 3 2019

——— ГЕОЛОГИЯ —

УДК 551.24 (552.11)

НОВЫЕ ДАННЫЕ О ВУЛКАНИЗМЕ ЦЕНТРАЛЬНО-ЧУКОТСКОГО СЕГМЕНТА ОХОТСКО-ЧУКОТСКОГО ВУЛКАНОГЕННОГО ПОЯСА

А. В. Ганелин*, Е. В. Ватрушкина, М. В. Лучицкая

Представлено академиком РАН Ю.М. Пущаровским 06.12.2016 г.

Поступило 05.12.2016 г.

Приведены новые геохронологические и геохимические данные о возрасте, составе нерасчленённых меловых вулканитов этчикуньской свиты бассейна р. Паляваам. Полученные данные свидетельствуют о гетерогенности вулканитов, которые разделяются на две группы. Андезиты первой группы (собственно этчикуньская свита) раннемеловые и отражают магматический этап, предшествующий формированию Охотско-Чукотского вулканогенного пояса (ОЧВП). Андезиты второй группы хорошо коррелируют по возрасту и составу с вулканитами ОЧВП. Они залегают в основании разреза чаунской серии ОЧВП и свидетельствуют о гомодромном характере эволюции вулканизма в Центрально-Чукотском секторе ОЧВП.

Ключевые слова: Охотско-Чукотский вулканогенный пояс, андезиты, чаунская серия, геохимия, геохронология, U–Pb-SIMPS.

DOI: https://doi.org/10.31857/S0869-56524853326-330

Охотско-Чукотский вулканогенный пояс (ОЧВП) расположен на северо-востоке Азиатского континента. Согласно принятым представлениям он маркирует меловую континентальную окраину андийского типа. С запада отложения пояса перекрывают мезозойские складчатые структуры Верхояно-Чукотской, а с востока — Корякско-Камчатской складчатых областей. В строении ОЧВП выделяют ряд сегментов: Охотский, Пенжинский, Анадырьский, Центрально-Чукотский и две фланговые зоны: Западно-Охотскую и Восточно-Чукотскую [1, 2, 5]. Для большинства сегментов ОЧВП отмечен гомодромный характер эволюции магматизма [1, 2, 5]. Однако в северной части пояса в Центрально-Чукотском сегменте отмечен антидромный характер эволюции вулканизма [1, 5]. Несмотря на хорошую изученность, существует ряд дискуссионных вопросов, касающихся геологии пояса. Один из них связан с возможностью включения различных меловых вулканитов, пространственно ассоциирующих с породами ОЧВП в его состав. Этот вопрос имеет важное значение для уточнения возраста границ отдельных сегментов.

В нашей работе приведены новые данные о возрасте и составе меловых андезитов этчикуньской свиты, распространённых в бассейне нижнего течения р. Паляваам (Чаунский район Центральной Чукотки) (рис. 1) и пространственно ассоциирую-

Геологический институт

Российской Академии наук, Москва

*E-mail: al-gan@yandex.ru

щих с вулканитами чаунской серии Центрально-Чукотского сегмента ОЧВП.

Ранее на основании геохронологических данных, полученных Rb/Sr-, K/Ar-методами, возраст вулканитов Центрально-Чукотского сегмента ОЧВП рассматривали как позднеальбский [8]. Согласно палеофлористическим данным время формирования



Рис. 1. Геологическая схема Чаунского района Центральной Чукотки. Составлено по данным [2]. *1* — четвертичные отложения, *2* — триасовые терригенные отложения, *3* — андезиты этчикуньской свиты, *4* — ОЧВП, *5* — гранитоидные интрузии, *6* — позднеюрские — раннемеловые терригенные отложения.

вулканитов чаунской серии соответствует туронуконьку [4], что хорошо согласуется с данными об их абсолютном возрасте, полученными Ar/Ar-, U/Pb-SIMPS-методами (89-87 млн лет) [8, 10, 11]. В бассейне нижнего течения р. Паляваам (Пегтымельский прогиб) вулканиты чаунской серии несогласно перекрывают андезиты этчикуньской свиты, которые большинство исследователей рассматривают в качестве вулканитов, отражающих самостоятельный "допоясовой" этап магматизма [5, 8]. Возраст этчикуньской свиты трактовали различно. На основании положения вулканитов в разрезе его определяли как раннемеловой [4]. Абсолютные датировки, полученные Rb/Sr-, K/Ar-методами, составили 125 млн лет [5]. В последние годы были получены геохронологические данные U/Pb SIMS-методом, которые составили $104 \pm 4,5 - 106 \pm 2,2$ млн лет [9]. Полученные нами новые данные свидетельствуют о существенной гетерогенности андезитов этчикуньской свиты в отношении возраста и состава.

Андезиты этчикуньской свиты были изучены на правобережье нижнего течения р. Паляваам и в левом притоке нижнего течения р. Левтутвеем (р. Ыльытрын). Были изучены также ранее нерасчленённые на территории северной Чукотки андезиты, вскрывающиеся в строительном карьере вблизи аэропорта Апапельгино (приустьевая часть р. Апапельгин). Для этих пород ранее были получены датировки, совпадающие с датировками цирконов этчикуньской свиты (табл. 1, [9]) — 105 ± 1 млн лет [12].

Все изученные андезиты имеют похожий макроскопический облик и петрографический состав. Они представлены серыми, зеленовато-серыми разновидностями с порфировой структурой. Содержат крупные вкрапленники (1–3 см) (40–70%) калиевого полевого шпата, плагиоклаза, биотита. Андезиты из разреза р. Левтутвеем отличаются присутствием ортопироксена.

Таблица 1. Данные U/Pb (SRIMP, аналитический центр ВСЕГЕИ)-датирования андезитов этчикуньской свиты и риолита алькаквуньской свиты

Образец	Свита (участок опробования)	Возраст, млн лет
G13-1-1	Этчикуньская	$110,3 \pm 1,7 - 105,6 \pm 2,4$
	(р. Паляваам)	(конкордия 108,6 ± 1,2)
V-83 [12]	Этчикуньская	$109,2 \pm 1,6 - 103,1 \pm 1,6$
	(р. Апапельгин)	(конкордия 105 ± 0,8)
G16-5-1	Этчикуньская	$107,3 \pm 1,1 - 87,7 \pm 1,3$
	(р. Левтутвеем)	(конкордия 89,6±0,9)
G13-1-6	Алькаквуньская	$91,4 \pm 1,2 - 86,7 \pm 2,1$
	(р. Паляваам)	(конкордия 91,23 ± 0,70)

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК том 485 № 3 2019

Возрасты андезитов были определены датированием цирконов методом U/Pb-SIMS (табл. 1). Значения конкордий составили 108,6 ± 1 млн лет для образцов из разреза р. Паляваам и 89,6 ± 1 млн лет для образцов из разреза р. Левтутвеем (табл. 1). Были продатированы также цирконы из образца риолита алькаквуньской свиты из основания чаунской серии. Образец отобрали в правом борту р. Паляваам (табл. 1). Полученные данные составили 91–87 млн лет, что согласуется с ранее опубликованными возрастами (89–86 млн лет), определёнными Аг/Агметодом [11].

Андезиты из разрезов рек Апапельгино, Паляваам характеризуются высоким содержанием К и относятся к шошонит-латитовой серии (рис. 2). На диаграмме AFM (рис. 3) точки их составов образуют тренд, протягивающийся практически параллельно стороне Mg-щёлочи от наиболее магнезиальных образцов р. Апапельгино (MgO = 6,88–7,06 мас.%) к более шелочным составам образцов р. Паляваам. Они характеризуются высокими концентрациями РЗЭ (La + Sm + Yb = 78,78–120,29 г/т) и экстремально высоким обогащением ЛРЗЭ (La_n/Sm_n = = 3,25–5,1), (La_n/Yb_n = 21,67–27,9), что значительно превышает соответствующие значения в базальтах океанических островов и приближается к рифтогенным породам.

Составы образцов андезитов с левобережья р. Левтутвеем, как и кислые вулканиты чаунской серии, относятся к производным известково-щелочной серии (рис. 2). На диаграмме AFM (рис. 3) их составы ложатся на общий тренд с кислыми вулканитами чаунской серии, который протягивается вдоль стороны Fe—щёлочи, причём составы андезитов расположены в основании этого тренда. Они также отличаются от андезитов рек Паляваам, Апапельгин значительно меньшими содержаниями и меньшей степенью фракционирования P3Э (La + Sm + Yb = 31,89–37,28 г/т), (La/Sm = 2,9–3,16, La/Yb = 6,4–6,86).

Составы всех изученных андезитов имеют ярко выраженный Та–Nb-минимум, свидетельствующий о надсубдукционной природе расплавов.

Существенные различия в петрогенезисе описываемых андезитов демонстрирует характер зависимости Nb/Yb–Th/Yb (рис. 4). Составы расплавов, образованные в результате плавления мантийного источника, характеризуются постоянным значением отношения Th/Nb (серое диагональное поле). Отклонение составов вверх вдоль оси Th/Yb связано с влиянием процессов субдукции и/или коровой контаминации. Как видно из диаграммы (рис. 4),



Рис. 2. Диаграммы зависимости величин SiO₂-K₂O. *1*, *2* – этчикуньская свита (*1* – андезиты р. Апапельгино, *2* – андезиты р. Паляваам); *3* – андезиты левтутвеемской свиты; *4* – вулканиты чаунской серии Центрально-Чукотского сектора ОЧВП.



Рис. 3. Диаграмма AFM (Na₂O + K₂O – FeO* – MgO), где FeO* = FeO + 0,9Fe₂O₃. Пунктирная стрелка — тренд эволюции вулканитов чаунской серии OЧВП, сплошная — тренд эволюции вулканитов этчикуньской свиты. Остальные условные обозначения см. на рис. 2.

составы андезитов р. Левтутвеем образуют общую группу с составами кислых вулканитов чаунской серии, вместе с которыми они попадают в поле активных континентальных окраин. По сравнению с ними составы андезитов с участков рек Апапельгино, Паляваам характеризуются более высокими



Рис. 4. Диаграмма зависимости Nb/Yb–Th/Yb для андезитов этчикуньской свиты андезитов р. Левтутвеем и вулканитов чаунской серии ОЧВП. Поля: ОД — островные дуги и АКО — активные континентальные окраины приведены по [14] с изменениями; ВКК — верхняя континентальная кора [15]; точки составов базальтов срединно-океанических хребтов (N-MORB), обогащённых базальтов срединно-океанических хребтов (E-MORB), океанических островов (OIB) по [13]. Остальные условные обозначения см. на рис. 2.

328

значениями Nb, Th и компактно группируются над точкой базальтов океанических островов, что свидетельствует о связи их составов с глубинными мантийными источниками.

Приведённые данные позволяют сделать следующие выводы.

Нерасчленённые ранее андезиты р. Апапельгин по возрасту и составу являются аналогами андезитов из разреза р. Паляваам и, следовательно, могут быть включены в состав этчикуньской свиты. Геохимические данные подтверждают высказанное ранее мнение о принадлежности андезитов этчикуньской свиты к рифтогенным структурам [5].

Андезиты разреза р. Левтутвеем, существенно отличаются от андезитов этчикуньской свиты и должны быть исключены из её состава. Их изотопные возрасты совпадают с имеющимися геохронологическими данными о времени начала формирования вулканитов чаунской серии Центрально-Чукотского сектора ОЧВП [8, 9, 10]. Особенности вещественного состава свидетельствуют о генетической связи андезитов р. Левтутвеем и кислых вулканитов чаунской серии. Вероятно, они отражают эволюцию единого расплава от наиболее примитивных стадий, представленных андезитами р. Левтутвеем, к более дифференцированным кислым вулканитам.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что в Центрально-Чукотском секторе, как и в большинстве других секторов ОЧВП, формирование вулканогенного разреза начинается с андезитов и имеет гомодромный характер.

Благодарности. Авторы признательны РАО "Роснефть" за финансирование полевых исследований на п-ове Чукотка и получение аналитических данных

Источник финансирования. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ: 16–17–10251 — "Коллизионные и аккреционные структуры Северо-Востока России".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Белый В.Ф. Стратиграфия и структуры Охотско-Чукотского вулканогенного пояса. М.: Наука, 1977. 171 с.
- 2. Государственная карта России. 1:200000. Лист R-59.
- 3. *Филатова Н.И*. Периокеанические вулканогенные пояса. М.: Недра, 1988. 263 с.
- 4. *Филипова Г.Г.* // Тихоокеан. геология. 2001. Т. 20. № 1. С. 85–99.
- 5. Котляр И.Н., Русакова Т.Б. Меловой магматизм и рудоносность Охотско-Чукотской области: геолого-геохронологическая корреляция. Магадан, 2004. 152 с.
- 6. Тихомиров П.Л., Акинин В.В., Исполатов В.О., Александер П., Черепанова И.Ю., Загоскин В.В. // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2006. Т. 14. № 5. С. 81–95.
- Жуланова И.Л., Русакова Т.Б., Котляр И.Н. Геохронология и геохронометрия эндогенных событий в мезозойской истории Северо-Востока Азии. М.: Наука, 2007. 358 с.
- 8. *Акинин В.В., Миллер Э.Л.* // Петрология. 2011. Т. 19. № 3. С. 249–290.
- Tikhomirov P.L., Kalinina E.A., Moriguti T., Makisima A., Kobayashi K., Cherepanova I.Yu., Nakamura E. // J. Volcanol. and Geotherm. Res. 2012. V. 221. P. 14–32.
- Kelley S.R., Spicer R.A., Herman A.B. // Cretaceous Res. 1999. V. 20. P. 97–106.
- 11. Ispolatov V.O., Tikhomirov P.L., Heizler M., Cherepanova I.Yu. // J. Geol. 2004. V. 112. P. 369–377.
- Vatrushkina E.V., Sergeev S.A., Sokolov S.D. Composition and Geochronology of the Cretaceous Volcanic Formations, Central Chukotka // 7th Intern. Conf. on Arctic Margins — ICAM 2015 Abstracts. NGU Rep. 2015.032. Trondheim, 2015. P. 137–138
- Sun S., McDonough W. Chemical and Isotopic Systematics of Oceanic Basalts: Implications for Mantle Composition and Processes. Magmatism in the Ocean Basins // Geol. Soc. Spec. Publ. London. 1989. V. 42. P. 313–345
- 14. *Wilson M.* Igneous Petrogenesis. L.: Unwin Hyman, 1989. 446 p.
- 15. *Тейлор С.Р., Мак-Леннан С.М.* Континентальная кора ее состав и эволюция. М.: Мир, 1988. 384 с.

NEW DATA ON THE VOLCANISM OF THE CENTRAL CHUKOTKA SEGMENT OF OKHOTSK-CHUKOTKA VOLCANOGENIC BELT A. V. Ganelin, E. V. Vatruchkina, M. V. Luchitskava

Geological Institute RAS, Research Organization

of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

Presented by Academician of the RAS Yu.M. Pushcharovsky December 6, 2016

Received December 5, 2016

The article presents new geochronological and geochemical data on the age and composition of the undifferentiated Cretaceous volcanics of the basin of the Palyavaam river Central Chukotka region. These data indicate the heterogeneity of the rocks of etchikun suites, which are divided into two groups. The andesites of the first group (actually etchikun suites) are of early Cretaceous age and represent a magmatic phase preceding the formation of the Okhotsk-Chukotka volcanogenic belt (OCHVB). The andesites of the second group correlate well in age and composition to the volcanic rocks of OCHVB. They lie at the base section of Chaunskaya series of OCHVB and indicate gomodromos the evolution of volcanism in the Central-Chukchi sector OCHVB.

Keywords: Okhotsk-Chukotka volcanogenic belt, andesites, U-Pb-SIMPS, geochemistry.

———— ГЕОЛОГИЯ ——

УДК 551.332+551.35:551.79 (268.45)

ВАЖНЕЙШИЕ ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ, ЛИТОЛОГИЧЕСКОГО СОСТАВА И МОЩНОСТИ ПОКРОВА ЧЕТВЕРТИЧНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ В ВОСТОЧНОЙ ЧАСТИ БАРЕНЦЕВА МОРЯ О. Г. Эпштейн^{1,*}, А. Г. Длугач², А. В. Старовойтов³

Представлено академиком РАН М.А. Федонкиным 30.01.2017 г.

Поступило 21.12.2016 г.

Анализ данных сейсмоакустических исследований и инженерно-геологического бурения в восточной части Баренцева моря показывает следующее. Четвертичный осадочный чехол региона, с резким угловым несогласием залегающий на докайнозойских толщах, состоит почти исключительно из пяти сейсмографических комплексов (ССК). Из последних три нижние представлены моренами: московской (ССК VII), нижне- (ССК V) и верхневалдайской (ССК III), включающей сейсмофации (СФ) СФ III-П, СФ III-С. Позднеледниковый ССК II и голоценовый ССК I, составляющие верх четвертичного разреза, сложены соответственно гляциоморскими и морскими осадками. Морены ССК VII, V с эрозионными верхней и нижней границами (результат ледниковой эрозии) сохранились частично. Отложения ССК III, II, I принадлежат последнему гляциоседиментационному циклу, распространены регионально, имея свои особенности площадного развития. Мощности осадков всех ССК <1–3 м – 25–30 м и более. Весьма неоднородное, пространственно изменчивое строение четвертичного покрова (проявляется в сложном поведении его мощностей: от <25 м до 75–100 м) в восточной части Баренцева моря связано со специфическими процессами геологического развития региона как части Баренцевоморского гляциального шельфа.

Ключевые слова: Баренцевоморский гляциальный шельф, четвертичные отложения, сейсмостратиграфические комплексы, сейсмофации, гляциоседиментационные циклы, морские, гляциоморские осадки, обычные морены, М-морены, гляциотектониты, мощности отложений.

DOI: https://doi.org/10.31857/S0869-56524853331-334

Баренцево море — крупнейшее континентальное мелководье Мирового океана, типичный верхнекайнозойский гляциальный шельф. В результате развития ряда гляциоседиментационных циклов, начальная стадия которых характеризуется исключительно интенсивными процессами ледниковой эрозии [1-3], на активно проградировавшем Баренцевоморском шельфе [4] образовался маломощный (в основном до первых десятков метров) осадочный покров [5, 7, 8]. Последний, имеющий преимущественно четвертичный возраст. с резким угловым несогласием (граница "верхнего регионального несогласия" — URU [5]) перекрывает докайнозойские толщи. Достаточно цельные представления о характере данного покрова в восточной части шельфа (российский сектор) до сих пор отсутствуют. Существующие сведения, как правило, тематически огра-

Российской Академии наук, Москва

ничены и разрознены (см., например, [6–11]). Наша работа нацелена на решение указанной проблемы, базируется на материалах непрерывного сейсмоакустического профилирования (НСП) (тысячи пог. км профилей) и инженерно-геологического бурения (десятки скважин), многие результаты анализа которых опубликованы [6–8, 10, 11]. Впервые составлена схема мощностей четвертичного чехла, реально учитывающая гляциоседиментологическую специфику его строения.

В восточной части Баренцевоморского шельфа четвертичный осадочный покров состоит из пяти сейсмостратиграфических комплексов (ССК) (сверху вниз): ССК I — голоценовый (морские осадки), ССК II — позднеледниковый (гляциоморские отложения), ССК III — верхневалдайский максимум последнего оледенения (морены), ССК V — нижневалдайский (морена), ССК VII московский (морена) [10]. Морены ССК VII, V образования московско-микулинского и нижнесредневалдайского гляциоседиментационных циклов соответственно. Морские осадки этих циклов: микулинские (ССК VI), средневалдайские (ССК IV), наблюдаемые в районах палеошельфа,

¹ Геологический институт

²ОАО "Арктические морские инженерно-

геологические экспедиции" Росгеологии, Мурманск

³ Московский государственный университет

им. М.В. Ломоносова

^{*}E-mail: ogepshtein@mail.ru

здесь почти полностью экзарированы [10]. Имея эрозионные подошвенную и кровельную границы, морены ССК VII, V распространены ограниченно. Осадки ССК III-I последнего гляциоседиментационного цикла развиты регионально. По данным бурения любая морена, составляющая основание четвертичного разреза, повсеместно подстилается сейсмоакустически почти не выраженной зоной (в среднем <7–10 м) гляциотектонитов, в которые превращены рыхлые, слаболитифицированные мезозойские образования [7].

Морена ССК VII пользуется минимальным развитием, выявлена в районах Лудловской возвышенности и Гусиной банки (морфологические элементы морского дна на рис. 1), где на протяжении до первых десятков километров прослеживается на единичных профилях НСП. Морена ССК V в виде многочисленных ареалов сохранилась на 20–40% площади региона (например, [8]). Мощность ССК VII. V в целом не более 25-35 м. ССК III развит на всей плошади региона. будучи представлен двумя сейсмофациями (СФ): доминирующей СФ III-С с "хаотическим" типом сейсмоакустической картины, как и более древние морены, и СФ III-П – с "прозрачным" [7, 8, 10]. Отложения ССК VII, V, СФ III-С, с одной стороны, и СФ III-П, с другой, — базальные морены разных фациальных комплексов — соответственно комплексов обычных морен (с гляциодинамическими текстурами) и М-морен (однородных), которые имеют целый ряд отличительных особенностей [7, 8, 10]. Морены СФ III-П образуют единичные овальные в плане "акустически прозрачные тела" (АПТ), самые крупные из которых (многие тыс. км²) развиты в Центральной впадине и на Мурманской банке. В упомянутых АПТ мощность М-морены возрастает от <10-20 в краевой части до >50-60 м в центральной [7, 8]. Мощность обычной морены СФ



Рис. 1. Схема мощностей четвертичного осадочного покрова в восточной части Баренцева моря. Крупные формы рельефа морского дна: ГБ — Гусиная банка, ГЖ — Гусиный жёлоб, КЖ — Кольский жёлоб, К-К М — Канинско-Колгуевское мелководье, ЛВ — Лудловская возвышенность, ПМ — Печорское мелководье, С-К Б — Северо-Канинская банка, С-Н Ж — Северо-Новоземельский жёлоб, С-Н М — Северо-Новоземельское мелководье, ЦВ — Центральная возвышенность, ЦП — Центральное плато, Ю-К Б — Южно-Канинская банка, Ю-Н Ж — Южно-Новоземельский жёлоб. Пунктир — изобаты, м. На врезке изобата 500 м отвечает примерному положению бровки шельфа.

III-С сложно меняется от <1 до 40-50, в среднем 10-25 м.

Позднеледниково-голоценовые отложения (ССК II-I) представляют акустически слоистую часть четвертичного разреза. Гляциоморские осадки ССК II сложены минеральным веществом, вытаивавшим из деградировавших ледниковых масс (частично из айсбергов), и имеют главным образом исключительно тонкий глинистый состав [10, 11]. Они повсеместно развиты в области глубин моря (Гм) >80-100 м и на моренах ССК III залегают несогласно без размыва с облеканием неровностей их кровли. Основные мощности ССК II приурочены к южной области региона (южнее примерно 72° с.ш.), где таяли "заякоренные" на банках и мелководьях ледниковые массы. Здесь мощность осадков обычно более 3-5, достигая 10-30 и более (до 70-75 м) в желобах, на склонах банок и отдельных котловинообразных понижениях. В северной области эти отложения, как правило, маломощны (<2-3 м) [10, 11]. Морские осадки ССК І представлены широким спектром гранулометрических типов, распределение которых в целом определяется батиметрическими условиями. В зоне Гм > 150-200 м эти отложения почти всегда согласно залегают на осадках ССК II [7, 8, 10], а в области меньших Гм — с несогласием [10]. Как следствие гляциоэвстатической морской трансгрессии, в зоне Гм < 90-100 м отложения ССК II размыты почти полностью (сохранились лишь в отдельных западинах) и голоценовые осадки со следами абразии залегают непосредственно на морене СФ III-С [10]. Мощность ССК I — от <1-2 до 5-10 м, изредка достигая 25-35 м вблизи материковой, островной суши и в зоне влияния Пра-Печоры. Наиболее значительные мощности морских отложений сосредоточены в районах мелководья и на банках. В глубоководной области голоценовые осадки имеют мощность, составляющую преимущественно первые десятки сантиметров [8].

Сложное строение четвертичного покрова в регионе проявляется и в характере распределения его мощностей. Последние, в целом варьирующие от <5–10 до 75–100 м, латерально весьма изменчивы и на расстоянии первых километров могут меняться на величину до 40–50 м. Поэтому показанные на рис. 1 ареалы разной мощности осадочного покрова (МОП) обозначают лишь значения мощности, преобладающей в их пределах. МОП в регионе главным образом <25 м (рис. 1). Это объясняется преимущественным развитием одной морены — СФ III-С — в четвертичном осадочном чехле, её доминированием в разрезе при мощности в основном до 15–20 м. Ареалы МОП 50–75 м на Мурманской банке и в Центральной впадине связаны с наличием здесь АПТ. МОП 50–75 и 50–75–100 м в двух сравнительно небольших ареалах соответственно восточнее и севернее о. Колгуева определяются значительной мощностью осадков ССК II. Приуроченность МОП 75–100 м главным образом к южной части Печорского мелководья объясняется тем, что данный район — внешняя краевая зона шельфа.

Особенности устройства чехла четвертичных отложений в рассматриваемом регионе обусловлены специфичностью процессов геологического развития последнего как части Баренцевоморского гляциального шельфа.

Источник финансирования. Работа выполнена в рамках темы госзадания № 0135–2016–0004.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Larter R.D., Barker P.F. // Geology. 1989. V. 17. P. 731–734.
- 2. Эпштейн О.Г. // Бюл. МОИП. Отд. геол. 2011. Т. 86. В. 2. С. 76–96.
- 3. *Эпштейн О.Г.* // Бюл. МОИП. Отд. геол. 2012. Т. 87. В. 3. С. 3–19.
- 4. Vorren T.O., Lebesbye E., Andreassen K., Larsen K.-B. // Mar. Geol. 1989. V. 85. P. 251–272.
- Solheim A., Kristoffersen Y. // Norsk Polarins. Skrift. 179 B. 1984. 26 p.
- 6. *Старовойтов А.В.* // Разведка и охрана недр. 2002. № 1. С. 27–31.
- Эпштейн О.Г., Длугач А.Г., Старовойтов А.В., Романюк Б.Ф. // Литология и полез. ископаемые. 2011. № 2. С. 132–153.
- Эпштейн О.Г., Длугач А.Г., Старовойтов А.В., Романюк Б.Ф. // Литология и полез. ископаемые. 2011. № 3. С. 249–281.
- Murdmaa I., Ivanova E., Duplessy J.-C., et al. // Mar. Geol. 2006. V. 230. P. 275–303.
- 10. Эпштейн О.Г., Длугач А.Г., Старовойтов А.В. // Инж. геология. 2014. № 5. С. 30-41.
- 11. Эпштейн О.Г., Лаврушин Ю.А. // ДАН. 2003. Т. 393. № 4. С. 521–523.

ЭПШТЕЙН и др.

MAIN FEATURES OF THE STRUCTURE, LITOLOGICAL COMPOSITION, AND THICKNESS OF THE QUATERNARY DEPOSITS COVER IN THE EASTERN BARENTS SEA O. G. Epshtein¹, A. G. Dlugach², A. V. Starovovtov³

 ¹ Geological Institute RAS, Research Organization of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation
 ² Arctic Marine Geological Expeditions, Murmansk, Russian Federation
 ³ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation

Presented by Academician of the RAS M.A. Fedonkin January 30, 2017

Received December 21, 2016

Analysis of the data of seismoacoustic investigation and geotechnical drilling in the western Barents Sea has shown the following. The Upper Weichselian glacial deposits cover spread regionally. It represents seismostratigraphic complex (SSK) SSK III, unconformity occurs on the Mezozoic deposits, partly — on the Lower Weichselian moraine (SSK V) and is overlain unconformity by the Late Glacial glaciomarine (SSK II) — Holocene marine (SSK I) sediments. SSK III consists of two seismofacies (SF). Predominant SSF III-C are formed by the ordinary moraine almost solely, and SF III-T — by the M-moraine. The presence of these moraines determine of SSK III thicknesses distribution nearly completely. The ordinary moraine thickness fluctuates from < 10 m to 10-25 m. The M-moraine forms huge in plan, positive accumulation bodies in which its thickness > 25 m and arrives at 50–75 m. The other grandiosity structure-morphological elements of the Upper Weichselian deposits cover are: end moraines (the giant form was discovered) and powerful subglacial cuts, which represents unique unburied analog of the known so-called tunnel valleys. Structure, composition, thicknesses particularities of SSK III deposits cover were conditioned by specific character of process of the Last Glaciation development in the region.

Keywords: Barents Sea glaciated shelf, Last Glaciation deposits, seismostratigraphic complex, ordinary moraine, M-moraine, end moraine, thicknesses, tunnel valley, ice sheet.

——— ГЕОХИМИЯ —

УДК 553.4:550.4

РЕДКОМЕТАЛЬНЫЕ ГРАНИТЫ В РАЗЛИЧНЫХ ЗОНАХ РАННЕМЕЗОЗОЙСКОГО АРЕАЛА МАГМАТИЗМА: ГЕОХИМИЧЕСКИЕ И ПЕТРОГЕНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ (МОНГОЛИЯ)

В. С. Антипин^{1,*}, А. Б. Перепелов¹, Д. Одгэрэл (D. Odgerel)²

Представлено академиком РАН М.И. Кузьминым 30.07.2017 г.

Поступило 21.12.2016 г.

Цель исследования — сравнительный анализ вещественной эволюции, возраста и петрогенетических особенностей редкометальных Li—F-гранитов в различных зонах раннемезозойского ареала магматизма. Полученные новые геохимические данные свидетельствуют об отсутствии связи происхождения редкометальных Li—F-гранитов за счёт процессов магматической дифференциации палингенной гранитоидной магмы, родоначальной для многофазного Бага-Хэнтэйского плутона. Редкометальные граниты в периферической зоне раннемезозойского ареала по сравнению с их аналогами в центральной части (Бага-Хэнтэй) в большей степени обогащены элементами Li, Rb, Sn, Ta, F, которые интенсивно накапливаются в процессе флюидно-магматической дифференциации. Это подтверждает большую перспективность рифтового обрамления батолитов в отношении генетической связи редкометального оруденения и магматизма. Геохимическая специфика гранитов Хэнтэйской интрузии в центральной части раннемезозойского ареала может указывать на их более глубинный источник, связанный с мантийным плюмом.

Ключевые слова: редкометальные граниты, Li–F-граниты, раннемезозойский ареал, магматизм, Бага-Хэнтэйский плутон, Монголия.

DOI: https://doi.org/10.31857/S0869-56524853335-340

В южном складчатом обрамлении Сибирской платформы в течение всего фанерозоя проявился внутриплитный магматизм, образующий обширные ареалы с крупнейшими батолитами в их центральных частях. Предложены модели, связывающие особенности геологического строения и вещественной зональности ареалов с воздействием мантийных плюмов на литосферу складчатой области [1, 2]. Общая закономерность ареалов — преобладание гранитоидов в составе батолитов в центре и более щелочных вулкано-плутонических комплексов, а также интрузий редкометальных гранитов в их периферических рифтогенных зонах (рис. 17 в [1]).

Нашими исследованиями установлено, что в раннемезозойской Монголо-Забайкальской гранитоидной провинции, которая пространственно совпадает с зональным магматическим ареалом, охватывающем площадь >120 тыс. км², редкометальные Li—F-граниты распространены не только в его периферической зоне, но и непосредственно в цент-

² Institute of Paleontology and Geology

ральной части ареала в пределах одного из крупнейших в Азии Дауро-Хэнтэйского батолита, южная часть которого на территории Северной Монголии представлена Бага-Хэнтэйским гранитоидным плутоном (рис. 1). По последним данным формирование Бага-Хэнтэйской части батолита и его рифтогенного обрамления происходило в близком возрастном интервале 230-195 млн лет [3]. Поэтому цель нашего исследования — сравнительный анализ вещественной эволюции, возраста, петрогенетических особенностей редкометальных Li-F-гранитов в различных зонах раннемезозойского ареала магматизма на основе новых данных. Необходимо отметить, что среди магматических ареалов Южной Сибири и Монголии хэнтэйская часть Дауро-Хэнтэйского батолита была исследована в наименьшей степени. В связи с этим важная задача — геохимическое сопоставление гранитов поздней фазы в эволюционном ряду Бага-Хэнтэйского плутона и выявленных в этой части ареала редкометальных гранитов.

Работами Совместной советско-монгольской геологической экспедиции было установлено, что Бага-Хэнтэйский плутон имеет трёхфазное строение [4]. Первая фаза премущественно развита в районе

¹ Институт геохимии им. А.П. Виноградова

Сибирского отделения Российской Академии наук, Иркутск

Academy of Sciences of Mongolia, Ulan-Bator

^{*}*E-mail: antipin@igc.irk.ru*



Рис. 1. Схема положения позднепалеозойского и раннемезозойского батолитов Прибайкалья, Северной Монголии и раннемезозойских массивов редкометальных гранитов в центральной части и периферии Бага-Хэнтэйского плутона. На схеме отмечены возрасты формирования массивов (млн лет).

хр. Бага-Хэнтэй и образована порфировидными гранодиоритами, содержашими значительное количество овоидных ксенолитов габбро-диоритов. Вторая фаза представлена биотитовыми, реже амфибол-биотитовыми гранитами, в которых встречены останцы кровли ороговикованных сланцев и песчаников. К третьей фазе отнесены небольшие (до 2-3 км в диаметре) штокообразные тела лейкогранитов. В юго-восточной части хр. Бага-Хэнтэй (истоки р. Хуху-Нур) в непосредственной близости от Бага-Хэнтэйского плутона в центре раннемезозойского ареала расположен Хэнтэйский массив редкометальных Li-F-гранитов (рис. 1) среди песчано-сланцевой толщи хэнтэйской серии девонскокаменоугольного возраста [5]. Крупно-, среднезернистые биотитовые граниты главной фазы Хэнтэйской интрузии прорваны пластовыми телами мелкозернистых лейкогранитов дополнительной фазы и амазонит-альбитовыми гранитами, среди которых наблюдали переходы от сливных мелкозернистых с флюидальностью в эндоконтактовой зоне к средне-, крупнозернистым пегматоидным со шлировидной текстурой разновидностям. В зоне эндоконтакта Хэнтэйского массива отмечены угловатые и перемещённые обломки вмещающих ороговикованных сланцев и песчаников.

Граниты Хэнтэйской интрузии в ранних фазах состоят из микроклина, олигоклаз-альбита, кварца, сидерофиллита. В амазонитовых гранитах состав слюд глинозёмистой протолитионит-циннвальдитовой серии, которые находятся в парагенезисе с альбитом и микроклином (Орт_{96,2}Аб_{3,8}). Из выделенных из этих гранитов прозрачных кристаллов циркона светложёлтого цвета со стеклянным блеском нами получены первые изотопные U—Pb-данные (проба XHT-910, определения выполнила Т.Б. Баянова в Геологическом институте КНЦ, г. Апатиты). По двум кристаллам циркона были получены конкордии с практически одинаковыми возрастами порядка 200 ± 2 млн лет. Следовательно, редкометальные Li—F-граниты в центральной части хр. Бага-Хэнтэй также принадлежат раннемезозойскому ареалу магматизма и формировались на границе триаса и юры.

На периферии исследуемого ареала магматизма редкометальные Li-F-граниты образуют более крупные обычно многофазные массивы, проявленные иногда в составе интрузивно-дайковых поясов. Среди известково-щелочных гранитоидов Юдугыинского массива к востоку от Бага-Хэнтэйского плутона выходы редкометальных Li-F-гранитов объединены нами в Хархиринский массив. Они представлены изометричными телами средне-, мелкозернистых амазонит-альбитовых гранитов, часто с флюидальными текстурами в эндоконтактовых зонах и жилами пегматоидных амазонитовых гранитов. По слюдам редкометальных гранитов массива ранее были выполнены К-Аг-определения возраста (шесть определений), по которым получено близкое к гранитам Хэнтэйской интрузии среднее значение в 204, 6 млн лет [6].

Наиболее представительный в южной периферийной зоне раннемезозойского ареала — многофазный Жанчивланский массив, поздние проявления магматизма в котором представлены редкометальными Li–F-гранитами, слагающими отдельные выходы общей площадью ~50 км² (Бурал-Хангай, Урту-Гоцзогор и др.). Они образованы всеми главными разновидностями Li-F-гранитов: от биотитсодержащих лейкогранитов, которые в отдельных куполах (Бурал-Хангай) сменяются микроклинальбитовыми, далее амазонит-альбитовыми и в апикальных частях куполов — альбит-лепидолитовыми редкометальными гранитами. По главным разновидностям Li-F-гранитов, включая наиболее дифференцированные с топазом и лепидолитом редкометальные граниты, была получена Rb-Sr-изохрона с возрастом 195,3 ± 0,6 млн лет [6].

В составе Абдар-Хошутулинской интрузивнодайковой серии Абдарский массив имеет зональное внутреннее строение и площадь выходов редкометальных гранитов ~10 км². Центральная часть массива сложена среднезернистыми лейкогранитами с биотитом, которая окаймлена прерывистой на востоке зоной среднезернистых амазонит-альбитовых гранитов, встречающихся также в апикальных выходах пород. Возраст гранитов Абдарского массива, определённый Rb–Sr-методом, близок к значениям возраста Хэнтэйской интрузии 202–205 млн лет [6].

Установлено, что в центре раннемезозойского ареала эволюция гранитоидов известково-щелочного ряда многофазного Бага-Хэнтэйского плутона завершается формированием лейкогранитов поздней фазы; при этом существенных вариаций в уровне содержаний литофильных и других элементов не фиксируется при сравнении ранних и поздних фаз плутона (табл. 1). Однако геохимические характеристики лейкогранитов Хэнтэйской интрузии резко отличаются от их петрохимических аналогов в Бага-Хэнтэе. Это выражено в значительном обогащении F, а также более резком (в 5-10 раз) Li, Rb, Cs, Sn, Ta, Be, Pb, Zn, Hf, Nb лейкогранитов Хэнтейской интрузии, а также одновременном снижении в них содержаний Sr, Ва и К/Rb относительно лейкогранитов Бага-Хэнтэя (табл. 1). Полученные новые геохимические данные свидетельствуют об отсутствии связи происхождения редкометальных Li–F-гранитов за счёт процессов магматической дифференциации палингенной гранитоидной магмы, родоначальной для многофазного Бага-Хэнтэйского плутона. Это подтверждается и ещё более интенсивным накоплением в амазонит-альбитовых гранитах поздней фазы F, Li, Rb, Cs, Sn, Ta, Nb, Be,

элементов, образующих рудную минерализацию, связанную с Li–F-гранитами исследуемого ареала.

Более детальный анализ новых геохимических данных (табл. 1) показывает заметные различия в уровне содержаний редких элементов в гранитах Хэнтэйской интрузии в сравнении их не только с гранитоидами Бага-Хэнтэйского плутона, но и с редкометальными гранитами периферии раннемезозойского ареала. В его краевой зоне, где формировались довольно крупные и глубоко дифференцированные массивы (Жанчивланский, Бага-Газрынский и др.), Li–F-граниты максимально обогащены литофильными элементами, которые накапливаются при магматической дифференциации в поздних фазах (рис. 2, табл. 1). Этот процесс мог играть значительную роль при формировании редкометальных и потенциально рудоносных в отношении Sn-, Та-, Li-, W-гранитов. Концентрирование этих элементов в центральной части ареала (Хэнтэйская интрузия) проявлено в незначительной степени, но они в большей мере обогащены высокозарядными элементами Zr, Hf, Nb, Zn, Th, U (рис. 2, табл. 1), что указывает на возможный глубинный источник накопления этих элементов.

В связи с постепенным закрытием Монголо-Охотского океанического бассейна, развитием коллизионных процессов и проявлением внутриплитного воздействия Монгольского мантийного плюма на нижние горизонты континентальной коры интенсивно формировались гранитоиды раннемезозойского магматического ареала [1, 2]. В результате происходило образование крупных гранитоидных плутонов известково-щелочного магматизма (Бага-Хэнтэй) и массивов редкометальных гранитов в периферической зоне, а также небольших их интрузий в центральной части ареала. Полученные сравнительные геохимические данные свидетельствуют, что в процессе корового анатексиса с последующей дифференциацией и формированием крупных многофазных плутонов, завершающих эволюцию лейкогранитами поздних фаз, не образуются интрузии с геохимическими характеристиками редкометальных Li-F-гранитов. Предлагаемый механизм формирования редкометальных магм связывают с образованием СО₂-H₂O-F-содержащих флюидов в результате воздействия мантийного диапира на породы, претерпевшие гранулитовый метаморфизм в условиях низких давлений с разрушением остаточных гидроксилсодержащих (слюды) минералов [6, 7]. Доля участия вещества мантийного флюида в гранитных расплавах последовательно возрастает при низких степенях плавления корового протолита

АНТИПИН и др.

Массив	Бага-Х	энтэйски	й [3, 4]	Хэн	ІТЭЙ	Юду	гыин	Аб	цар	Жа	анчивлан	[5]
Фаза	1	2	3	1	2	1	2	1	2	1	2	3
SiO ₂	64,77	68,29	74,27	76,44	76,38	75,74	75,30	72,33	75,84	75,59	75,30	75,44
TiO ₂	0,78	0,40	0,22	0,05	0,04	0,09	0,02	0,22	0,02	0,07	0,01	0,01
Al_2O_3	16,95	17,41	12,76	12,48	12,62	13,10	14,21	13,48	12,76	12,29	12,78	12,79
Fe ₂ O ₃	1,77	0,46	0,72	0,67	0,55	0,33	0,21	1,18	0,70	0,25	0,08	0,13
FeO	2,05	1,98	1,25	0,77	0,88	1,05	0,64	1,48	0,93	1,49	1,11	1,02
MnO	0,12	0,09	0,08	0,03	0,03	0,02	0,02	0,04	0,04	0,04	0,03	0,06
MgO	1,39	0,84	0,27	0,05	0,05	0,06	0,04	0,64	0,13	0,15	0,09	0,02
CaO	3,02	1,63	0,91	0,13	0,12	0,46	0,05	1,28	0,32	0,64	0,37	0,27
Na ₂ O	4,94	4,33	3,56	4,55	4,64	3,74	5,20	4,21	4,46	3,61	4,60	4,48
K ₂ O	3,59	3,88	4,83	4,13	4,03	4,73	3,86	4,97	4,14	5,03	4,46	4,51
P_2O_5	0,18	0,14	0,02	0,05	0,03	0,03	0,02	0,07	0,05	0,12	0,08	0,02
п.п.п.	0,50	0,41	0,42	0,46	0,46	0,65	0,45	0,46	0,43	0,87	0,62	0,61
Сумма	100,06	99,86	99,31	99,81	99,83	100,00	100,02	100,03	99,63	100,15	99,53	99,36
F	730	640	600	1235	2410	2880	3550	2800	3100	3600	2900	5400
Li	26	34	22	164	215	168	516	338	396	195	289	428
Rb	81	88	119	562	755	618	1352	730	753	511	795	881
Sn	3,1	4,1	1,9	18,7	32,4	21,5	53,2	12,3	15,3	12	50	102
Та	0,4	0,8	0,7	4,3	8,5	7,5	15,7	2,0	17,1	4,0	11,1	15,2
Be	1,8	3,4	1,2	4,5	7,9	6,2	6,8	2,5	8,6	9,9	7,0	6,4
Sr	236	200	200	19,0	11,2	29,8	10,6	17,9	13,6	84	16	14
Ba	800	686	840	19,4	15,8	138,5	16,2	3,0	2,5	21	9	8
Y	26	34	13,4	38,2	58,2	29,0	40,2	21,8	67,4	30	14	113
Pb	11	12	10	65	103	64	144	22	104	21	38	39
Zn	39	33	15	303	268	303	210	63	133	37	64	63
Zr	284	175	160	158	447	191	145	230	140	260	104	92
Hf	3,1	3,7	2,7	11,7	29,2	12,5	18,2	8,3	22,4	9,3	9,6	6,4
Nb	4,4	9,3	4,5	49,6	91,8	44,1	87,2	15	78	23	46	46
La	42	41	37	3,7	7,3	12,1	13,3	10,3	10,3	45,3	13,8	13,7
Ce	72	67	66	21,9	30,2	37,1	43,6	27,7	25,5	86,3	38,2	37,8
Yb	3,0	4,0	1,8	7,0	9,6	7,1	10,4	13,8	13,7	11,1	15,0	17,6
Th	-	21,4	9,7	56,4	88,8	33,4	33,3	38,4	36,4	50	21,5	15,5
K/Rb	386	375	412	61	44	64	24	57	46	82	47	42
n	4	5	7	8	10	5	12	4	5	7	5	5

Таблица 1. Состав раннемезозойских гранитоидов Бага-Хэнтэйского плутона и редкометальных интрузий в его обрамлении

Примечание. Составы пород плутонов: Бага-Хэнтэйский (1 — порфировидные гранодиориты 1-й фазы, 2 — гнейсовидные граниты 2-й фазы, 3 — лейкограниты с биотитом 3-й фазы), Хэнтэй (1 — лейкограниты с биотитом ранней фазы, 2 — амазонит-альбитовые граниты поздней фазы), Юдугыин (1 — биотитовые граниты ранней фазы, 2 — амазонит-альбитовые граниты поздней фазы), Абдар (1 — лейкограниты с биотитом ранней фации, 2 — амазонит-альбитовые граниты поздней фазы), Породообразующие оксиды (мас.%) определены классическим химическим методом (аналитик Г.А. Погудина), редкие щелочные элементы (ррт) — методом фотометрии пламени (аналитики Л.В. Алтухова, И.М. Хмелевская), F (ррт) — методом MAES (аналитик И.Е. Васильева), другие редкие элементы (ррт) методом ICP-MS (аналитики Л.А. Чувашова, О.В. Зарубина) с контролем по международным стандартным образцам на квадрупольном масс-спектрометре Agilent 7700х (Agilent Technologies, USA) в Центре коллективного пользования "Байкальский центр нанотехнологий" Технопарка Иркутского государственного технического университета (БЦНТ ФГБОУ ВО ИРНИТУ, г. Иркутск).

и может приводить к формированию обогащённых высокозарядными элементами гранитных магм, что установлено для редкометальных гранитов в центре Бага-Хэнтэйского плутона, с формированием которого развитие интрузий Li—F-гранитов не связано. Редкометальные граниты в периферической зоне раннемезозойского ареала по сравнению с их аналогами в центральной части (Бага-Хэнтэй) в большей степени обогащены элементами (Li, Rb, Sn, Ta, F), которые интенсивно накапливаются в процессе



Рис. 2. Распределение элементов в редкометальных Li–F-гранитах раннемезозойского ареала магматизма Монголии. Содержания элементов нормированы на средний состав континентальной коры [8]. Показаны средние составы нижней (LC) и верхней (UC) континентальной коры по [8].

флюидно-магматической дифференциации и нередко содержат концентрированную редкометальную минерализацию. Это подтверждает большую перспективность рифтового обрамления батолитов в отношении генетической связи редкометального оруденения и магматизма. Геохимическая специфика гранитов Хэнтэйской интрузии в центральной части раннемезозойского ареала может указывать на их более глубинный источник, связанный с мантийным плюмом.

Благодарности. Авторы выражают благодарность за помощь в проведении экспедиционных работ Б. Болдбаатару и М.В. Антипину.

Источники финансирования. Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 15–17–10010) и Российского фонда фундаментальных исследований (№ 15–05–02772_а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Кузьмин М.И., Ярмолюк В.В.* Мантийные плюмы Северо-Восточной Азии и их роль в формировании эндогенных месторождений // Геология и геофизика. 2014. Т. 55. № 2. С. 153–184.
- 2. Ярмолюк В.В., Козловский А.М., Кузьмин М.И. Зональные магматические ареалы и анорогенное

батолитообразование в Центрально-Азиатском складчатом поясе: на примере позднепалеозойской Хангайской магматической области // Геология и геофизика. 2016. Т. 57. № 3. С. 457–475.

- 3. *Ярмолюк В.В., Кузьмин М.И.* Позднепалеозойский и раннемезозойский редкометальный магматизм Центральной Азии: этапы, области и обстановки формирования // Геология руд. месторождений. 2012. Т. 54. № 5. С. 375–399.
- Коваль П.В., Антипин В.С., Цыпуков Ю.П., Смирнов В.Н. Геологическое строение и вещественный состав Бага-Хэнтэйского батолита (МНР) // Геология и геофизика. 1978. № 5. С. 68–78.
- Антипин В.С., Перепелов А.Б., Горегляд А.В. Редкометальные амазонит-альбитовые граниты хр. Бага-Хэнтэй (МНР) // Геология и геофизика. 1989. № 4. С. 64–69.
- 6. Коваленко В.И., Костицын Ю.А., Ярмолюк В.В., Будников С.В., Ковач В.П., Котов А.Б., Сальникова Е.Б., Антипин В.С. Источники магм и изотопная (Sr, Nd) эволюция редкометальных Li–F-гранитоидов // Петрология. 1999. Т. 7. № 4. С. 401–429.
- Cuney M., Barbey P. Uranium, Rare Metals, and Granulite-Facies Metamorphism // Geosci. Frontiers. 2014. V. 5. P. 729–745.
- Rudnick R.L., Gao S. Composition of the Continental Crust. In: Treatise on Geochemistry. V. 3. Oxford: The Crust. Elsevier/Pergamon. P. 1–64.

RARE-METAL GRANITES FROM VARIOUS ZONES OF THE EARLY MESOZOIC MAGMATIC AREAL (MONGOLIA): GEOCHEMICAL AND PETROGENETIC FEATURES V. S. Antipin¹, A. B. Perepelov¹, D. Odgerel²

 ¹ Vinogradov Institute of Geochemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, Russian Federation
 ² Institute of Paleontology and Geology Academy of Sciences of Mongolia, Ulan-Bator, Mongolia

Presented by Academician of the RAS M.I. Kuz'min July 30, 2017

Received December 21, 2016

This study is aimed at comparative analysis of the chemical evolution, age, and petrogenetic features of the Li–F granites from various zones of the Early Mesozoic magmatic areal. The newly obtained geochemical data preclude the formation of rare-metal Li–F granites by processes of magmatic differentiation of a palingenic granitic magma, parental to the Baga–Khentei Pluton. The rare-metal granites of the peripheral zone of the Early Mesozoic magmatic areal, compared to their counterparts from the central part (the Baga–Khentei Pluton), are more enriched in some elements that accumulated intensively during fluid–magmatic differentiation (Li, Rb, Sn, Ta, and F), often forming a concentrated mineralization. This corroborates the potential of rifted fringes of batholiths in the context of the connection of rare-metal mineralization and magmatism. The geochemical specifics of the Khentei intrusion granite from the central part of the Early Mesozoic magmatic areal may imply a deeper source related to the mantle plume.

Keywords: Rare-metal granites, Li–F granites, Early Mesozoic areal, magmatism, Baga-Khentei Pluton, Mongolia.

——— ГЕОХИМИЯ —

УДК 552.163

ПЕРВЫЕ ДАННЫЕ О ЯТУЛИЙСКОМ (2,1 МЛРД ЛЕТ) МЕТАМОРФИЗМЕ В БЕЛОМОРСКОМ ПОДВИЖНОМ ПОЯСЕ

В. М. Козловский^{1,*}, В. М. Саватенков^{2,3}, Л. Б. Терентьева², Е. Б. Курдюков¹

Представлено академиком РАН И.Д. Рябчиковым 29.11.2016 г.

Поступило 29.11.2016 г.

Проведена оценка изотопного Sm—Nd-возраста апоамфиболитовых эклогитов, эклогитоподобных гранат-клинопироксеновых кристаллических сланцев, отобранных в Чупинском и Энгозерском сегментах Беломорского подвижного пояса (БПП). Эклогиты и эклогитоподобные породы показали по паре минералов гранат—клинопироксен практически один и тот же изотопный возраст: эклогиты — 2119 ± 170, эклогитоподобные гранат-клинопироксеновые породы — 2191 ± 39 млн лет. Полученный возраст ~2,1 млрд лет — наиболее древний указатель начала палеопротерозойского метаморфизма в БПП.

Ключевые слова: Беломорский подвижный пояс, высокобарный метаморфизм.

DOI: https://doi.org/10.31857/S0869-56524853341-345

Палеопротерозойский метаморфизм Беломорского подвижного пояса (БПП) северной Карелии обычно сопоставляют с формированием Лапландско-Кольского коллизионного орогена, ядро которого — Лапландский гранулитовый пояс [13]. Основные импульсы гранулитового метаморфизма высокого давления в Лапландском гранулитовом поясе происходили в интервале 1925–1916 млн лет [1, 2]. В краевой части Лапландско-Кольского орогена, сложенной породами Хетоламбинского и Чупинского покровов, пик метаморфизма соответствовал амфиболитовой фации и был проявлен более чем на 40 млн лет позднее — 1875±5 млн лет [1]. По [4, 5] формирование гранулитов Лапландского пояса представляло цепь метаморфических событий, растянутых во временном интервале 1945-1870 млн лет. Более древние (старше 2,0 млрд лет) датировки метаморфических пород, отвечающие палеопротерозойскому этапу развития БПП, не были получены.

Однако анализ термобарометрических, геохронологических данных и геологических наблюдений указывает на предпосылки выделения во временном интервале 2,4—2,0 млрд лет метаморфизма компрессионного направления.

петрографии, минералогии и геохимии

Во-первых, ранний палеопротерозойский (суммийский) этап развития БПП характеризовался рифтогенной обстановкой. Этот этап сопровождался внедрением интрузий габброноритов (2,44-2,36 млрд лет) и их кристализацией на незначительной глубине при 3-5,8 кбар [3] или 2,5 кбар [6]. Более поздний палеопротерозойский этап развития БПП, связанный с формированием Лапландско-Кольского коллизионного орогена (1,8–1,9 млрд лет), характеризовался метаморфизмом высокого давления и имел преимущественно ретроградную декомпрессионную направленность. Максимальные оценки давления для метаанортозитов Колвицкого массива составляли ~12 [14], для гранулитов Кандалакшского массива — 16,5 [10], для эклогитизированных даек Чупинского сегмента БПП — 10.0 ± 0.5 кбар [6]. Следовательно, в период 2.4-1,9 млрд лет породы БПП были подвержены компрессии, величина которой может быть оценена в 9 ± 5 кбар.

Во-вторых, в последние годы в пределах БПП были обнаружены массивы до 1 км в диаметре эклогитизированых гранатовых метагаббро, пик метаморфизма которых соответствовал условиям низкобарической эклогитовой фации: 13,1–15,0 кбар, 630–700 °C [8]. Эти параметры получены по центрам зональных кристаллов клинопироксена, граната, плагиоклаза. Краевые зоны кристаллов отражают ретроградные изменения в породах. Близкие параметры метаморфизма были получены для эклогитизированных амфиболитов из вмещающих пород: 12,5–13 кбар, 600–630 °C. Но в отличие от метагаббро во вмещающих породах максимальные пара-

¹ Институт геологии рудных месторождений,

Российской Академии наук, Москва

² Институт геологии и геохронологии докембрия

Российской Академии наук, Санкт-Петербург

³ Институт наук о Земле

Санкт-Петербургского государственного университета

^{*}E-mail: bazil@igem.ru

метры метаморфизма были получены по краям зональных кристаллов клинопироксена, граната, плагиоклаза; центры таких кристаллов отражают проградные преобразования амфиболитов в эклогиты [7]. Такие соотношения позволили сделать вывод, что внедрение массивов метагаббро проходило на пике метаморфизма, а формирование эклогитового парагенезиса в дайках стало возможно в результате медленного субизобарического остывания на глубине, соответствующей 13–15 кбар [7, 8]. Возраст комплекса Grt-метагаббро $\approx 2,1$ млрд лет (2115 ± 25 [12], 2177 ± 11 млн лет [9]). Следовательно, возраст высокобарного метаморфизма вмещающих пород также должен быть близок к 2,1 млрд лет.

В нашем сообщении представлены первые результаты датирования высокобарных метаморфических минералов из апоамфиболитовых эклогитов и эклогитоподобных гранат-клинопироксеновых кристаллических сланцев. Эти породы сформировавлись в результате компрессионного метаморфизма и изофациальны с массивами эклогитизированных Grt-метагаббро [7]. Петрогенезис и возраст высокобарных минеральных ассоциаций в настоящее время — одна из наиболее дискуссионных областей исследований БПП.

На основании изучения серии из семи образцов для оценки возраста высокобарного метаморфизма были выбраны два наиболее представительных образца, для которых ранее было проведено подробное петрологическое и термобарометрическое исследования [7]. Апоамфиболитовые Grt-Ompэклогиты (обр. КЛ-28) были отобраны в Чупинском сегменте БПП, в средней части южного берега о. Большой Кемлудский (рис. 1). Образец взят из субстратиформной линзы эклогитизированных амфиболитов (7 × 20 м), залегающей в толще гнейсовидных плагиомигматитов. Эклогит — мелко-среднезернистая массивная порфиро-гранобластовая порода, на ≈75% сложенная высокобарным парагенезисом — омфацитом (Jd = 20-25), гранатом (Prp = 12–13, Grs = 24–29), рутилом, кварцем и содержит единичные зёрна равновесного с ними плагиоклаза (An = 17-24 мол.%). Около 25% породы занимает реликтовый амфибол паргаситового состава. По условиям залегания и петрографическим особенностям обр. КЛ-28 практически не отличим от хорошо известных эклогитов о. Столбиха в районе с. Гридино. Параметры пика метаморфизма в образце КЛ-28, оцененные по внешним зонам кристаллов граната, клинопироксена, плагиоклаза, составляли 12,5-12,8 кбар, 600-630 °С. Параметры



Рис. 1. Положение Беломорского подвижного пояса на схеме тектонического районирования Фенноскандинавского щита [11]. БПП — Беломорский подвижный пояс, КК — Карельский кратон, МК — Мурманский кратон, КП — Кольская провинция, Нб — провинция Норрботтен, СП — Свекофеннская провинция, КО — области Каледонского орогенеза, Пл платформеный чехол, Лп, Уп, Ко — Лапландская, Умбинская, Колвицкая зоны гранулитов. Чёрные звездочки — участки проявления высокобарного метаморфизма, на которых отобраны пробы для Sm-Ndдатирования; белые звездочки — другие известные участки, на которых обнаружены высокобарные породы. Название участков: Кл — Кемлудские о-ва, Кг — Красная губа, Ку — Верхняя Куземка, Пу — Верхнее Пулонгское озеро, Г — Гридино, С — Салма, КВ — Куру-Ваара.

начала проградного метаморфизма, измеренные по центральным зонам этих же минералов, 10,9–11,8 кбар, 580–610 °С [7].

Апоамфиболитовые Grt—Aug-эклогитоподобные породы (обр. КУЗ-3) были отобраны в Энгозерском сегменте БПП в среднем течении р. Верхняя Куземка в борту придорожного карьера на 453 км трассы Мурманск—Санкт-Петербург. Образец взят из метаморфической жилы мощностью ~0,4 м и протяжённостью ~3 м, залегающей в амфиболитах субсогласно их полосчатости. Жила имеет неровные волнистые контакты с амфиболитами и многочисленные апофизы. Эклогитоподобные породы массивного строения и обладают гранобластовой или пойкилобластовой структурой. Эти породы, как и эклогиты, сложены на ~75% высокобарным парагенезисом — клинопироксеном (авгит с долей Jd \approx 1–2), гранатом (Prp = 8–10, Grs = 39–41), сфеном, кварцем и содержат единичные зёрна плагиоклаза (An = 34–43 мол.%). Содержание реликтового амфибола не более 5%. Весьма высокая доля этой породы (обычно >20%) приходится на поствысокобарные минералы: эпидот, скаполит, кальцит, тремолит. Параметры пика метаморфизма, оцененные по внешним зонам граната, клинопироксена, плагиоклаза в обр. КУЗ-3, составляли 10,3–11,1 кбар, 650–700 °С. Параметры начала проградного метаморфизма, измеренные по центральным зонам этих же минералов, составляли 9,0–9,8 кбар, 590–610 °С [7].

Для оценки возраста высокобарного метаморфического события был выбран Sm—Nd-метод датирования по метаморфическим минералам — гранату, клинопироксену. Эти же минералы использовали ранее для термобарометрии. Информация о возрасте метаморфизма, полученная по зонам в акцессорном цирконе, представляется нам в данном случае трудно интерпретируемой по причине неоднозначности петрогенезиса различных зон циркона.

Изотопные исследования проводили в лаборатории геохимии изотопов ИГГД РАН по методике в [8]. Учитывая маломинеральность исследуемых пород и возможную изотопную неравновесность породы в целом (как правило, вследствие наличия реликтовых или новообразованных минералов, сформировавшихся ранее или позднее главной ассоциации), многоточечные изохроны получить не удалось, поэтому возраст породы оценивали по паре минералов гранат—клинопироксен. Результаты анализов приведены в табл. 1.

Возраст апоамфиболитовых эклогитов (обр. КЛ-28), полученный по двум точкам (гранат—клинопироксен) на диаграмме 147 Sm/ 144 Nd– 143 Nd/ 144 Nd 2119 ± 170 млн лет (табл. 1, рис. 2а). Эклогитопо-

добные Grt-Срх-породы на участке Верхняя Куземка (обр. КУЗ-3, линия гранат—клинопироксен) дали возраст 2191 ± 39 млн лет назад (табл. 1, рис. 26). С учётом ошибок определения возраста эклогиты (обр. КЛ-28) и эклогитоподобные породы (обр. КУЗ-3) показали по одной и той же паре минералов один и тот же изотопный возраст. Учитывая, что эти две породы имеют одну петрогенетическую природу: образовались по одному протолиту, имеют практически одинаковый минеральный состав и характерные особенности минеральных взаимоотношений, характеризуются одинаковой эволюцией составов минералов, сформировались на пике метаморфизма при весьма близких РТ-параметрах, петрографически трудно отличимы друг от друга определение возраста по двум точкам можно считать достоверным фактом, а не случайной величиной. Полученные возрастные данные для обр. КЛ-28, КУЗ-3 >2,1 млрд лет — наиболее древние указатели начала палеопротерозойского метаморфизма в БПП.

Точки валовых составов пород обр. КЛ-28, КУЗ-3 на рис. 2а, б отстоят достаточно далеко от линии гранат—клинопироксен. Эти отклонения могут быть связаны с наличием реликтового (доэклогитового) амфибола в образце эклогита КЛ-28 и с наличием новообразованного тремолит—скаполит—кальцитэпидотового парагенезиса в обр. КУЗ-3, сформировавшегося позже высокобарной минеральной ассоциации.

Таким образом, изотопное датирование высокобарных Grt—Cpx-ассоциаций подтвердило первоначальное предположение о том, что в ятулийское время внедрение массивов Grt-метагаббро с возрастом около 2,1 млрд лет [9, 12] происходило синхронно с высокобарным метаморфизмом вмещающих пород.

Ранее нами был оценен возраст формирования метаморфической ассоциации в дезинтегрирован-

Порода, образец	Минерал, фракция	Sm, ppm	Nd, ppm	¹⁴⁷ Sm/ ¹⁴⁴ Nd	¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	$\pm 2\sigma$	Возраст, млн лет
Апоамфиболитовый	WR	4,06	19,23	0,1277	0,511482	3	2119 ± 170
эклогит, обр. КЛ-28	Срх	1,57	5,51	0,1719	0,512034	3	(Grt, Cpx)
	Grt	0,51	1,48	0,2078	0,512534	7	
Апоамфиболитовая	WR	1,93	5,50	0,2125	0,513055	3	2191±39
эклогитоподобная	Срх	0,30	1,77	0,1014	0,510774	5	(Grt, Cpx)
Grt-Срх-порода, обр. КУЗ-3	Grt	0,15	0,35	0,2578	0,513032	17	
Эклогитизированное	WR	3,55	12,95	0,1655	0,512250	2	1953±42
Grt-метагаббро, обр. КГ-17	Срх	1,37	3,26	0,2541	0,513293	5	(Grt, Cpx)
	P1	0,04	0,17	0,1488	0,512031	10	
	Grt	0,84	1,20	0,4250	0,515490	23	

Таблица 1. Nd-систематика палеопротерозойских высокобарных метаморфических пород БПП



Рис. 2. Линии регрессии в координатах ¹⁴⁷Sm/¹⁴⁴Nd— ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd для минералов (Grt — гранат, Cpx — клинопироксен, Pl — плагиоклаз, WR — валовый анализ пробы) из высокобарных пород БПП. а — апоамфиболитовые эклогиты из участка Кемь-Луды, обр. КЛ-28; б — апоамфиболитовые эклогитоподобные Grt—Cpx-породы из участка Верхняя Куземка, обр. КУЗ-3; в — эклогитизированные Grt-метагаббро, слагающие крупный дезинтегрированный массив на участке Красная губа, обр. КГ-17. Размеры прямоугольников соответствуют погрешностям измерения изотопного состава минералов.

ных малых интрузивных телах эклогитизированных гранатовых метагаббро, отобранных в Чупинском сегменте БПП в районе Красной губы (рис. 1). По Sm-Nd-изохроне (Grt-Pl-вал) возраст метаморфизма этого магматического комплекса составил 1901 ± 23 млн лет [8]. Однако учитывая, что плагиоклаз в этой породе наиболее сильно подвержен поствысокобарным изменениям, а валовый анализ породы включает в себя амфибол, также сформировавшийся после основного парагенезиса, мы считаем, что корректнее проводить оценку возраста не по изохроне, а по паре гранат-клинопироксен, отражающей собственно высокобарную ассоциацию. Возраст метаморфизма Grt-метагаббро (обр. КГ-17), оценённый таким образом, составляет 1953 ± 42 млн лет (рис. 2в). Этот возраст примерно на 160 млн лет моложе, чем возраст цирконов из этих пород, отражающий этап внедрения массивов метагаббро [9; 12].

Сопоставление полученных данных показывает, что метаморфический парагенезис в массивах метагаббро формировался несколько позднее, чем в окружающих их толщах амфиболитов (оценки возраста апоамфиболитовых эклогитов (обр. КЛ-28) и эклогитизированных метагаббро (обр. КГ-17) перекрываются незначительно). Это может быть объяснено тем, что при длительном субизобарическом остывании на большой глубине повышенная температура и циркуляция горячих флюидов способствовали продолжительному катионному и изотопному обмену между минералами в метагаббро. Следовательно, закрытие изотопного и катионного обмена в массивах метагаббро произошло, по-видимому, существенно позже, чем во вмещающих породах, слагающих относительно холодное обрамление вокруг этих массивов.

Источники финансирования. Работа выполнена в рамках базовой научной темы НИР № 0136–2018– 0029 ИГЕМ РАН и при финансовой поддержке РФФИ (грант № 17–05–00329).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Бибикова Е.В., Клаессон С., Глебовицкий В.А. и др. // Геохимия. 2001. № 10. С. 1116–1119.
- 2. Бибикова Е.В., Мельников В.Ф., Авакян К.Х. // Петрология. 1993. Т. 1. № 2. С. 215–234.
- 3. *Егорова С.В., Степанова А.В.* Проблемы плейти плюм-тектоники в бокембрии. СПб.: ИГГД РАН, 2011. С. 54–56.
- Каулина Т.В., Беляев О.А., Апанасевич Е.А. и др. // Новые данные по геологии и полезным ископаемым Кольского полуострова. Апатиты: КНЦ РАН, 2005. С. 34–53.

- 5. Каулина Т.В., Кислицын Р.В., Апанасевич Е.А. // Геохимия. 2004. № 6. С. 597-603.
- 6. *Козловский В.М., Аранович Л.Я.* // Геотектоника. 2008. № 4. С. 70-84.
- 7. Козловский В.М., Аранович Л.Я., Фришман Н.И. // Геология и геофизика. 2015. Т. 56. № 5. С. 906–931.
- 8. Козловский В.М., Терентьева Л.Б., Саватенков В.М. и др. // ДАН. 2015. Т. 463. № 4. С. 455–462.
- 9. Скублов С.Г., Мельник А.Е., Марин Ю.Б. и др. // ДАН. 2013. Т. 453. № 3. С. 319–325.
- 10. Скублов С.Г., Терехов Е.Н. // ДАН. 2009. Т. 425. № 3. С. 384–390.
- Слабунов А.И. Геология и геодинамика Архейских подвижных поясов (на примере Беломорской провинции Фенноскандинавского щита). Петрозаводск: Изд-во КарНЦ РАН, 2008. 296 с.
- 12. Степанова А.В., Ларионов А.Н., Бибикова Е.В. и др. // ДАН. 2003. Т. 390. № 4. С. 528-532.
- Строение и динамика литосферы Восточной Европы / Под ред. Н.И. Павленковой. М.: Геокарт, Геос, 2006. 735 с.
- 14. *Фонарев В.И.* // ДАН. 2004. Т. 395. № 3. С. 397–402.

FIRST DATA ON YATULIAN (2.1 Ga) METAMORPHISM IN THE BELOMORIAN MOBILE BELT

V. M. Kozlovskiy¹, V. M. Savatenkov^{2,3}, L. B. Terentyeva², E. B. Kurdyukov¹

¹ Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation
 ² Institute of Precambrian Geology and Geochronology of the Russian Academy of Sciences, Saint-Petersburg, Russian Federation
 ³ Saint-Petersburg State University, Saint-Petersburg, Russian Federation

Presented by Academician of the RAS I.D. Ryabchikov November 29, 2016

Received November 29, 2016

The Sm–Nd isotope ages of apoamphibolite eclogites and eclogite-like garnet-clinopyroxene crystalline schists collected in the Chupa and Engozero segments of the Belomorian mobile belt are estimated. Eclogites and eclogite-like garnet-clinopyroxene rocks demonstrated nearly the same isotope age $(2119\pm170 \text{ and } 2191\pm39 \text{ Ma}, \text{ respectively})$ on the same pair of minerals (garnet-clinopyroxene). The age obtained (about 2.1 Ga) is the oldest indicator of the onset of Paleoproterozoic metamorphism in the Belomorian mobile belt.

Keywords: Belomorian mobile belt, hight-pressure metamorphism.

———— ГЕОХИМИЯ —

УДК 523.681.5

ПАРАМЕТРЫ ОБРАЗОВАНИЯ МИНЕРАЛОВ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ В ХОНДРИТОВЫХ МЕТЕОРИТАХ Dhofar 717 И 864

К. Д. Литасов^{1,*}, Д. Д. Бадюков², академик РАН Н. П. Похиленко¹

Поступило 29.05.2018 г.

Приведены результаты спектроскопического исследования ударно-расплавных жил в хондритовых метеоритах группы L6 Dhofar 717 и 864 и сделаны выводы о *PT*-параметрах, зафиксированных в этих метеоритах после ударного события. Первичные минералы основной массы (вмещающей ударно-расплавные жилы) включают оливин, ортопироксен, клинопироксен, плагиоклаз, хромит, фосфаты, троилит, камасит. Ударно-расплавные жилы толщиной до 1 см содержат фрагменты минералов высокого давления — рингвудита, вадслеита, мэйджорита, акимотоита, жадеита, лингунита, туита и закалённый расплав, состоящий из мэйджорита, рингвудита, троилита, камасита. Минеральные ассоциации хондритов Dhofar 717 и 864 свидетельствуют о высоких пиковых параметрах ударного воздействия в области стабильности мэйджорита (>20 ГПа, >2500 К) и бриджманита (>25 ГПа, >2500 К). Присутствие лингунита также напрямую указывает на пиковые давления в области устойчивости бриджманита.

Ключевые слова: ударно-расплавные жилы, хондриты, оливин, рингвудит, мэйджорит, бриджманит.

DOI: https://doi.org/10.31857/S0869-56524853346-350

Данные по стабильности высокобарических минералов, найденных в метеоритах, в статических и ударных экспериментах в совокупности с данными по диффузии элементов, кинетике фазовых переходов и датированию ударных событий, позволяют получить первичную информацию для разработки теоретических моделей ударных событий на ранних стадиях образования Солнечной системы [1, 2]. Большинство высокобарических фаз установлено в хондритовых метеоритах, где обнаружены высокобарические модификации оливина — рингвудит, вадслеит, аренсит, ортопироксена — мэйджорит, акимотоит, хемлиит, плагиоклаза — жадеит $(+SiO_2)$, лингунит, апатита — туит, хромита — ксиит [3]. Ряд других минералов высокого давления обнаружен в лунных и марсианских метеоритах. Образование этих минералов связано как с твёрдофазными переходами при ударном воздействии на первичные минералы, так и при прямой кристаллизации из ударного расплава. Один из основных методов идентификации высокобарических минералов в метеоритах — (рамановская) спектроскопия комбинационного рассеяния (КР). В данной работе приведены результаты спектроскопического исследования ударно-расплавных жил в хондритовых метеоритах

Российской Академии наук, Москва

группы L6 Dhofar 717 и 864 и сделаны выводы о *PT*-параметрах, зафиксированных в этих метеоритах после ударного события.

Для изучения были выбраны полированные шлифы метеоритов с размером образца 2–3 см. Исследования микроструктуры и состава минералов проводили методом сканирующей электронной микроскопии на приборе "Tescan" MYRA 3 LMU с энергодисперсионной приставкой X-Max-80 "Oxford Instruments" в ИГМ СО РАН, Новосибирск. Условия съёмки: 15 кВ, 1 нА. Спектры калибровали с помощью стандартных образцов силикатов и оксидов. Идентификацию высокобарических минералов проводили с помощью КР-спектроскопии на приборе Ногіва "Jobin Yvon" LabRAM HR800 с твёрдотельным лазером с длиной волны излучения 532 нм в ИГМ СО РАН (Новосибирск).

Первичные минералы основной массы, вмещающей ударно-расплавные (УР) жилы, представлены оливином (форстерит 75%, далее $\Phi_{0,75}$), ортопироксеном (энстатит (Эн) 76–78%, ферросилит (Φ_{c}) 20–22%, волластонит (Во) 1–2%, Al₂O₃ = 0,3 мас.%), клинопироксеном (Эн₄₇ $\Phi_{c_8}Bo_{45}$, Al₂O₃ = 0,5 мас.%), стеклом плагиоклазового состава (маскелинитом) (альбит (Аб) 84%, анортит (Ан) 10%, ортоклаз (Ор) 6%), хромитом, фосфатами (хлорапатит, мерриллит), троилитом, камаситом.

В основной массе выделяются УР-жилы толщиной до 1 см. Они состоят из фрагментов первичных минералов, в основном преобразованных в высокобарические модификации, и закалённого раскри-

¹ Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской Академии наук,

Новосибирск

² Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского

^{*}E-mail: klitasov@igm.nsc.ru



Рис. 1. Выделения минералов высокого давления в хондритах Dhofar 717 (а, б, д) и 864 (в): а — фрагмент ударнорасплавной жилы с включениями рингвудита (Рв), вадслеита (Вд), туита (Ту); б — то же с включениями рингвудита, вадслеита, лингунита (Лин); в — детали тонкой структуры рингвудита; г — подплавленное зерно ортопироксенового состава с зонами акимотоита (Ак) и акимотоита с мэйджоритом (Мд). Ол — оливин, Оп — ортопироксен, Кп — клинопироксен.

сталлизованного расплава, состоящего из силикатов, троилита, камасита (рис. 1а). Большая часть силикатов жил представлена мэйджоритовым гранатом (Эн₇₀₋₇₄ Φ c₂₁₋₂₅Bo₄₋₅, Al₂O₃ = 3,8–4,9 мас.%, Na₂O = = 0,5–1,4 мас.%), рингвудитом (Φ o_{66–68}).

Крупные выделения высокобарических минералов встречаются как в пределах самих жил и по их краям, замещая основные минералы хондритов. Оба метеорита содержат относительно крупные зёрна, точнее, микрокристаллические агрегаты (рис. 16, в), рингвудита фиолетового цвета до 100–200 мкм, которые легко диагностируются в проходящем свете петрографического микроскопа. На рис. 2 показаны КР-спектры рингвудита, вадслеита, жадеита, лингунита, акимотоита, акимотоит-мэйджоритового агрегата (последние два спектра отвечают зонам на рис. 1г).

Рингвудит ($\Phi_{0_{61-64}}$) полностью замещает оливин в обломках породы внутри УР-жил. Также он замещает краевые зоны зёрен оливина вдоль жил, проникая на глубину до 1–2 мм. Включения лингунита ($A6_{82-84}AH_{11-13}Op_{5-6}$) соседствуют с рингвудит (Φo_{60-68}) -вадслеитовыми (Φo_{81-89}) агрегатами (рис. 16).

В хондрите Dhofar 717 были найдены частично подплавленные зёрна ортопироксена с зонами акимотоита (Эн₈₀₋₈₂Фс₁₇₋₁₉Во₁) и акимотоита с мэйджоритом (Эн₇₆₋₇₇Фс₂₂₋₂₃Во₁), рис. 1г. В хондрите Dhofar 864 также встречены подобные агрегаты. Внутри этих агрегатов обнаружены зёрна с частично аморфизованной структурой, которые похожи на экспериментально синтезированный бриджманит [4]. Однако однозначных доказательств присутствия бриджманита в этих образцах получить пока не удалось. КР-спектр этой фазы не снимается вследствие быстрой аморфизации и выгорания даже при слабой мощности лазера, а для снятия рентгенограммы зёрна слишком мелкие. Следует отметить, что в [5], где был охарактеризован бриджманит из L6-хондрита Tenham (и дано название минерала), доказательства его присутствия весьма спорны. На рентгенограмме, полученной с помощью дифрактометрии на установке синхротронного излучения, авторы выделили 11% бриджманита в зерне



Рис. 2. Представительные КР-спектры минералов высокого давления. Рв — рингвудит, Вд — вадслеит, Жд — жадеит, Мд — мэйджорит, Лин — лингунит, Мс — маскелинит, Ак — акимотоит. Курсивом отмечены неидентифицированные линии.

УР-жилы, игнорируя возможное присутствие мэйджорита. Поэтому 1—2 пика бриджманита, которые видны на рентгенограмме, на наш взгляд, не являются однозначным доказательством находки этого минерала. Тем не менее наличие витрифицированных участков стекла в ударно-метаморфизованных зёрнах ортопироксенового состава указывает на первоначальное формирование бриджманита [6, 7].

Минеральные ассоциации хондритов Dhofar 717 и 864 свидетельствуют о высоких пиковых параметрах ударного воздействия в области стабильности мэйджорита (>20 ГПа, >2500 К) и бриджманита (>25 ГПа, >2500 К) (поля 1 и 2 на рис. 3). Присутствие лингунита (поле 3) практически напрямую указывает на пиковые давления в области устойчивости бриджманита. Поле чистого рингвудита и ассоциации лингунит + Аl-мэйджорит соответствует чуть меньшим давлениям, а ассоциация вадслеит + рингвудит (поле 4) на рис. 3 ограничивает *PT*-параметры интервалом 13–18 ГПа, 2000–2200 К. Высоким давлениям отвечают и ассоциации, показывающие твердофазные переходы ортопироксена в мэйджорит, акимотоит, бриджманит. Наличие акимотоита весьма интересно, так как он является довольно низкотемпературным минералом (20–23 ГПа, 1800–2000 К, поле 5 на рис. 3). Его появление связано с резким сбросом пиковых температур и быстрой кинетикой трансформации бриджманита в акимотоит [8].

Необходимо отметить, что сравнение ассоциаций высокобарических минералов в метеоритах с полями термодинамической стабильности фаз на равновес-



Рис. 3. *РТ*-условия образования фаз высокого давления в исследованных хондритах L6. Стрелки — профили падения давления и температуры после ударного воздействия (серые поля — см. текст). Для сравнения приведены данные по статическим экспериментам: сплошные линии — солидус, ликвидус и переход рингвудит (Рв) = бриджманит (Бр) + ферропериклаз (Фп) для перидотита KLB-1 [12]; точечные линии — фазовые границы Ол/(Ол + Рв) и (Рв + Вд)/Рв для состава (Фо75) [13]; серые сплошные линии — поля стабильности мэйджорита и акимотоита в системе MgSiO₃ [14]; чёрная пунктирная линия — граница перехода жадеит + стишовит = лингунит [15]. Са-пв — Са-перовскит.

ных фазовых диаграммах не совсем корректно. Необходимо учитывать кинетику фазовых превращений, так как длительность ударных процессов в метеоритах составляет $10^{-3} - 10^{0}$ с [1, 9]. Тем не менее сравнение с ударным экспериментом ещё менее информативно, так как формирование высокобарических минералов в них практически не происходит, даже при 60-100 ГПа (например, [10]) вследствие короткой длительности ударного импульса (~10⁻⁷ с). Потенциально важными являются эксперименты со сферически сходящейся ударной волной [11]. В подобных экспериментах длительность ударного импульса составляет ~10⁻⁶ с с повторными импульсами меньшей интенсивности. В результате в подобных экспериментах с природными горными породами были получены высокобарические фазы, такие как рингвудит и, возможно, бриджманит [11].

Детальная характеристика продуктов экспериментов в сферических ударных волнах — одно из перспективных направлений дальнейших исследований.

Источник финансирования. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 17–05–00851).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Gillet P., El Goresy A. // Annu. Rev. Earth and Planet. Sci. 2013. V. 41. P. 257–285.
- Ohtani E., Kimura Y., Kimura M., Takata T., Kondo T., Kubo T. // Earth and Planet. Sci. Lett. 2004. V. 227. P. 505–515.
- Tomioka N., Miyahara M. // Meteoritics & Planet. Sci. 2017. V. 52. P. 2017–2039.
- Litasov K., Ohtani E., Langenhorst F., Yurimoto H., Kubo T., Kondo T. // Earth and Planet. Sci. Lett. 2003. V. 211. P. 189–203.
- Tschauner O., Ma C., Beckett J.R., Prescher C., Prakapenka V.B., Rossman G.R. // Science. 2014. V. 346. P. 1100–1102.
- Miyahara M., Ohtani E., Ozawa S., Kimura M., El Goresy A., Sakai T., Nagase T., Hiraga K., Hirao N., Ohishi Y. // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 2011. V. 108. P. 5999–6003.
- Tomioka N., Fujino K. // Science. 1997. V. 277. P. 1084–1086.
- Feng L., Miyahara M., Nagase T., Ohtani E., Hu S., El Goresy A., Lin Y. // Amer. Mineral. 2017. V. 102. P. 1254–1262.
- Sharp T.G., DeCarli P.S. // Meteorites and the Early Solar System II. Houston: Univ. Arisona Press, 2006. P. 653–677.
- Stoffler D., Keil K., Scott E.R.D. // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1991. V. 55. P. 3845–3867.
- 11. *Козлов Е.А., Сазонова Л.В.* // Петрология. 2012. Т. 20. № 4. С. 334–334.
- Zhang J., Herzberg C. // J. Geophys. Res. 1994. V. 99. P. 17729–17742.
- Akaogi M., Ito E., Navrotsky A. // J. Geophys. Res. 1989. V. 94. P. 15671–15685.
- Gasparik T. Phase Diagrams for Geoscientists. An Atlas of the Earth's Interior. N.Y.: Springer, 2003. 457 p.
- 15. *Zhou Y., Irifune T., Ohfuji H., Shinmei T., Du W. //* Physi. and Chem. Minerals. 2017. V. 44. P. 33–42.

FORMATION PARAMETERS OF HIGH-PRESSURE MINERALS IN THE Dhofar 717 AND 864 CHONDRITE METEORITES K. D. Litasov¹, D. D. Badyukov², Academician of the RAS N. P. Pokhilenko¹

¹ V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russian Federation ² Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

Received May 29, 2018

This paper presents the results of a Raman spectroscopic study of shock melt veins in L6 chondritic meteorites Dhofar 717 and 864, and conclusions about the PT-parameters recorded in these meteorites after the impact event. The primary minerals of the host chondrite include olivine, orthopyroxene, clinopyroxene, plagioclase, chromite, phosphates, troilite, and kamasite. Shock melt veins up to 1 cm thick contain fragments of the highpressure minerals ringwoodite, wadsleyite, majorite, akimotoite, jadeite, lingunite, and tuite and quenched melt consisting of majorite, ringwoodite, troilite, and kamasite. The mineral associations of the Dhofar 717 and 864 chondrites indicate high peak *PT*-parameters of the impact in the region of stability of majorite (>20 GPa and >2500 K) and bridgmanite (>25 GPa and >2500 K). The presence of lingunite also directly indicates a peak pressure in the area of stability of the bridgmanite.

Keywords: shock melt veins, chondrite, olivine, ringwoodite, majorite, bridgmanite.

———— ГЕОХИМИЯ ——

УДК 550.46:550.47

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ НА МОБИЛИЗАЦИЮ МАКРО- И МИКРОЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ГОРНЫХ ПОРОД

А. В. Савенко, В. С. Савенко

Представлено академиком РАН Н.С. Касимовым 16.01.2017 г.

Поступило 13.12.2016 г.

Экспериментально изучено выщелачивание главных катионов (Na, K, Mg, Ca), щелочных и щёлочноземельных микроэлементов (Li, Rb, Cs, Be, Sr, Ba), тяжёлых металлов (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Tl, Pb), элементов-гидролизатов (Y, P3Э, Ti, Th, U) и анионогенных элементов (F, Si, P, V) из горных пород разной кислотности дистиллированной водой и многокомпонентным раствором органических кислот, в котором распределение констант диссоциации соответствовало природному растворённому органическому веществу. Показано, что карбоновые кислоты, входящие в состав растворённого органического вещества поверхностных вод, вызывают резкое усиление мобилизации из силикатных пород главных катионов и микроэлементов. При этом различия в химических свойствах элементов имеют второстепенное значение, о чём свидетельствует наличие общей зависимости между параметром, характеризующим подвижность элементов на начальном этапе процесса выщелачивания, и их содержанием в породах.

Ключевые слова: главные катионы, микроэлементы, мобилизация, выщелачивание, горные породы, органические кислоты.

DOI: https://doi.org/10.31857/S0869-56524853351-355

Эрозия почвенного покрова и вынос в океан продуктов выветривания в составе материкового стока приводят к истощению запасов легкоусвояемых биотой физиологически активных форм химических элементов. Компенсация этого процесса осуществляется за счёт выветривания горных пород, которое происходит при активном участии метаболитов живых организмов и продуктов деструкции органического вещества (OB), в частности низкомолекулярных карбоновых кислот и продуктов их полимеризации (гуминовых, фульвовых кислот). Этот процесс — один из геохимических механизмов гомеостаза биосферы.

Агрессивность растворённого OB в отношении горных пород связана в основном с действием функциональных групп, количественное определение которых значительно проще установления индивидуальных соединений, идентифицированных на данный момент лишь частично. Это позволяет моделировать растворённое OB путём его замены смесью простых органических соединений, имеющей аналогичный с природным растворённым веществом состав по функциональным группам и константам их диссоциации.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

*E-mail: Alla_Savenko@rambler.ru

Систематизированные данные по составу и распространению растворённых органических соединений в поверхностных и почвенно-грунтовых водах суши [1-7] послужили основой для приготовления модельного раствора органических кислот, имитирующего природное растворённое ОВ. Модельный раствор содержал следующие органические кислоты, ммоль/л: адипиновую 0,5, бензойную 2,5, винную 2,0, галловую 0,5, глутаровую 0,5, коричную 1,0, лимонную 2,0, малеиновую 0,25, малоновую 0,5, миндальную 2,0, муравьиную 2,0, пировиноградную 0,25, пропионовую 2,5, салициловую 2,0, уксусную 1,0, фталевую 2,0, щавелевую 1,0, яблочную 2,0, янтарную 0.5. Эта смесь имела распределение констант диссоциации, соответствующее природному растворённому ОВ (табл. 1), и исходную величину pH = 2.55.

В экспериментах использовали стандартные образцы горных пород разной кислотности, химический состав которых — в табл. 2: меймечит, андезитобазальт, альбитизированный риодацит, щелочной агпаитовый гранит со средневзвешенным размером частиц 20 ± 3 мкм. Опыты состояли из двух серий, в которых изучали взаимодействие пород соответственно с комплексным раствором органических кислот и дистиллированной водой при разном массовом отношении твёрдая фаза : раствор (1: 500 — 1: 50).

352

Таблица 1. Распределение констант диссоциации карбоксильных групп в модельном растворе органических кислот и растворённом ОВ почвенных вод

Интервал	Доля в общем количестве, %					
значений –lgK	Модельный раствор	Почвенные воды [8]				
0-1	0,6	0,5				
1-2	4,5	3,3				
2-3	12,9	11,3				
3-4	25,8	29,9				
4-5	33,5	35,7				
5-6	16,8	11,3				
6-7	5,8	3,8				
7-8	_	3,5				
8-9	_	0,5				
>9	_	0,3				
Сумма	99,9	100,1				

На протяжении 2 мес. суспензии непрерывно перемешивали по 6—8 ч/сут (изменение pH прекращалось через 1 мес.) и затем после отстаивания в течение 2 недель раствор отфильтровывали через мембранный фильтр 0,22 мкм. В фильтрате определяли содержание главных катионов (Na, K, Mg, Ca) методом капиллярного электрофореза, концентрации Si и фосфатов — стандартными колориметрическими методами, содержание фторидов — методом прямой потенциометрии, концентрации остальных микроэлементов — методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

В ходе экспериментов произошло изменение растворённого OB, что выразилось в появлении интенсивной коричневой окраски, усиливающейся с ростом содержания твёрдой фазы, тогда как в её отсутствие раствор почти не окрашивался. При подкислении отфильтрованного раствора выпадал коричневый осадок, подобный гуминовым кислотам. Это свидетельствует о том, что минеральное вещество горных пород выступает в роли катализатора реакции полимеризации низкомолекулярных органических кислот.

Для всех изученных образцов зависимость разности концентраций элементов *i* в опытах с раствором органических кислот и дистиллированной водой $(\Delta[i] = [i]_{\text{POB}} - [i]_{\text{H}_2\text{O}}$, мкг/л) от содержания твёрдой фазы (*m*, г/л) описывалась гиперболической функцией

$$\Delta[i] = \frac{A_i m}{1 + B_i m},\tag{1}$$

где A_i , B_i — постоянные величины. После приведения (1) к линейному виду

$$\frac{1}{\Delta[i]} = a_i + b_i \frac{1}{m}$$

по экспериментальным данным были определены параметры $a_i = B_i/A_i$, $b_i = 1/A_i$ ($r \ge 0.98$), а затем на их основе вычислены значения A_i , B_i (табл. 2).

Анализ полученных данных выявил существование тесной корреляции (r = 0,86-0,90) между логарифмами параметра A_i в (1) и содержания химических элементов в породах $C_{i(пор)}$, мас.% (рис. 1), соответствующей показательной функции

$$A_i = \lambda_i C_{i(\text{nop})}^{q_i}, \qquad (2)$$

где λ_i , q_i — постоянные коэффициенты, численные значения которых близки для разных пород (табл. 3). Аналогичные зависимости lg B_i в (1) от концентраций элементов в породах отсутствуют (r = 0,03-0,17).

Параметр A_i в (1) характеризует подвижность химических элементов на начальном этапе процесса выщелачивания, когда в реакцию вступила лишь малая доля органических кислот и $B_i m \ll 1$. Наличие общей зависимости (2) для разных элементов означает, что на первых стадиях выщелачивания специфика их химических свойств не имеет решающего значения. Это возможно в том случае, когда растворение породообразующих минералов идёт неселективно.

Таким образом, карбоновые кислоты, входящие в состав растворённого OB поверхностных вод, вызывают резкое усиление мобилизации из силикатных пород главных катионов и микроэлементов. При этом различия в химических свойствах элементов имеют второстепенное значение. Последнее заключение находится в соответствии с полученными ранее данными [11], согласно которым мобилизация химических элементов из отдельных минералов происходит неселективно, поскольку связана с разрушением кристаллической решётки.

Источник финансирования. Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 14–05–00624).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Мелькановицкая С.Г.* // Водные ресурсы. 1978. № 1. С. 65–71.
- 2. *Thurman E.M.* Organic Geochemistry of Natural Waters. Dordrecht: W. Junk Publ., 1985. 497 p.
- 3. *Орлов Д.С.* Химия почв. М.: Изд-во МГУ, 1992. 400 с.
- Woolard C.D., Linder P.W. // Sci. Total Environ. 1999.
 V. 226. № 1. P. 35–46.
- 5. *Stephens J.C.* Response of Soil Mineral Weathering to Elevated Carbon Dioxide. Ph.D. Thesis. Pasadena: California Inst. Techn., 2002. 179 p.
- Ullman W.J., Welch S.A. Water-Rocks Interactions, Ore Deposits, and Environmental Geochemistry // Geochem. Soc. Amer. Spec. Publ. 2002. № 7. P. 3–35.

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК том 485 № 3 2019

	Май		M)			<u>(П</u> рЕ)	Альбитиз	ированны	ый рио-	Щелочной	і агпаитої	зый гра-
Эле- мент <i>і</i>				Андезитооазалы (доб)			дацит (ДВР)			нит (СГ-3)		
	С _{<i>i</i>(пор)} [9]	A_i	B_i	$C_{i(\pi n o p)}$ [9]	A_i	B_i	<i>С_{i(пор)}</i> [9]	A_i	B _i	<i>С_{i(пор)}</i> [10]	A_i	B_i
				1	Щело	очные эл	ементы	1 1				
Li	0,0009	0,0094	0,523	0,0010	0,0023	0,048	0,0040	0,020	0,085	0,0052	0,0013	0,039
Na	0,13	130	0,031	2,73	1270	0,168	2,61	197	0,013	3,15	127	0,0012
K	0,087	145	0,027	1,74	172	0,027	3,01	3640	0,218	3,85	909	0,067
Rb	0,0012	0,0062	0,168	0,0037	0,00065	0,035	0,020	0,099	0,237	0,014	0,0054	0,062
Cs	0,0002	0,00075	0,349	0,0002	0,000079	0,075	0,007	0,060	0,329	0,00045	0,00063	0,650
_	Щелочноземельные элементы											
Be	0,00006	0,00013	0,068	0,00013	0,00015	0,058	0,0003	0,00021	0,0096	0,0005	0,00030	0,011
Mg	18,1	172000	0,500	2,44	4810	0,00038	0,43	3640	0,193	0,06	176	0,145
Ca	3,22	312	0,010	4,68	5880	0,118	2,07	980	0,011	0,23	400	0,067
Sr	0,0035	0,012	0,171	0,042	0,086	0,220	0,016	0,015	0,033	0,0008	0,0030	0,013
Ba	0,0040	0,072	0,770	0,060	0,058	0,218	0,071	0,051	0,128	0,009	0,028	0,094
	1			1	ккТ	кёлые мет	галлы			I		
Mn	0,132	0,813	0,302	0,116	0,129	0,011	0,043	0,207	0,080	0,093	0,059	0,0072
Fe	8,78	78,1	0,516	6,02	8,13	0,015	2,32	14,8	0,093	3,15	3,82	0,023
Co	0,012	0,128	0,319	0,0023	0,0070	0,023	0,0005	0,0030	0,076	0,00013	0,00040	0,0052
Ni	0,130	1,09	0,207	0,0040	0,023	0,016	0,0006	0,0041	0,043	0,0006	0,0035	0,015
Cu	0,0090	0,086	0,263	0,0070	0,034	0,039	0,0045	0,035	0,011	0,0012	0,014	0,044
Zn	0,0085	0,042	0,317	0,0070	0,0082	0,052	0,0050	0,015	0,042	0,014	0,0056	0,0093
Cd	—	0,000083	0,059	_	0,000044	0,074	_	0,00040	0,152	_	0,000047	0,043
Tl	—	0,00078	0,147	_	0,000020	0,348	_	0,0021	0,326	_	0,000042	0,053
Pb	0,0002	0,0013	0,134	0,0009	0,00029	0,039	0,0014	0,0063	0,305	0,0010	0,0063	0,099
					Элеме	нты-гидр	олизаты			1		
Y	0,0005	0,0044	0,259	0,0034	0,011	0,050	0,0030	0,0057	0,042	0,0060	0,0093	0,076
La	0,0012	0,012	0,369	0,0016	0,0076	0,056	0,0040	0,0060	0,074	0,0045	0,0085	0,162
Ce	—	0,021	0,321	0,0040	0,019	0,055	0,0080	0,014	0,070	0,0090	0,021	0,037
Pr	—	0,0021	0,288	_	0,0026	0,051	_	0,0017	0,064	_	0,0033	0,156
Nd	—	0,0080	0,315	_	0,012	0,056	_	0,0070	0,061	0,0050	0,014	0,138
Sm	—	0,0013	0,252	-	0,0026	0,053	_	0,0014	0,054	0,0010	0,0031	0,102
Eu	—	0,00032	0,157	-	0,00038	0,061	_	0,00014	0,055	0,00004	0,00010	0,075
Gd	—	0,0011	0,255	_	0,0026	0,056	_	0,0013	0,044	—	0,0025	0,066
Tb	—	0,00018	0,291	_	0,00035	0,051	_	0,00020	0,044	0,00017	0,00032	0,041
Dy	—	0,00084	0,223	_	0,0021	0,049	_	0,0012	0,043	_	0,0015	0,024
Но	—	0,00018	0,268	_	0,00040	0,050	_	0,00023	0,041	_	0,00025	0,014
Er	—	0,00042	0,201	_	0,0011	0,046	_	0,00060	0,035	0,0005	0,00061	0,0055
Tm	—	0,000028	0,052	-	0,00014	0,044	_	0,000083	0,044	_	0,000077	0,0056
Yb	—	0,00029	0,151	0,0003	0,00085	0,042	0,0003	0,00045	0,040	0,0007	0,00042	0,0035
Lu	_	0,000022	0,039	_	0,00012	0,042	_	0,000055	0,027	0,00009	0,000056	0,0070
Ti	0,48	0,588	0,406	0,67	0,524	0,210	0,23	0,840	0,764	0,16	0,028	0,085
Th	_	0,0010	0,129	0,0003	0,00055	0,039	0,0012	0,0036	0,063	0,0008	0,0019	0,081
U	—	0,00015	0,090		0,00020	0,045	0,0003	0,00031	0,043	0,00018	0,00039	0,054
					Анионо	огенные	элементы					
F	0,03	1490	0,171	0,04	373	0,077	0,04	433	0,171	0,062	49,0	0,0098
Si	18,3	261	0,182	26,6	2120	0,180	32,0	1600	0,117	34,9	980	0,054
Р	0,044	559	0,444	0,161	862	0,077	0,031	260	0,073	0,010	31,4	0,014
V	0,009	0,028	0,719	0,018	0,016	0,228	0,003	0,015	0,152	0,0006	0,0014	0,028

Таблица 2. Содержание химических элементов в использовавшихся образцах горных пород ($C_{i(nop)}$, мас.%) и определённые по экспериментальным данным параметры A_i и B_i зависимости (1)

Примечание. Прочерк означает отсутствие данных.

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК том 485 № 3 2019



Рис. 1. Зависимости между логарифмами параметра A_i в (1) и содержания химических элементов в породах ($C_{i(nop)}$, мас.%): а — меймечит, б — андезитобазальт, в — альбитизированный риодацит, г — щелочной агпаитовый гранит.

Образец	$lg\lambda_i$	q_i
Меймечит	1,99	1,31
Андезитобазальт	1,69	1,48
Альбитизированный риодацит	1,94	1,48
Щелочной агпаитовый гранит	1,37	1,31
Среднее	$1,75 \pm 0,28$	$1,40\pm0,10$

Таблица 3. Численные значения коэффициентов λ_i , q_i в (2)

 Bertin C., Yang X.H., Weston L.A. // Plant and Soil. 2003. V. 256. № 1. P. 67–83.

- 8. Soil Chemistry and Biogeochemical Processes in Soil. Oslo: Univ. Oslo Depart. Chem., 2006, 58 p.
- Стандартные образцы состава дальневосточных магматических пород. Иркутск: НИИ прикл. физики Иркут. гос. ун-та, 2002. 24 с.
- 10. Стандартные образцы химического состава природных минералов. Иркутск: Иркут. гос. ун-т, 1990. 220 с.
- Savenko A.V., Savenko V.S. Mobilization of Trace Elements from the Rocks under Action of Organic Acids. In: Abstr. 26th Annual V.M. Goldschmidt Conf. June 26 – July 1, 2016. Yokohama, 2016. P. 2751.

EFFECT OF NATURAL ORGANIC ACIDS ON MOBILIZATION OF MACRO- AND MICROELEMENTS FROM ROCKS

A. V. Savenko, V. S. Savenko

Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation

Presented by Academician of the RAS N.S. Kasimov January 16, 2017

Received December 13, 2016

Experimental study of leaching of the main cations (Na, K, Mg, and Ca), alkaline and alkaliearth microelements (Li, Rb, Cs, Be, Sr, and Ba), heavy metals (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Tl, and Pb), hydrolyzate elements (Y, RZ, Ti, Th, and U), and anionic elements (F, Si, P, and V) from rocks of different acidity with distilled water and a multicomponent solution of organic acids, having the distribution of dissociation constants corresponding to natural dissolved organic matter was carried out. It has been shown that carboxylic acids, which are part of the dissolved organic matter contained in surface waters, cause a sharp increase in the mobilization of both the main cations and trace elements from silicate rocks. The chemical properties of the elements are of secondary importance, as was shown by the general correlation between the parameter related to the mobility of the elements at the initial stage of the leaching and their content in the rocks.

Keywords: main cations, trace elements, mobilization, leaching, rocks, organic acids.

——— ГЕОХИМИЯ =

УДК 550.42

ИЗОТОПНОЕ ОТНОШЕНИЕ ²³⁸U/²³⁵U КАК ИНДИКАТОР ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ УСЛОВИЙ В ЭДИАКАРСКОМ ПАЛЕОБАССЕЙНЕ (РАЗРЕЗ Р. ЧАЯ, БАЙКАЛО-ПАТОМСКОЕ НАГОРЬЕ, ЮГ СРЕДНЕЙ СИБИРИ)

А. В. Чугаев^{1,*}, академик РАН И. В. Чернышев¹, Б. Г. Покровский², Г. В. Манджиева¹, Б. И. Гареев³, А. С. Садасюк¹, Г. А. Баталин³

Поступило 26.11.2018 г.

Обсуждены результаты изучения вариаций изотопного состава урана U (238 U/ 235 U) в разрезе терригеннокарбонатных отложений эдиакарского возраста, вскрытых р. Чая на юге Средней Сибири. Измерения 238 U/ 235 U в породах выполнены с помощью высокоточного ($\pm 0.07\%_{o}$, 2SD)-метода MC–ICP-масс-спектрометрии с применением двойного изотопного трассера 233 U– 236 U. Общий размах вариаций δ^{238} U в изученных карбонатных породах от -0.91 до $-0.01\%_{o}$. Экстремально низкие значения δ^{238} U (-0.91; -0.9; $-0.84\%_{o}$), установленные для ряда образцов из нижней части разреза, интерпретируются как результат воздействия на породы постседиментационных процессов. Для вышележащих отложений диапазон вариаций δ^{238} U от -0.49 до $-0.01\%_{o}$. При этом вверх по разрезу — закономерное "утяжеление" изотопного состава U, что свидетельствует о возникновении в это время (~550 млн лет назад) в палеобассейне анаэробных условий. Данный вывод согласуется с фактом повышенных в позднеэдиакарских осадочных породах рассматриваемого региона концентраций U, Mo, V.

Ключевые слова: ²³⁸U/²³⁵U-изотопное отношение, MC–ICP–MS-метод, эдиакарский период, карбонатные породы, окислительно-восстановительные условия.

DOI: https://doi.org/10.31857/S0869-56524853356-360

Современные исследования природных вариаций изотопного состава урана U дали новый инструмент для идентификации условий протеканий геохимических процессов [1]. Механизм окисления-восстановления урана U(VI) \leftrightarrow U(IV), обусловливающий фракционирование изотопов ²³⁸U, ²³⁵U и лежащий сейчас в основе интерпретации результатов измерений $^{238}U/^{235}U$ в природных объектах, позволяет, в частности, реконструировать окислительно-восстановительные (далее REDOX) условия осадконакопления в морских бассейнах [2–6]. Наша работа посвящена одной из ключевых задач в этой области: идентификации геохимических обстановок, существовавших в Мировом океане в эдиакарский период (~635-540 млн лет назад), во время которого, по мнению многих исследователей, на Земле сформировалась кислородная атмосфера, близкая к современной [7], и появились первые крупные животные (эдиакарская фауна).

Непосредственный объект изучения — неопротерозойские осадочные толщи Байкало-Патомского нагорья (БПН) юга Средней Сибири. Их накопление происходило в тонийско-эдиакарское время в условиях пассивной континентальной окраины Сибирского кратона [8, 9]. В нашей работе, являющейся развитием ранее выполненного нами исследования [6], впервые установлено закономерное (снизу вверх) "утяжеление" изотопного состава U в верхней части эдиакарских отложений БПН. Этот факт в сочетании с геохимическими особенностями пород рассматривают как признак возникновения в это время в палеобассейне восстановительных (анаэробных) условий. Он согласуется с палеотектоническими реконструкциями, указывающими на накопление осадков в позднеэдиакарское время в условиях полуизолированного бассейна.

Изученные карбонатные породы из разреза эдиакарских отложений на западе БПН обнажены в бортах долины р. Чая (рис. 1). Здесь поздненеопротерозойско-кембрийские осадочные породы слагают непрерывный разрез общей мощностью >1500 м. К эдиакарским образованиям отнесены отложения голоустенской, улунтуйской, никольской, ченчинской, миньской свит. Выше по разрезу залегают карбонатные породы нижнекембрийских усатовской, лимпейской, чечуйской свит. Толща эдиакар-

¹ Институт геологии рудных месторождений,

петрографии, минералогии и геохимии

Российской Академии наук, Москва

² Геологический институт

Российской Академии наук, Москва

³ Казанский (Приволжский) федеральный университет,

Республика Татарстан

^{*}E-mail: vassachav@mail.ru



Рис. 1. Схема распространения эдиакарских отложений патомского комплекса на юге Средней Сибири [10]. *1* — выходы эдиакарских метаосадочных пород патомского комплекса; *2* — расположение изученного разреза эдиакарских пород в районе р. Чая.

ских отложений сложена терригенными (метапесчаники, алевролиты, сланцы) и карбонатными (известняки, доломиты, мергели) породами, а также их переходными разновидностями (рис. 2). В целом породы карбонатного состава по своему объёму преобладают. В [10] приведено более подробное описание этих пород, в частности показано, что эдиакарские карбонатные отложения — контрастные по величине δ^{13} C, изменяющейся в широком диапазоне от –10,8 до 8,6‰. При этом наблюдается отчётливая корреляция между величиной δ^{13} С и положением пород в стратиграфическом разрезе. Наиболее тяжёлый изотопный состав С устанавливается для известняков и доломитов улунтуйской свиты, тогда как карбонатные породы ченчинской свиты, напротив, характеризуются наиболее лёгким изотопным составом и соответствуют важнейшему стратиграфическому маркеру позднего эдиакария — "событию Шурам-Вонока" (рис. 2).

Высокоточные измерения ²³⁸U/²³⁵U проводили с помощью многоколлекторной масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (MC–ICP–MS) с использованием двойного изотопного трассера ²³³U–²³⁶U [2]. Применявшаяся нами методика изотопного анализа подробно описана в [11]. Измерения проводили на масс-спектрометре NEPTUNE PLUS с Jet-интерфейсом. Корректирование измеренных величин $^{238}U/^{235}U$ в образцах на эффект приборной масс-дискриминации проводили по опорному значению $^{236}U/^{233}U = 1,03183 \pm 0,00005$ в трассере, который был откалиброван с помощью изотопных стандартных образцов U CRM-112A, IRMM-3184, для которых значения ²³⁸U/²³⁵U принимали согласно данным [12]. Отработанная и применённая нами методика химической подготовки проб для изотопного анализа U [13] в карбонатных породах включала растворение только их карбонатной части в 4 М HCl при комнатной температуре, добавление трассера и процедуры ионообменного выделения U последовательно на трёх сорбентах анионите, катионите, селективном на U сорбенте UTEVA. Точность метода, оценённая по результатам параллельных анализов стандартного образца U IRMM-3184 и образцов горных пород GSP-1 и RMG-1, ±0,008% (2SD).

Данные о вариациях ²³⁸U/²³⁵U в разрезе эдиакарских отложений получены по 11 пробам, представляющим различные по литологическому составу карбонатные породы трёх свит: улунтуйской (5 проб), никольской (1 проба), ченчинской (5 проб) (табл. 1). В целом они характеризуют разрез общей мощностью ~1000 м. Для изученной серии пород



Рис. 2. Вариации изотопного состава U (δ^{238} U) и C (δ^{13} C) в эдиакарских карбонатных породах патомского комплекса из разреза в районе р. Чая. Схема стратиграфического разреза и данные δ^{13} C для карбонатных пород заимствованы из [10]. *1* — мергели; *2* — доломиты, глинистые доломиты; *3* — известковистые сланцы, алевролиты; *4* — известняки, глинистые известняки; *5* — глинистые сланцы, алевролиты; *6* — песчаники, карбонатсодержащие песчаники.

рассчитанные относительные величины δ^{238} U (табл. 1. Примечание) изменяются в от -0,91‰ до -0,01‰ и охватывают большую часть установленного к настоящему времени диапазона вариаций δ^{238} U в современных и древних морских карбонатах [1]. При этом отложения разных свит отличаются по масштабу вариаций δ^{238} U. Наибольшей неоднородностью $^{238}U/^{235}U$ характеризуются карбонаты улунтуйской свиты (от -0,91 до -0,48‰), тогда как в породах ченчинской свиты диапазон δ^{238} U существенно уже (от -0,49 до -0,01‰) и смещён в область более "тяжёлых" значений. Особенность карбонатов ченчинской свиты — также систематически более высокие концентрации в них U (0,8–16,9 мкг/г) по сравнению с нижележащими отложениями улунтуйской, никольской свит (в среднем ~0,5 мкг/г).

Экстремально низкие значения δ^{238} U (-0,91; -0,90; -0,84‰), которые получены для большей части пород улунтуйской свиты, в целом не типичны для карбонатных отложений морского происхождения. "Лёгкий" изотопный состав U (δ^{238} U вплоть до -0,8‰) был отмечен, например, в карбонатах, отложение которых происходило на границе верхней перми—нижнего триаса при смене в морском палеобассейне окислительных условий на восстановительные [3]. Низкие значения δ^{238} U в карбонатах улунтуйской свиты в сочетании с высокими величинами δ^{13} C указывает на резко восстановительные условия в палеобассейне во время их отложения. Повышенный разброс δ^{138} U, фиксируемый для данного стратиграфического горизонта, вероятней всего, обусловлен диагенетическими и/или постседиментационными процессами [1, 2]. Такой вывод подтверждается наличием положительной корреляции (R = 0.85) между ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr и Mn/Sr в карбонатах улунтуйской свиты, а также большим масштабом вариаций изотопного состава кислорода (δ^{18} O = = 16,5–23,2‰) [10].

В разрезе отложений ченчинской свиты прослежено закономерное "утяжеление" изотопного состава U снизу вверх. При этом проявлена значимая положительная (R = 0.98) корреляция между величинами δ^{238} U и δ^{13} C. Постседиментационные процессы в породах ченчинской свиты по сравнению с отложениями улунтуйской свиты проявлены слабее, о чём свидетельствуют более низкий коэффи-

Номер образца	Порода	Положение в разрезе, м ⁽¹⁾	U, мкг/г ⁽²⁾	$^{238}U/^{235}U$	$\delta^{238} U^{(3)}$	$\delta^{13}C^{(4)}$					
Ченчинская свита											
99/08	Строматолитовый известняк	220	2,7	137,830	-0,05	-8,2					
				(май 2018)							
				137,843	-0,04						
				(октябрь 2018							
96/08	То же	185	2,7	137,824	-0,09	-8,6					
91/08	» »	85	0,79	137,791	-0,33	-9,7					
90/08	» »	60	0,87	137,792	-0,32	-9,5					
78/08	Известняк	40	16,9	137,770	-0,49	-10,8					
		Никольская свита									
73/08	Известковистый доломит	90	0,29	137,774	-0,46	-6,1					
		Улунтуйская свита									
68/08	Известняк	290	0,67	137,721	-0,84	7,4					
57/08	Доломит	185	0,51	137,711	-0,91	8,0					
53/08	Глинистый доломит	120	0,47	137,770	-0,48	4,1					
43/08	Известковая брекчия	17	0,40	137,713	-0,90	5,6					
41/08	Известняк	10	0,95	137,763	-0,54	5,4					

Таблица 1. Результаты изучения вариаций изотопного отношения ²³⁸U/²³⁵U в карбонатных породах эдиакарского возраста (юг Средней Сибири)

Примечание. 1) расстояние места отбора образца в разрезе от основания свиты; 2) содержание U определено методом изотопного разбавления; 3) $\delta^{238} U = \left[\frac{(^{238}U/^{235}U)_{ofp}}{(^{238}U/^{235}U)_{cr}} - 1 \right] \cdot 1000$, где $(^{238}U/^{235}U)_{ofp}$ — измеренное значение в образце; $(^{238}U/^{235}U)_{cr}$ — значение в стандартном образце CRM 112A (145) = 137,837 ± 15 [12]; 4) значения $\delta^{13}C$ [10].

циент корреляции (R = 0,56) между ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr и Mn/Sr и меньший диапазон вариаций δ^{180} (19,4–23,7‰) [10]. С учётом этих фактов вариации ²³⁸U/²³⁵U в породах этого стратиграфического интервала, вероятней всего, имеют первичную природу и отражают таковые в осадочном палеобассейне позднеэдиакарского времени.

Общая концентрация U в чисто карбонатных породах (т.е. без примеси силикатного компонента) определяется наличием в них главным образом U двух типов. Это: 1) первичный уран, поступавший непосредственно из морской воды и содержащийся в кальците и/или арагоните; 2) аутигенный U, привнос которого в осадок происходил при диагенезе осадка и был связан с процессом восстановления в анаэробных условиях U морской воды $U(VI) \rightarrow$ \rightarrow U(IV) [14]. Восстановленный U аутигенного происхождения имеет более "тяжёлый" изотопный состав по сравнению с U морской воды. Следовательно, закономерное повышение величины δ^{238} U в разрезе ченчинской свиты может рассматриваться как признак нарастания в зоне осадконакопления анаэробных (euxinic) условий в это время, что согласуется с результатами изучения изотопного состава U в неопротерозойских породах в других частях БПН [6]. В изученных разрезах позднеэдиакарские терригенные породы по сравнению с нижележа-

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК том 485 № 3 2019

щими отложениями обладают систематически более "тяжёлыми" величинами δ²³⁸U (от −0,18 до −0,11‰) и повышенными содержаниями в них Мо, V [9]. Эти элементы, как и U, относятся к числу геохимических индикаторов, чувствительных к изменению REDOXусловий. Высокий уровень концентрации этих элементов в осадках свидетельствует о наличии восстановительных условий в палеобассейне в это время. Согласно геотектоническим реконструкциям накопление осадков в позднеэдиакарское время происходило в полуизолированном морском бассейне, возникшем при аккреции Байкало-Муйского террейна к Сибирскому кратону [8, 9]. Предполагают [8], что бассейн в это время характеризовался низкой скоростью циркуляции придонных вод и активным поступлением органического вещества в зоны осадконакопления, что в итоге могло привести к возникновению в нём анаэробных условий. Карбонаты с высокими значениями δ^{13} C на стратиграфическом уровне улунтуйской свиты регистрируются по всему миру [15]. Поэтому возможно, что в Океане соответствующего времени восстановительные (anoxic) условия могли иметь глобальное распространение.

Источник финансирования. Работа выполнена в рамках исследований по гранту Российского научного фонда (РНФ) № 16–17–10221.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Andersen M.B., Stirling C.H., Wever S. // Rev. Mineral. & Geochem. 2017. V. 82. P. 799-850.
- 2. Stirling C.H., Anderson M.B., Potter E.K., Halliday A.N. // Earth and Planet. Sci. Lett. 2007. V. 264. P. 208-225.
- 3. Brennecka G.A., Herrmann A.D., Algeo T.J., Anbar A. D. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2011. V. 108. P. 17631-17634.
- 4. Kendall B., Brennecka G.A., Weyer S., Anbar A.D. // Chem. Geol. 2013. V. 362. P. 105-114.
- 5. Rolison J.M., Stirling C.H., Middag R., Rijkenberg M.J. // Geochim. et Cosmochim. Acta. 2017. V. 203. P. 69-88.
- 6. Чугаев А.В., Чернышев И.В., Будяк А.Е., Манджиева Г.В., Садасюк А.С., Гареев Б.И. // ДАН. 2019. T. 484. № 4.
- 7. Lyons T.W., Reinhard C.T., Planavsky N.J. // Nature. 2014. V. 506. № 7488. P. 307-315.

- 8. Немеров В.К., Станевич А.М., Развозжаева Э.А. Будяк А.Е., Корнилова Т.А. // Геология и геофизика. 2010. T. 51. № 5. C. 729–747.
- 9. Чугаев А.В., Будяк А.Е., Чернышев И.В., Дубинина Е.О., Гареев Б.И., Шатагин К.Н., Тарасова Ю.И., Горячев Н.А., Скузоватов С.Ю. // Петрология. 2018. Т. 26. № 3. С. 213-244.
- 10. Покровский Б.Г., Буякайте М.И. // Литология и полез. ископаемые. 2015. № 2. С. 159–186.
- 11. Чернышев И.В., Голубев В.Н., Чугаев А.В., Баранова А.Н. // Геохимия. 2014. № 12. С. 1059–1078.
- 12. Richter S., Eykens R., Kühn H., Aregbe Y., Verbruggen A., Weyer S. // Int. J. Mass Spectrometry. 2010. V. 295. P. 94-97.
- 13. Манджиева Г.В., Садасюк А.С., Чернышев И.В., Шатагин К.Н., Чугаев А.В., Гареев Б.И. // Массспектрометрия. 2018. Т. 15. № 1. С. 12-21.
- 14. Romaniello S.J., Herrmann A.D., Anbar A.D. // Chem. Geol. 2013. V. 362. P. 305-316.
- 15. Halverson G.P., Wade B.P., Hurtgen M.T., Barovich K.M. // Precambr. Res. 2010. V. 182. P. 337-350.

²³⁸U/²³⁵U ISOTOPIC RATIO AS REDOX CONDITIONS MARKER IN EDIACARIAN PALEOBASIN: SECTION IN CHAYA RIVER, **BAIKAL-PATOM HIGHLAND, SOUTH OF MIDDLE SIBERIA** A. V. Chugaev¹, Academician of the RAS I. V. Chernyshev¹, B. G. Pokrovsky², G. V. Mandzhieva¹, B. I. Gareev³, A. S. Sadasyuk¹, G. A. Batalin³

¹ Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation ² Geological Institute RAS, Research Organization of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation ³ Kazan Federal University, Kazan, Russian Federation

Received November 26, 2018

This article is devoted to a study of variations in the U isotopic composition $(^{238}U/^{235}U)$ in the section of clastic-carbonate Ediacaran sediments exposed along the Chaya River in the southern part of Central Siberia (Russia). Measurements of $^{238}U/^{235}U$ in the rocks were performed using a high-precision (±0.07‰, 2SD) MC–ICP– MS with a $^{233}U-^{236}U$ double isotope spike. The total variation range of $\delta^{238}U$ in the studied carbonate rocks was -0.91 to -0.01‰. Extremely low values of $\delta^{238}U$ (-0.91‰, -0.9‰, and -0.84‰), which were found in a number of samples from the lower part of the section, are interpreted as the result of postsedimentation processes affecting the rocks. In the overlying sediments, the range of δ^{238} U variations is smaller from -0.49 to -0.01‰. Here, regular "weighting" of the U isotopic composition observed upwards through the section indicates an increase in the reduction conditions at this time (about 550 Ma) in the paleobasin. This conclusion is consistent with the elevated concentrations of U, Mo, and V in the Late Ediacaran sedimentary rocks of the region studied.

Kevwords: ²³⁸U/²³⁵U isotopic ratio, MC-ICP-MS method, Ediacarian Period, carbonate rocks, REDOX condition.
———— ГЕОФИЗИКА ——

УДК 533:95.3:550.338.2:550.388:8:553.51

ВОЗМУЩЕНИЕ ГЕОМАГНИТНОГО ПОЛЯ ПРИ ПАДЕНИИ ЛИПЕЦКОГО (21.06.2018 г.) И ЧЕЛЯБИНСКОГО (15.02.2013 г.) МЕТЕОРИТОВ

А. А. Спивак*, С. А. Рябова**

Представлено академиком РАН В.В. Адушкиным 22.08.2018 г.

Поступило 28.08.2018 г.

На примере Челябинского (13.02.2013 г.) и Липецкого (21.06.2018 г.) событий рассмотрены флуктуации геомагнитного поля, сопровождающие падение метеоритов в атмосфере Земли. С использованием данных магнитных обсерваторий ИНТЕРМАГНЕТ и Геофизической обсерватории "Михнево" ИДГ РАН, расположенных в средних широтах, показано, что в целом падение метеоритов в атмосфере Земли вызывает вариации магнитной индукции амплитудой до 5 нТл на расстояниях до 2700 км от места падения космического тела. Установлено, что максимум эффекта достигается с задержкой от ~5 до ~10 мин, длительность периода наведённых геомагнитных возмущений составляет от ~5 до ~20 мин. Предложены оценочные зависимости амплитуды и длительности наведённых геомагнитных вариаций от расстояния до места падения метеорита.

Ключевые слова: геомагнитное поле, метеорит, атмосфера, вариация.

DOI: https://doi.org/10.31857/S0869-56524853361-365

Падение метеоритов в атмосфере Земли сопровождается рядом геофизических эффектов, в частности краткосрочных, связанных с нагревом воздушных масс, образованием ударных волн, процессами абляции, электромагнитного излучения и т.д. [1, 2]. При этом в основном исследуются и разрабатываются модели тех процессов, которые протекают в локальной области, характеризующейся сильными возмущениями среды и полей [3–6].

В настоящей работе на примере Челябинского (13.02.2013 г.) [2, 6] и Липецкого (21.06.2018 г.) [7] событий рассматриваются нелокальные геомагнитные эффекты в приземном слое атмосферы, вызванные падением метеоритов.

Интерес к геофизическим явлениям, сопровождающим падение космических тел, связан с изучением проблемы астероидной и кометной опасности [1, 8]. Поскольку крупномасштабные события, такие как, например, Тунгусское событие 30.06.1908 г., весьма редки, основное внимание в настоящее время нацелено на изучение космических тел размером от первых метров до первых десятков метров.

Имеющиеся данные свидетельствуют о том, что падение метеоритов на Землю сопровождается электромагнитными возмущениями [1, 5, 9, 10]. Предложен ряд механизмов и разработаны модели процесса возбуждения электромагнитного сигнала [4, 11, 12]. Однако теоретические модели не в полной мере описывают многие свойства низкочастотных электромагнитных сигналов, что связано с явным недостатком наблюдательной информации, которая востребована не только при тестировании и совершенствовании теории, но также при разработке новых подходов к описанию физических процессов, сопровождающих падение метеоритов.

Среди геофизических эффектов, вызванных падением метеоритов на Землю, нас заинтересовал геомагнитный эффект этого явления. В качестве исходных в настоящей работе были использованы данные регистрации трёх компонент магнитной индукции на земной поверхности, выполненной в некоторых среднеширотных обсерваториях международного объединения ИНТЕРМАГНЕТ, а также в условиях геофизической обсерватории "Михнево" ИДГ РАН (МНV) [13, 14] (табл. 1). Расположение пунктов магнитной регистрации приведено на рис. 1. Для анализа использованы ряды цифровых данных, сформированные с дискретностью 1 мин.

Следует отметить, что рассматриваемые события 15.02.2013 г. (Челябинский метеорит) и 21.06.2018 г. (Липецкий метеорит) произошли в условиях спокойной геомагнитной обстановки (табл. 2), что существенно упростило анализ геомагнитных вариаций, вызванных падением космических тел.

В качестве примера на рис. 2 приведена запись компонент B_x , B_y и B_z магнитной индукции вблизи

Институт динамики геосфер

Российской Академии наук, Москва

^{*}E-mail: spivak@idg.chph.ras.ru

^{**}E-mail: riabovasa@mail.ru

Пункт	Обозначение	С.ш., град	В.д., град
Арти*	ARS	56,433	58,56
Бельск*	BEL	51,84	20,79
Борок*	BOX	58,07	38,23
Киев*	KIV	50,72	30,3
Львов*	LVV	49,9	23,75
Михнево	MHV	54,94	37,73
Новосибирск*	NVS	54,85	83,23
Иркутск*	IRT	54,27	104,45

Таблица 1. Пункты геомагнитных наблюдений

Примечание. Звёздочкой отмечены магнитные обсерватории ИНТЕРМАГНЕТ.

Таблица 2. Значения индекса геомагнитной активности *К* по данным обсерватории MHV

t u (LIT)	K		
1,4(01)	15.02.2013 г.	21.06.2018 г.	
0-3	0	0	
3-6	0	1	
6-9	0	0	
9-12	1	2	
12-15	1	1	
15-18	2	1	
18-21	3	0	
21-24	2	0	

Примечание. www.idg-comp.chph.ras.ru/~mikhnevo/

земной поверхности в условиях обсерватории MHV в период падения Липецкого метеорита^{*}. На рис. 3 приведены горизонтальные компоненты магнитной индукции для этого же события по данным станций ИНТЕРМАГНЕТ.

Примеры вариации модуля индукции $B_0 = \sqrt{B_x^2 + B_y^2 + B_z^2}$ в период падения Челябинского

Таблица 3. Характеристики наведенных геомагнитных возмущений

Пункт на- блюдений	<i>t</i> ₀ , UT	t _m , UT	<i>Т</i> , мин	<i>В_h</i> , нТл	<i>R</i> , км
Ч	елябинск	кое событ	ие (15.02.	2013 г.)	
ARS	3:16	3:24	11	1,9	100
BEL	3:23	3:26	11	1,1	2500
BOX	3:18	3:26	18	2,6	1300
IRT	3:20	3:25	18	0,8	2000
KIV	3:18	3:26	19	1,1	2000
LVV	3:24	3:26	13	0,9	2400
MHV	3:15	3:26	17	2,6	1500
NVS	3:19	3:25	12	0,9	1500
Липецкое событие (21.06.2018 г.)					
BEL	01:29	01:34	15	2,6	1200
BOX	01:29	01;35	15	4,9	670
KIV	01:28	01:34	12	2,3	630
MHV	01:29	01:34	14	3,2-4,5	200

метеорита по данным обсерваторий ИНТЕРМАГ-НЕТ приведены на рис. 4.

Из рис. 2 и 3 видно, что период падения метеорита характеризуется ярко выраженными флуктуациями компонент B_x и B_y (бухтообразное понижение) и, в частности, повышенными значениями компоненты B_z . Начало наведённых геомагнитных вариаций близко ко времени падения Липецкого метеорита $t_0 \sim 01:20$ UT, установленного на основе фоторегистрации^{**}. Максимальный геомагнитный эффект достигается с некоторой характерной для этого процесса задержкой [9], которая в данном случае составляет около 5 мин. Затем величина вариаций магнитного поля возвращается к своим невозмущённым значениям. Амплитуда наведённых



Рис. 1. Расположение пунктов магнитной регистрации (звёздочками обозначены места падения Липецкого (А) и Челябинского (В) метеоритов).

Система координат: ось X направлена на географический север, Y— на восток, Z— вертикально вниз.

^{**} Синхронность регистрации сигнала на разнесённых в пространстве пунктах наблюдений является дополнительным подтверждением.



Рис. 2. Вариации компонент индукции геомагнитного поля в период падения Липецкого метеорита (регистрация в обсерватории MHV). Фоном помечен период наведённых возмущений магнитного поля.



Рис. 3. Вариации горизонтальных компонент магнитной индукции в период падения Липецкого метеорита (данные магнитных обсерваторий сети ИНТЕРМАГ-НЕТ: BEL, BOX и KIV). Фоном помечен период наведённых возмущений магнитного поля.

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК том 485 № 3 2019

вариаций компонент B_x , B_y и B_z по записям в MHV составляет соответственно ~4,5; ~3,5 и ~3 нТл.

Из данных рис. 4 следует, что в период падения Челябинского метеорита ($t_0 \sim 03:20$ UT [2, 5, 6]) наблюдаются выделяющиеся на фоне обычных повышенные вариации геомагнитного поля, причём на значительных расстояниях *R* от места падения космического тела (табл. 3). При этом амплитуда наведённых изменений модуля горизонтальной компоненты $B_h = \sqrt{B_x^2 + B_y^2}$ вектора магнитной индукции B_h^* (табл. 3) колеблется в интервале от ~1 до ~4,9 нТл при неопределённости значений не хуже 20%. При этом обнаруживается тенденция к уменьшению величины B_h^* с расстоянием *R*. Согласно оценкам зависимость $B_h^*(R)$ имеет вид

$$B_h^* \sim 17, 3R^{-0,3}$$
 нТл,

где *R* измеряется в км.

Результаты регистрации свидетельствуют о том, что длительность T наведённых геомагнитных вариаций изменяется в достаточно узком интервале от ~11 до ~19 мин (табл. 3), что значительно превышает время свечения болидов (секунды — десятки секунд). Это скорее всего обусловлено последействием наиболее активной стадии падения рассматриваемых метеоритов, которая завершается формированием разогретого облака следа, состоящего из мелких фрагментов метеорита и паров, либо релаксационными процессами в возбуждённой ионосфере и магнитосфере. Длительность наведённых геомагнитных возмущений в целом имеет тенденцию к увеличению с расстоянием R до мест падения космических тел. Согласно оценкам зависимость T(R) имеет вид

$$T \approx 8,8 R^{0,07}$$
 мин,

где *R* измеряется в км.

Несмотря на различающиеся углы траектории метеоритов в атмосфере (менее 20° к горизонту для Челябинского и примерно 70° для Липецкого метеоритов), следует отметить схожий характер вариаций геофизических полей для этих двух событий.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что падение метеоритов в атмосфере Земли сопровождается нелокальным геомагнитным эффектом, который проявляется на значительных расстояниях от места падения космических тел. Установленные амплитуды и характерные времена наведённых геомагнитных вариаций могут представлять интерес при разработке моделей геофизических процессов, сопровождающих падение космических тел на Землю.



Рис. 4. Вариации модуля индукции геомагнитного поля в период падения Челябинского метеорита (данные обсерваторий ИНТЕРМАГНЕТ). Фоном помечен период наведённых возмущений магнитного поля.

Источник финансирования. Исследования выполнены по Программе фундаментальных исследований президиума РАН № 19 "Фундаментальные проблемы геолого-геофизического изучения литосферных процессов".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Adushkin V.V., Nimchinov I.V. Consequences of Impacts of Cosmic Bodies on the Surface of the Earth. In: Hazards due to Comets and Asteroids. Tucson; L.: Univ. Arizona Press, 1994. P. 721–778.
- Бернгардт О.И., Добрынина А.А., Жеребцов Г.А., Михалев А.В., Перевалова Н.П., Ратовский К.Г., Рахматулин Р.А., Саньков В.А., Сорокин А.Г. Геофизические явления, сопровождавшие падение Челябинского метеороида // ДАН. 2013. Т. 452. № 2. С. 205–207.
- Toon O.B., Zahnle K., Morrison D., Turco R.P., Cevey C. Environmental Perturbations Caused by the Impacts of Asteroids and Comets // Rev. Geophys. 1997. V. 35. P. 41–78.
- Ковалева И.Х., Ковалев А.Т., Попова О.П., Рыбнов Ю.С., Поклад Ю.В., Егоров Д.В. Электромагнитные эффекты, генерируемые в ионосфере Земли при падении метеороида. В сб.: Динамические процессы в геосферах. М.: Геос, 2014. В. 5. С. 26–47.
- 5. Емельяненко В.В., Попова О.П., Чугай Н.И. и др. Астрономические и физические эффекты Челя-

бинского события 15 февраля 2013 г. // Астрон. вестн. 2013. Т. 47. № 3/4. С. 1–16.

- Popova O.P. and 59 co-authors. Chelyabinsk Airburst, Damage Assessment, Meteorite Recovery, and Characterization // Science. 2013. V. 342. № 6162. P. 1069–1073.
- https://www.nasa.gov/subject/3156/meteors-meteorites/
- Астероидно-кометная опасность: вчера, сегодня, завтра / Под ред. Б.М. Шустова, Л.В. Рыхловой. М.: Физматгиз, 2010. 384 с.
- Лосева Т.В., Кузьмичева М.Ю. Оценка геомагнитного эффекта при Тунгусском событии 1908 года. В сб.: Физика межгеосферных взаимодействий. М.: Геос, 2010. С. 261–269.
- Broshten V.A. A Magnetohydrodynamic Mechanism for Generating Radio Waves by Bright Fireballs // Sol. Sys. Res. 1983. V. 17. P. 70–74.
- Broshten V.A. Electrical and Electromagnetic Phenomena Associated with the Meteor Flight // Sol. Sys. Res. 1991. V. 25. P. 93–104.
- Price C., Blum M. ELF/VLF Radiation Produced by the 1999 Leonid Meteors // Earth, Moon, Planets. 2000. V. 82/83. P. 545–554.
- Адушкин В.В., Овчинников В.М., Санина И.А., Ризниченко О.Ю. "Михнево": от сейсмостанции № 1 до современной геофизической обсерватории // Физика Земли. 2016. № 1. С. 108–119.
- Гвишиани А.Д., Лукьянова Р.Ю. Геоинформатика и наблюдения магнитного поля Земли: российский сегмент // Физика Земли. 2015. № 2. С. 3–20.

GEOMAGNETIC FIELD DISTURBANCES FROM THE FALL OF THE LIPETSK (JUNE 21, 2018) AND CHELYABINSK (FEBRUARY 15, 2013) METEORITES

A. A. Spivak, S. A. Riabova

Institute for Dynamics of Geospheres of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

Presented by Academician of the RAS V.V. Adushkin August 22, 2018

Received August 28, 2018

Based on the Chelyabinsk (February 13, 2013) and Lipetsk (June 21, 2018) events, disturbances in the Earth's geomagnetic field, which were induced by the fall of these meteorites, were studied. Based on the data provided by geomagnetic observatories of the INTERMAGNET network and the mid-latitude Mikhnevo geophysical observatory (IDG RAS), it was established that the fall of meteorites through the Earth's atmosphere, in general, induces geomagnetic disturbances of up to 5 nT at distances up to 2700 km from the impact point of a cosmic body; the maximum effect is reached with a delay time ranging from ~5 to ~10 min, and the duration of the period of the induced geomagnetic field disturbances varies from ~5 to ~20 min. The estimation dependencies of the amplitude and duration of induced geomagnetic disturbances from a distance from the meteorite impact points are proposed.

Keywords: geomagnetic field, meteorite, atmosphere, variation.

БИОХИМИЯ, БИОФИЗИКА, МОЛЕКУЛЯРНАЯ БИОЛОГИЯ

УДК 577.112.6:615.214.31

ДИПЕПТИДНЫЙ МИМЕТИК 4-й ПЕТЛИ МОЗГОВОГО НЕЙРОТРОФИЧЕСКОГО ФАКТОРА ОБЛАДАЕТ АНАЛЬГЕТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ

Член-корреспондент РАН Т. А. Гудашева^{*}, М. А. Константинопольский, А. В. Тарасюк, Л. Г. Колик, академик РАН С. Б. Середенин

Поступило 28.11.2018 г.

Ранее мы синтезировали димерный дипептидный миметик 4-й петли мозгового нейротрофического фактора (BDNF) — ГСБ-106, который аналогично BDNF активировал TrkB, PI3K/AKT, MAPK/ERK и при системном введении обладал нейропротекторной, антидепрессивной, антидиабетической активностью, стимулировал нейрогенез и синаптогенез. В настоящей работе мы обнаружили, что ГСБ-106 обладает и характерной для BDNF анальгетической активностью, которую выявили у крыс в тестах горячей пластины и одергивания хвоста через 0,5–48 ч после внутрибрюшинного введения препарата в дозах 0,1 и 1 мг/кг.

Ключевые слова: мозговой нейротрофический фактор (BDNF), дипептидный миметик, ГСБ-106, анальгетическая активность.

DOI: https://doi.org/10.31857/S0869-56524853366-369

Мозговой нейротрофический фактор (BDNF) семейства нейротрофинов регулирует развитие и поддержание физиологических функций центральной и периферической нервной системы [1]. Связывание с трансмембранным тирозинкиназным рецептором TrkB и активация пострецепторных сигнальных путей PI3K/AKT и MAPK/ERK сопряжены с проявлением многих биологических эффектов, включая нейропротекторное, антидепрессивное, антидиабетическое и анальгетическое действия [2]. Поэтому BDNF рассматривается фармакологически перспективным соединением для лечения ряда неврологических, психиатрических, эндокринных и других заболеваний. Попытки использования полноразмерного BDNF в качестве заместительной терапии не увенчались успехом [3]. Ограничениями явились короткий период полужизни, неудовлетворительные фармакокинетические свойства. Поэтому актуальной стала проблема создания биологически стабильных низкомолекулярных миметиков BDNF.

Зрелый BDNF представляет собой белок 27 кДа, состоящий из двух идентичных полипептидных цепей, каждая из которых содержит 7 бета-листов, связанных четырьмя шпилькообразными петлями, три из которых (петли 1, 2 и 4) экспонированы наружу и могут играть важную роль во взаимодействии с рецептором [4]. В НИИ фармакологии им. В.В. Закусова сконструированы и синтезированы димерные дипептидные миметики BDNF на основе бета-изгибов его 1-й ($-D^{30}-M^{31}-S^{32}-G^{33}$). 2-й (-V⁴⁴-S⁴⁵-K⁴⁶-G⁴⁷) и 4-й (-D⁹³-S⁹⁴-K⁹⁵-K⁹⁶) петель соответственно, гептаметилендиамид бис(N-моносукцинил-*L*-метионил-*L*-серина) (рабочее название ГСБ-214), гексаметилендиамид бис(N-гексаноил-L-серил-L-лизина) (ГТС-201) и гексаметилендиамид бис(N-моносукцинил-L-серил-L-лизина) (ГСБ-106) [5, 6]. В этих соединениях сохранён центральный дипептидный фрагмент бета-изгиба как наиболее доступная для рецептора часть бета-изгиба. Предшествующий остаток заменён на его биоизостер. Димерная структура BDNF воспроизведена в миметиках с помощью гекса- или гептаметилендиаминового спейсеров (рис. 1). Все полученные миметики активировали рецептор TrkB, но только ГСБ-106, миметик наиболее экспонированной наружу 4-й петли, активировал основные сигнальные пути BDNF — АКТ и ERK [6, 7]. Последнее дало основание для проверки гипотезы о возможности воспроизводства соединением ГСБ-106 биологических эффектов BDNF. Действительно в экспериментах in vitro и in vivo ГСБ-106 обладал нейропротекторным [7], антидепрессивным действием [8, 9], стимулировал синаптогенез и нейрогенез [10, 11] и обладал антидиабетической активность [12].

Целью настоящей работы явилось выявление у ГСБ-106 анальгетической активности, характерной для полноразмерного BDNF [13, 14].

Научно-исследовательский институт фармакологии им. В.В. Закусова, Москва

^{*}E-mail: tata-sosnovka@mail.ru; gudasheva@academpharm.ru



Рис. 1. Структуры BDNF и его димерных дипептидных миметиков.

Анальгетическую активность ГСБ-106 изучали с помощью тестов "отдёргивание хвоста" и "горячая пластина" у беспородных крыс-самцов (200-220 г, питомник "Столбовая"), используя анальгезиметры фирмы "Ugo Basile" (Италия) для анализа острой соматической боли при термической стимуляции. Тест "горячая пластина" разработан специально для оценки болевой реакции, ориентируясь на поведенческие компоненты (лизание лапы и прыжки), которые считаются супраспинально интегрированными ответами. Латентный период реакции в тесте "отдёргивание хвоста" определяется спино-бульбоспинальным рефлексом, генерируемым мотонейронами при раздражении соматических и висцеральных афферентных путей [15]. Регистрировали латентный период переносимости животными теплового воздействия при температуре 54 ± 0.1 °C в тесте "отдёргивания хвоста" и 36 усл. ед. инфракрасного нагревателя в тесте "горячая пластина". Растворы исследуемого вещества в стерильной дистиллированной воде готовили ex tempore. Анальгетическую активность ГСБ-106 оценивали при однократном внутрибрюшинном введении в дозах 0,1 и 1,0 мг/кг, выбранных на основании эффективных доз для антидепрессивной активности. Регистрировали фармакологическое действие ГСБ-106 через 0,5; 1; 24; 48 и 72 ч после введения пептида. Результаты представляли в процентах от контроля. В каждой группе использовали не менее 10 животных. Для статистического анализа применяли описательную статистику для средних значений с вычислением стандартной ошибки и непараметрический критерий *U* Вилкоксона—Манна—Уитни.

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК том 485 № 3 2019

В тесте "отдёргивание хвоста" ГСБ-106 в дозе 0,1 мг/кг статистически значимо увеличивал болевой порог через 0,5; 1 и 24 ч. Этот эффект через 48 ч мы не зарегистрировали. Максимум эффекта наблюдали через 24 ч после введения пептида, и его величина составила 144% (*p* < 0,001) от показателей контрольной группы. При дозе 1,0 мг/кг увеличение болевого порога мы наблюдали только через 0,5 ч после введения ГСБ-106 (рис. 2).

В тесте "горячая пластина" увеличение латентного периода реакции под действием ГСБ-106 мы выявили только при использовании максимальной дозы 1,0 мг/кг, однако в более широком временном



Рис. 2. Влияние ГСБ-106 на болевой порог в тесте "отдёргивание хвоста" у беспородных крыс. Здесь и на рис. 3 данные представлены в процентах от контроля. Дозы ГСБ-106 в мг/кг указаны вверху справа. *p < 0.05; ***p < 0.001 по сравнению с контролем.



Рис. 3. Влияние ГСБ-106 на болевой порог в тесте "горячая пластина" у беспородных крыс. *p < 0.05; **p < 0.01 по сравнению с контролем.

диапазоне 0,5—48 ч, при этом наибольшая активность 149% (p < 0,001) по сравнению с контрольной группой была через 1 ч после введения. Через 72 ч анальгетический эффект ГСБ-106 не сохранился (рис. 3).

Согласно данным литературы [14] BDNF в условиях перфузии среднего мозга в дозе 12 мкг/сут обладал анальгетической активностью у крыс в тесте "отдёргивание хвоста" начиная с 4 ч после введения в течение 11 сут с максимальным эффектом через 24 ч (134% от контроля), что коррелирует с полученными в нашей работе результатами.

Быстрый ответ через 0,5 и 1 ч после введения ГСБ-106 может быть связан с выбросом анальгетических нейропептидов из депо под действием BDNF, тогда как через 24 ч и более включаются механизмы синтеза и процессинга нейропептидов. В работе [14] было показано, что под действием BDNF при внутримозговом введении изменяется уровень таких болевых модуляторов, как бета-эндорфин, мет-энкефалин, субстанция P и нейропептид Y.

Таким образом, ГСБ-106, низкомолекулярный миметик 4-й петли BDNF, активирующий сигнальные пути AKT и ERK, обладает подобно полноразмерному белку длительным анальгетическим действием, что позволяет рассматривать дипептид ГСБ-106 как базовую структуру для создания новой группы анальгетических лекарственных средств. Источник финансирования. Исследование выполнено в рамках государственного задания на 2019– 2021 гг. "Изыскание фармакологических способов избирательной активации путей трансдукции сигнала тирозинкиназных нейротрофиновых рецепторов как основы для создания лекарственных средств, свободных от побочных эффектов нативных нейротрофинов" (тема № 0521–2019–0003).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kaplan D.R., Miller F.D. // Curr. Opin. Neurobiol. 2000. V. 10. P. 381–391.
- Autry A.E., Monteggia L.M. // Pharmacol. Rev. 2012.
 V. 64. № 2. P. 238–258.
- Thoenen H., Sendtner M. // Nat. Neurosci. 2002. V. 5. P. 1046–1050.
- 4. *Robinson R.C., Radziejewski C., Stuart D.I., Jones E.Y. //* Biochemistry. 1995. V. 34. № 13. P. 4139–4146.
- 5. Гудашева Т.А., Тарасюк А.В., Помогайбо С.В., Логвинов И.О., Поварнина П.Ю., Антипова Т.А., Середенин С.Б. // Биоорг. химии. 2012. Т. 38. № 3. С. 280–290.
- Гудашева Т.А., Тарасюк А.В., Сазонова Н.М., Поварнина П.Ю., Антипова Т.А., Середенин С.Б. // ДАН. 2017. Т. 476. № 1. С. 108–112.
- 7. Gudasheva T.A., Povarnina P.Yu., Logvinov I.O., Antipova T.A., Seredenin S.B. // Drug Des. Develop. Ther. 2016. № 10. P. 3545–3553.
- Середенин С.Б., Воронина Т.А., Гудашева Т.А., Гарибова Т.Л., Молодавкин Г.М., Литвинова С.А., Елизарова О.А., Посева В.И. // Acta Natur. 2013. Т. 5. № 4. С. 116–120.
- 9. Таллерова А.В., Поварнина П.Ю., Блынская Е.В., Буева В.В., Гудашева Т.А., Середенин С.Б. // Хим.фарм. журн. 2018. Т. 52. № 5. С. 15–17.
- 10. Гудашева Т.А., Поварнина П.Ю., Середенин С.Б. // БЭБиМ. 2016. Т. 162, № 9. С. 448-451.
- Gudasheva T.A., Povarnina P.Yu., Antipova T.A., Seredenin S.B. // Doklady Biochemistry and Biophysics. 2018. V. 481. P. 225–227.
- 12. Островская Р.У., Ягубова С.С., Гудашева Т.А., Середенин С.Б. // БЭБиМ. 2017. Т. 164. № 12. С. 701–705.
- Siuciak J.A., Altar C.A., Wiegand S.J., Lindsay R.M. // Brain Res. 1994. V. 633. № 1/2. P. 326–330.
- Siuciak J.A., Wong V., Pearsall. D., Wiegand S.J., Lindsay R.M. // Eur. J. Neurosci. 1995. V. 7. № 4. P. 663– 670.
- Le Bars D., Gozariu M., Cadden S.W. // Pharmacol. Rev. 2001. V. 53. № 4. P. 597–652.

DIPEPTIDE MIMETIC OF THE BDNF LOOP 4 POSSESSES ANALGETIC ACTIVITY

Corresponding Member of the RAS T. A. Gudasheva, M. A. Konstantinopolsky, A. V. Tarasiuk, L. G. Kolik, Academician of the RAS S. B. Seredenin

Zakusov State Foundation Institute of Pharmacology of the Russian Academy of Medical Sciences, Moscow, Russian Federation

Received November 28, 2018

Previously, we synthesized a dimeric dipeptide mimetic of the brain-derived neurotrophic factor (BDNF) loop 4, GSB-106, which, similarly to BDNF, activated TrkB, PI3K/AKT, and MAPK/ERK. When administered systemically, it exhibited neuroprotective, antidepressant, and antidiabetic activities and stimulated neurogenesis and synaptogenesis. In this study, we established that GSB-106 also exhibits the analgesic activity, typical for BDNF, which was revealed in rats in hot plate and tail flick tests 0.5–48 h after intraperitoneal injection at doses of 0.1 and 1 mg/kg.

Keywords: BDNF, dipeptide mimetic, GSB-106, analgetic activity.

БИОХИМИЯ, БИОФИЗИКА, МОЛЕКУЛЯРНАЯ БИОЛОГИЯ

УДК 57.083.3

ПОЛУЧЕНИЕ И ХАРАКТЕРИСТИКА ЧЕЛОВЕЧЕСКОГО МОНОКЛОНАЛЬНОГО АНТИТЕЛА RabD4, СПЕЦИФИЧНОГО К ГЛИКОПРОТЕИНУ ВИРУСА БЕШЕНСТВА

Е. Н. Ильина^{1,*}, Е. В. Солопова², Т. К. Алиев¹, М. В. Ларина³, Д. С. Балабашин³, Н. Е. Варламов², Д. А. Долгих^{1,3}, П. Г. Свешников², академик РАН М. П. Кирпичников^{1,3}

Поступило 11.12.2018 г.

При помощи стимуляции in vitro человеческих В-лимфоцитов, выделенных из периферической крови вакцинированного донора, получили новое нейтрализующее человеческое антитело RabD4 против гликопротеина вируса бешенства. Антитело обладало высокой антигенсвязывающей способностью и вируснейтрализующей активностью в отношении вируса бешенства, установленной с помощью флуоресцентного вируснейтрализующего теста.

Ключевые слова: вирус бешенства, моноклональные антитела, гликопротеин, FAVN, постэкспозиционная профилактика.

DOI: https://doi.org/10.31857/S0869-56524853370-373

Единственным способом предотвращения развития бешенства у людей и уменьшения летальности заболевания, составляющей 100%, на сегодняшний день является пре- и постэкспозиционная профилактика [1]. Она осуществляется с помощью лошадиных поликлональных (ERIG, Equine Rabies Immunoglobulin) или человеческих (HRIG, Human Rabies Immunoglobulin) сывороток, а также с помощью вакцинации. Метод в целом эффективен, но такие недостатки поликлональных антирабических иммуноглобулинов, как вариабельность препарата от партии к партии, иммуногенность (при использовании ERIG), опасность передачи инфекционных заболеваний, дороговизна и ограниченная распространённость, приводят к необходимости разработки новых, более доступных и безопасных препаратов, которыми могут стать гуманизированные или полностью человеческие моноклональные антитела (мАТ), специфически связывающиеся с гликопротеином вируса бешенства (RABVG) и нейтрализующие тем самым сам вирус.

Целью настоящего исследования явилось получение человеческого нейтрализующего мАТ против

им. М.В. Ломоносова

RABVG, изучение его иммунохимических свойств и вируснейтрализующей активности с помощью флуоресцентного вируснейтрализующего теста (FAVN).

На первом этапе были выполнены работы по получению гетерогибридом на основе человеческих В-лимфоцитов, продуцирующих антитела к RABVG. Для этого из периферической крови донора, иммунизированного вакциной Рабипур[®] ("Chiron Behring Vaccines Private, Ltd.", Индия), мы выделили с использованием наборов RosetteSep[™] ("StemCell Technologies, Inc.", США) следующие клеточные субпопуляции: моноциты, В- и Т-лимфоциты CD4⁺, согласно инструкции производителя.

Из 1,1 млн моноцитов в результате инкубации в среде Dendritic Cell Medium (DC) ("CellGenix GmbH", Германия) с добавлением 500 ед./мл интерлейкина 4 (ИЛ-4) и 800 ед./мл гранулоцитарно-макрофагального колониестимулирующего фактора мы сначала получили незрелые дендритные клетки. Далее после инкубации с рекомбинантным RABVG ("MyBioSource", США) в концентрации 5 мкг/мл зрелые дендритные клетки, нагруженные RABVG.

Выделенные на предыдущем этапе В-лимфоциты сначала выращивали в течение 8 ч при 37 °C в атмосфере, содержащей 5% CO₂, вместе с антигеном RABVG (5 мкг/мл). Затем В-клетки стимулировали in vitro в присутствии полученных ранее Т-лимфоцитов CD4⁺, зрелых дендритных клеток и цитокинов: ИЛ-2 (20 ед./мл), ИЛ-4 (500 ед./мл), ИЛ-6

¹ Московский государственный университет

² Всероссийский научный центр

молекулярной диагностики и лечения, Москва

³ Институт биоорганической химии

им. М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова

Российской Академии наук, Москва

^{*}E-mail: Ekaterina.iljina.7@yandex.ru

(1800 ед./мл), ИЛ-10 (2 ед./мл). Через 5 сут культивирования к клеткам добавляли митоген лаконоса Phytolacca americana ("Sigma-Aldrich", CIIIA, 4 мкг/мл). Ещё через 3 сут клетки осаждали центрифугированием при 1000 g в течение 10 мин. Супернатанты тестировали методом иммуноферментного анализа (ИФА) с рекомбинантным RABVG для выявления антител, специфически взаимодействующих с антигенными детерминантами. Соответствующие В-лимфоциты использовали для слияния с гетерогибридомой человек-мышь с целью получения гетерогибридом, продуцирующих мАТ против RABVG. Соматическую гибридизацию иммунных В-лимфоцитов человека с клетками миеломы осуществляли по стандартной методике [2] с использованием ПЭГ 4000 и селекции клонов на среде ГАТ.

Для отбора гибридомных клонов, продуцирующих человеческие антитела против RABVG, использовали сэндвич-метод ИФА по схеме анти-IgG1 антитело (Всероссийский научный центр молекулярной диагностики и лечения, ВНЦМДЛ)–супернатант–Рабипур–мАТ 1C5-HRP [3]. Далее клетки клонировали методом предельных разведений, в результате чего был отобран стабильный клон RabD4.

Для дальнейшей характеристики мАТ RabD4 получили в рекомбинантном виде. Для этого из клеток гетерогибридомы RabD4 выделили суммарную PHK и получили кДНК, на матрице которой с помощью генспецифических праймеров амплифицировали нуклеотидные последовательности, кодирующие вариабельные домены лёгкой и тяжёлой цепей мАТ RabD4.

Целевое рекомбинантное человеческое мАТ RabD4 получили в результате транзиентной экспрессии в клетках китайского хомячка (CHO) с использованием плазмид на основе вектора pcDNA 3.4, кодирующих лёгкую и тяжёлую цепи мАТ RabD4. Целевой белок был очищен с помощью аффинной хроматографии на протеин А-сефарозе (рис. 1 и 2).

Функциональную активность мАТ RabD4 подтвердили с помощью непрямого ИФА с использованием в качестве антигена нативного RABVG, который сорбировали на планшет в концентрации 10 мкг/мл, и антивидовых поликлональных антител (ВНЦМДЛ) против человеческого иммуноглобулина, конъюгированных с пероксидазой хрена (рис. 3). В качестве положительных контролей использовали два известных мАТ к RABVG с подтверждённой нейтрализующей активностью — CR57 и CR4098, разработанные компанией "Crucell" (Нидерланды) и взаимодействующие с антигенными сайтами RABVG I и III соответственно [4]. Ранее [3]



Рис. 1. Электрофореграмма человеческого мАТ RabD4 в 10% SDS-ПААГ в восстанавливающих (1) и невосстанавливающих (2) условиях. Здесь и на рис. 4 М маркёры молекулярной массы, кДа.



Рис. 2. Аналитическая гель-фильтрационная хроматография мАТ RabD4 на колонке Superdex 200-10/300-GL, очищенного на протеин А-сефарозе.

эти контрольные антитела были экспрессированы нами в клетках СНО. Из полученных в настоящей работе данных следует, что мАТ RabD4 обладает высоким сродством к RABVG.

Способность мАТ RabD4 взаимодействовать с RABVG исследовали также методом иммуноблоттинга. Белки, разделённые в 12%-м SDS-ПААГ [5], переносили на нитроцеллюлозную мембрану с диаметром пор 0,45 мкм ("ADVANTEC", Дания). Антитело в концентрации 10 мкг/мл инкубировали с RABVG в течение 1 ч. Для детекции связывания антител с антигеном использовали пероксидазный конъюгат антивидовых поликлональных антител против IgG человека (рис. 4).



Рис. 3. Непрямой ИФА связывания с нативным RABVG человеческого мАТ RabD4 (1), мАТ CR57 (2), мАТ CR4098 (3). На графике приведены средние значения и стандартные отклонения оптической плотности, измеренной при 450 нм, n = 3.



Рис. 4. Вестерн-блот-анализ связывания человеческого мАТ RabD4 с нативным RABVG. 1 — RABVG, 2 — мАТ RabD4, 3 — отрицательный контроль.

Вируснейтрализующую активность рекомбинантного мАТ RabD4 исследовали в тесте FAVN с использованием культурального штамма вируса бешенства CVS-11 при сравнении с двумя международными стандартами BO3 антирабического иммуноглобулина — Second International Standard for Rabies Immunoglobulin, Copenhagen, Denmark (30 ME/мл) и European Pharmacopoeia Reference Standard Human rabies immunoglobulin BPR, Strasburg (91 ME/мл) — и рассчитывали в ME/мг. Результаты теста FAVN показали, что мАТ RabD4 обладает ви-

Таблица 1. Значения антирабической активности образцов антител

Образец	Антирабическая активность, МЕ/мг
мAT RabD4	829,8
мAT CR57	246,8
мAT CR4098	788,1

руснейтрализующей активностью, сопоставимой с контрольными антителам (табл. 1).

Таким образом, стимуляция in vitro человеческих периферических В-лимфоцитов с последующей иммортализацей отобранных клонов путём создания гетерогибридом позволила выделить высокоспецифичное мАТ RabD4 против RABVG. Человеческая природа RabD4, обусловливающая низкую иммуногенность при введении людям, является важным фактором при создании на его основе препарата для профилактики бешенства у людей. В результате экспрессии рекомбинантного мАТ RabD4 в клетках CHO мы получили функционально активное полноразмерное антитело, обладающее вируснейтрализующей активностью, сопоставимой с активностью референсных антител CR57 и CR4098.

Благодарности. Авторы благодарят Т.В. Гребенникову (ФГБУ "Национальный исследовательский центр эпидемиологии и микробиологии им. Н.Ф. Гамалеи" МЗ РФ, Москва) за проведение теста FAVN.

Источник финансирования. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (уникальный идентификатор проекта RFMEFI60716X0154).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Fisher C.R., Streicker D.G., Schnell M.J.* // Nature Rev. Microbiol. 2018. V. 16. P. 241–255.
- Kohler G., Milstein C. // Nature. 1975. V. 256. P. 495– 497.
- Ilina E.N., Solopova O.N., Balabashin D.S., Larina M.V., Aliev T.K., Grebennikova T.V., Losich M.A., Zaykova O.N., Sveshnikov P.G., Dolgikh D.A., Kirpichnikov M.P. // Russ. J. Bioorg. Chem. 2019. V. 45. P. 1–11.
- de Kruif J., Bakker A. B., Marissen W. E., Kramer R.A., Throsby M., Rupprecht C. E., Goudsmit J. // Annu. Rev. Med. 2007. V. 58. P. 359–368.
- 5. Laemmli U.K. // Nature. 1970. V. 227. P. 680-685.

THE GENERATION OF THE HUMAN MAB RabD4 SPECIFIC TO THE RABIES VIRUS GLYCOPROTEIN AND CHARACTERIZATION THEREOF

E. N. Ilina¹, E. V. Solopova², T. K. Aliev¹, M. V. Larina³,
D. S. Balabashin³, N. E. Varlamov², D. A. Dolgikh^{1,3},
P. G. Sveshnikov², Academician of the RAS M. P. Kirpichnikov^{1,3}

 ¹ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation
 ² All-Russian Scientific Center for Molecular Diagnostics and Treatment, Moscow, Russian Federation
 ³ Shemyakin & Ovchinnikov Institute of Bioorganic Chemistry of the Russian Academy of Science, Moscow, Russian Federation

Received December 11, 2018

We generated a novel human neutralizing human mAb RabD4 against rabies virus glycoprotein using in vitro stimulation human peripheral B cells produced from immunized donor. It was revealed that the human mAb RabD4 demonstrated high antigen-binding activity and virus-neutralizing activity in the FAVN test with the CVS-11 rabies virus.

Keywords: rabies virus, monoclonal antibodies, glycoprotein, FAVN, post-exposure prophylaxis.

БИОХИМИЯ, БИОФИЗИКА, МОЛЕКУЛЯРНАЯ БИОЛОГИЯ

УДК 581.192.2

ОБНАРУЖЕНИЕ ТАКСУЮННАНИНА С В СУСПЕНЗИОННОЙ КУЛЬТУРЕ КЛЕТОК ТИСА КАНАДСКОГО (*Taxus canadensis*)

Д. В. Кочкин^{1,2,*}, Е. Б. Глоба², Е. В. Демидова², В. В. Гайсинский²,

член-корреспондент РАН Вл. В. Кузнецов², А. М. Носов^{1,2}

Поступило 28.11.2018 г.

Из биомассы суспензионной культуры клеток тиса канадского (*Taxus canadensis*) впервые выделили таксоид таксуюннанин С (группа 14-гидроксилированных таксоидов). Согласно доступным источникам, это первое сообщение о присутствии у *T. canadensis* неполярных (полиацилированных) форм 14-гидро-ксилированных таксоидов, к которым относится таксуюннанин С.

Ключевые слова: культура клеток высших растений, Taxus canadensis, таксоиды, таксуюннанин С.

DOI: https://doi.org/10.31857/S0869-56524853374-376

Дитерпеноиды таксанового ряда (таксоиды) характерны только для представителей рода *Taxus* L. (Taxaceae). В настоящее время из разных видов тиса выделено более 300 индивидуальных таксоидов [1]. которые могут быть разделены на несколько структурных классов (разные авторы выделяют от 3 до 6) [1, 2]. Наиболее распространены среди видов *Taxus* spp. представители трёх групп таксоидов [1, 2]: 13-гидроксилированные (тип баккатина III — баккатин III, паклитаксел и др.), 14-гидроксилированные (тип тайванксана — таксуюннанин С, юннанксан и др.) и $11(15 \rightarrow 1)$ -*аbeo*-таксоиды. Наиболее важным с прикладной точки зрения является паклитаксел (коммерческий синоним — Таксол[®]) востребованный препарат в лечении ряда онкологических заболеваний [3].

Особенности биологии видов тиса (строгая эндемичность, медленный рост, трудности размножения), а также низкое и нестабильное накопление паклитаксела (0,001–0,03%) в интактных растениях существенно ограничивают промышленное получение этого соединения из природного растительного сырья [4].

Альтернативным источником таксоидов может служить культура клеток растений [5]. Между тем в литературе практически отсутствуют работы по изучению особенностей состава таксоидов в культивируемых in vitro клетках видов *Taxus* spp.

Фундаментальное значение подобных работ определяется тем обстоятельством, что культивируемые in vitro клетки высших растений строго дедифференцированы и не являются в полной мере аналогичными клеткам интактных растений [5]. Многие процессы (в том числе и вторичный метаболизм) протекают в них особым, отличным от интактных растений образом. Довольно часто при культивировании растительных клеток в условиях in vitro отмечается изменение (по сравнению с интактными растениями) качественного и количественного состава вторичных метаболитов [5]. В связи с этим подробное исследование структурного разнообразия дитерпеноидов таксанового ряда в культурах клеток разных видов тиса представляется весьма актуальной задачей.

Настоящая работа посвящена выделению и структурной идентификации основных таксоидов из культуры клеток тиса канадского (*T. canadensis*) — одного из наименее изученных (с химической точки зрения) видов тиса.

В качестве объекта исследования использовали суспензионную культуру клеток *T. canadensis* Marshall, полученную в 2016 г. из каллусной культуры клеток, которая, в свою очередь, была получена из хвои интактного растения в 2008 г. [6]. Условия получения и выращивания культуры клеток описаны ранее [6]. Препаративное выделение дитерпеноидов осуществляли из 11 г сырой биомассы суспензионной культуры клеток *T. canadensis*, выращенной в колбах (14 сут выращивания). Разделение таксоидов проводили с помощью полупрепаративной тонкослойной хроматографии (TCX) [7].

Спектры ¹Н- и ¹³С-ЯМР выделенного соединения в хлороформе-*d* регистрировали на приборе Bruker

¹ Московский государственный университет

им. М.В. Ломоносова

² Институт физиологии растений им. К.А. Тимирязева

Российской Академии наук, Москва

^{*}E-mail: dmitry-kochkin@mail.ru

AV HD 500 ("Bruker Corp.", США), внутренний стандарт — тетраметилсилан. Сигналы в спектрах ¹Ни ¹³С-ЯМР регистрировали с помощью двумерных экспериментов ЯМР (¹H-¹H COSY, ¹H-¹H TOCSY, ¹H-¹³C HSQC и HMBC) [8]. Масс-спектры высокого разрешения с ионизацией электрораспылением получили с помощью Bruker micrOTOF focus II ("Bruker Corp.") [9].

С помощью полупрепаративной TCX из биомассы суспензионной культуры клеток *T. canadensis* выделили в индивидуальном виде один таксоид с выходом 0,004% от сырой массы клеток.

На основании расшифровки ¹Н- и ¹³С-ЯМР спектров выделенного соединения (табл. 1, рис. 1) установили, что оно имеет структуру 2α , 5α , 10β , 14β -тетрацетокси-4(20),11-таксадиена и соответствует таксуюннанину С [7]. Описанная структура также согласуется с результатами масс-спектрометрии высокого разрешения: формулу $C_{28}H_{40}O_8$ подтвердили наличием в спектре положительных ионов этого соединения и сигналов ионов-аддуктов с m/z 522,3055 [M + NH₄]⁺ (расчётное значение m/z

Таблица 1. Данные спектра 13 С-ЯМР (в CDCl₃) таксоида, выделенного из суспензионной культуры клеток *T. cana- densis*

Положение	S N T	Положение	S N T
в молекуле	о _с , м.д.	в молекуле	о _с , м.д.
1	59,3	2–CH ₃ CO	
2	71,0	<u>C</u> O	170,3
3	42,7	$\underline{C}H_3$	22,2
4	142,4	5–CH ₃ CO	
5	78,5	<u>C</u> O	170,0
6	29,3	$\underline{C}H_3$	22,3
7	33,7	10-CH ₃ CO	
8	39,4	<u>C</u> O	169,9
9	43,2	$\underline{C}H_3$	21,5
10	70,4	14–CH ₃ CO	
11	135,4	<u>C</u> O	170,3
12	134,8	$\underline{C}H_3$	22,2
13	39,6		
14	70,6		
15	37,1		
16	25,0		
17	32,7		
18	20,8		
19	23,3		
20	117,0		

Примечание. 2–, 5–, 10–, 14–CH₃CO — остатки уксусной кислоты, присоединённые к положениям C2, C5, C10 и C14 такса-4(20),11-диена соответственно. Нумерация атомов, как на рис. 1.



Рис. 1. Структура и ключевые 1 H- 1 H COSY (полужирные линии) и 1 H- 13 C HMBC (стрелки) корреляции таксоида, выделенного из культуры клеток *T. canadensis*.

522,3061); 527,2612 [M + Na]⁺ (расчёт 527,2615) и 543,2350 [M + K]⁺ (расчёт 543,2355).

Важно отметить, что в культуре клеток *T. canadensis* таксуюннанин С (группа 14-гидроксилированных таксоидов) обнаружен впервые. Более того, в противоположность другим видам тисов для интактных растений *T. canadensis* согласно данным литературы [1] характерно накопление таксоидов группы тайванксана в виде гликозилированных (точнее, глюкозилированных) производных. Таким образом, настоящая работа является первым сообщением о возможности накопления неполярных (полиацилированных) форм 14-гидроксилированных таксоидов у вида *T. canadensis*.

Ранее [10] мы показали преимущественное образование 14-ОН-таксоидов в культивируемых in vitro клетках разных видов тиса. В настоящей работе установлено, что эта закономерность характерна и для культуры клеток даже такого уникального по составу таксоидов вида тиса, как тис канадский (*T. canaden*sis). В этом случае аналогично клеткам других видов тиса in vitro также образуются нехарактерные для интактных растений T. canadensis неполярные, полиацилированные 14-гидроксилированные таксоиды. Эту закономерность можно рассматривать в качестве специфичной особенности культивируемых in vitro дедифференцированных клеток тиса, поскольку в интактных растениях *Taxus* spp. в основном преобладают 13-гидроксилированные таксоиды [1, 2]. Вероятно, это связано с меньшей токсичностью 14-ОН-таксоидов (по сравнению с 13-ОН-производными) для постоянно пролиферирующих клеток, однако справедливость этого заключения требует дальнейшей проверки.

Источник финансирования. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда 16—14—00126.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Wang Y.-F., Shi Q.-W., Dong M., Kiyota H., Gu Y.-C., Cong B. // Chem. Rev. 2011. V. 111. P. 7652–7709.
- Baloglu E., Kingston D.G.I. // J. Nat. Prod. 1999. V. 62. P. 1448–1472.
- 3. *Ojima I., Geney R., Ungureanu I.M., Li D. //* IUBMB Life. 2002. V. 53. P. 269–274.
- Zhong J.-J. // J. Biosci. Bioeng. 2002. V. 94. P. 591– 599.
- Nosov A., Popova E., Kochkin D. In: Production of Biomass and Bioactive Compounds Using Bioreactor Technology. Netherlands: Springer, 2014. P. 563–623.

- 6. Глоба Е.Б., Демидова Е.В., Туркин В.В., Макарова С.С., Носов А.М. // Биотехнология. 2009. № 3. С. 54–59.
- Zhao C.F., Yu L.J., Li L.Q., Xiang F. // Z. Naturforsch. C. 2007. V. 62. P. 1–10.
- Menhard B., Eisenreich W., Hylands P.J., Bacher A., Zenk M.H. // Phytochemistry. 1998. V. 49. P. 113–125.
- Belyakov P.A., Kadentsev V.I., Chizhov A.O., Kolotyrkina N.G., Shashkov A.S., Ananikov V.P. // Mendeleev Commun. 2010. V. 20. P. 125–131.
- Кочкин Д.В., Глоба Е.Б., Демидова Е.В., Гайсинский В.В., Галишев Б.А., Колотыркина Н.Г., Кузнецов В.В., Носов А.М. // ДАН. 2017. Т. 476. № 6. С. 706–709.

DETECTION OF TAXUYUNNANIN C IN SUSPENSION CELL CULTURE OF *Taxus canadensis* D. V. Kochkin^{1,2}, E. B. Globa², E. V. Demidova², V. V. Gaisinsky²,

D. V. KOCHKIII⁷, E. B. GIODA , E. V. Dellinuova , V. V. Gaisinsky , Corresponding Member of the RAS VI. V. Kuznetsov², A. M. Nosov^{1,2}

 ¹ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation
 ² K.A. Timiryazev Institute of Plant Physiology of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

Received November 28, 2018

This is the first study to isolate the taxoid taxuyunnanin C (group of 14-hydroxylated taxoids) from the biomass of suspension cell culture of the Canadian yew (*Taxus canadensis*). According to available data, this is the first report of the presence of nonpolar (polyacylated) forms of 14-hydroxylated taxoids, including taxuyunnanin C, in *T. canadensis*.

Keywords: plant cell culture, Taxus canadensis, taxoids, taxuyunnanin C.

БИОХИМИЯ, БИОФИЗИКА, МОЛЕКУЛЯРНАЯ БИОЛОГИЯ

УДК 541.451+542.978+577.158.52

ПРИРОДНЫЕ ДИКАРБОНИЛЫ ИНГИБИРУЮТ ПЕРОКСИДАЗНУЮ АКТИВНОСТЬ ПЕРОКСИРЕДОКСИНОВ В. З. Ланкин^{1,*}, М. Г. Шарапов², Р. Г. Гончаров², А. К. Тихазе¹, В. И. Новоселов²

Представлено академиком РАН М.А. Островским 18.09.2018 г.

Поступило 21.09.2018 г.

Установлено, что рекомбинантные пероксиредоксины человека (Prx1, Prx2, Prx4 и Prx6) ингибируют природные дикарбонилы, образующиеся при свободнорадикальном окислении ненасыщенных липидов (малоновый диальдегид) и окислительных превращениях глюкозы (глиоксаль, метилглиоксаль). Обсуждается возможная роль снижения активности пероксиредоксинов при окислительном и карбонильном стрессе в качестве важного фактора, включающего молекулярные механизмы повреждения стенки сосудов при атеросклерозе и сахарном диабете.

Ключевые слова: окислительно/карбонильный стресс, антиоксидантные ферменты, пероксиредоксины, природные дикарбонилы.

DOI: https://doi.org/10.31857/S0869-56524853377-380

Наряду с "классическими" антиоксидантными ферментами (АОФ), такими как супероксиддисмутазы (СОД), глутатионпероксидазы (GSH-Px), глутатион-*S*-трансферазы и каталаза (КАТ), в тканях млекопитающих и человека присутствуют представители другого семейства АОФ — пероксиредоксины (Prx1-6) [1]. Подобно КАТ и Se-содержащим глутатионпероксидазам, серусодержащие пероксиредоксины утилизируют пероксид водорода, причём Prx6, как и GSH-Px4, может восстанавливать органические гидропероксиды, в том числе гидропероксиды полиеновых жирных кислот и гидропероксиацилы ненасыщенных фосфолипидов [2, 3]. В некоторых тканях пероксиредоксинам принадлежит ведущая роль в детоксикации активных форм кислорода (АФК), в частности, наличие высоких уровней этих ферментов в лёгочном эпителии [4], несомненно, играет большую роль в защите организма от токсического действия кислорода. Нами было установлено [5], что для эндотелиоцитов человека характерен высокий уровень экспрессии генов пероксиредоксинов, но не экспрессии генов "классических" АО Φ , что свидетельствует о преимущественном участии пероксиредоксинов в предотвращении повреждающего действия продуктов свободнорадикального окисления в эндотелии. Ранее [6] нами было показано, что природные дикарбонилы,

² Институт биофизики клетки

образующиеся при интенсификации свободнорадикального окисления липидов (окислительный стресс) в процессе деструкции первичных продуктов — липогидропероксидов (малоновый диальдегид, МДА) и в процессе аутоокисления и ферментативного окисления глюкозы (карбонильный стресс) — глиоксаль (Glx) и метилглиоксаль (MGlx) — ингибируют активность СОД и Seсодержащей GSH-Px in vitro и in vivo. Также имеются данные [7], что метаболический предшественник МДА — 4-гидроксиноненаль — может играть важную роль в патогенезе атеросклероза и сахарного диабета. Результаты исследования кинетических параметров Se-содержашей GSH-Рх в присутствии МДА, Glx, MGlx в разных концентрациях позволяют полагать, что снижение активности АОФ при действии природных дикарбонилов сопряжено со структурной модификацией аминокислотных остатков в активном центре фермента [8]. Можно полагать, что установленная нами впервые особенность защитной ферментной системы эндотелиоцитов (преобладание экспрессии пероксиредоксинов над синтезом "классических" АОФ) может "давать сбой" в условиях окислительного/карбонильного стресса при развитии атеросклероза и сахарного диабета. Исходя из вышесказанного представлялось весьма важным исследовать влияние природных дикарбонилов (MДА, Glx, MGlx) в разных концентрациях на пероксидазную активность (субстрат — H₂O₂) рекомбинантных пероксиредоксинов (Prx1, Prx2, Prx4 и Prx6) человека, что и составило предмет настоящего исслелования.

¹ Национальный медицинский исследовательский

центр кардиологии Минздрава РФ, Москва

Российской Академии наук, Пущино Московской обл.

^{*}E-mail: lankin941@mail.ru

Генно-инженерные конструкции, содержащие гены Prx1-6 человека, были получены ранее с помощью стандартных молекулярно-биологических методов [9]. Эти конструкции использовали для трансформации клеток E. coli BL21(DE3) и синтеза пероксиредоксинов. В ходе синтеза в клетках E. coli митохондриальные белки Prx3 и Prx5 образуют водонерастворимые тельца включений, поэтому эти ферменты выделяли в денатурирующих условиях с помощью 8 М раствора мочевины. Тем не менее при ренатурации (ступенчатом диализе растворами с понижающейся концентрацией мочевины) наблюдалась значительная агрегация белков, что не позволило получить достаточное количество белка с воспроизводимой пероксидазной активностью, вследствие чего в дальнейшей работе мы не использовали Prx3 и Prx5. Растворы Glx, MGlx и МДА (МДА получали путём кислотного гидролиза 1,1,3,3-тетраэтоксипропана) в Na-фосфатном буфере, рН 7,4 готовили ех tempore (все реагенты "Sigma-Aldrich", США). Растворы исследуемых пероксиредоксинов (4 мг/мл) инкубировали при 37 °С в течение 1 ч в присутствии дикарбонилов (МДА, Glx, MGlx) в концентрациях 5, 10, 20 мМ соответственно. Далее ферменты связывали с агарозой Ni-NTA и снова проводили их очистку с целью избавления от дикарбонилов перед измерением пероксидазной активности пероксиредоксинов, поскольку дикарбонилы способны восстанавливать гидропероксиды. Пероксидазную активность пероксиредоксинов определяли согласно работе [10] с небольшими модификациями. К 45 мкл раствора исследуемого пероксиредоксина (0,1 мг/мл), очищенного после инкубации с дикарбонилами, добавляли 5 мкл 100 мМ раствора дитиотреитола и выдерживали при комнатной температуре в течение 10 мин для полного восстановления окисленного цистеина в пероксидазном активном центре фермента. Затем в инкубационную смесь вносили 100 мкл субстрата $(200 \text{ мкM H}_2\text{O}_2)$ и инкубировали в течение 5 мин при 37 °С. Реакцию останавливали, добавляя 50 мкл 0,6 M HCl, затем приливали 100 мкл 10 мМ $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 + 50$ мкл 2,5 М KSCN и определяли концентрацию образовавшегося комплексного соединения железа при 492 нм (концентрация непрореагировавшей H₂O₂ пропорциональна интенсивности окраски). Измерения в каждой экспериментальной точке проводили не менее трёх раз.

Результаты исследования по влиянию дикарбонилов на пероксидазную активность пероксиредоксинов представлены на рис. 1. Из рисунка видно, что все исследованные дикарбонилы ингибировали

пероксидазную активность Prx1, Prx2, Prx4 и Prx6. Этот эффект усиливался в ряду Glx > MGlx > MДА и возрастал с увеличением концентрации дикарбонилов. Согласно современной классификации, исследованный нами пероксиредоксин Prx6 относится к подсемейству 1-Суѕ Prx, в N-концевой области которых располагается обеспечивающий катализ "пероксидазный" цистеин C_P (peroxidatic cysteine), а Prx1, Prx2 и Prx4 относятся к подсемейству 2-Суз Prx_s (кроме C_P в C-концевой области содержат "восстанавливающий" остаток цистеина C_R — resolving cysteine) [11, 12]. Очевидно, что тиолы являются наиболее доступными мишенями для действия дикарбонилов. В частности, продуктами реакции цистеина с MGlx являются тиогемиацетали, причём подобная модификация цистеина необратима и должна приводить к быстрой инактивации в первую очередь 2-Суѕ Prx_s [13, 14]. В связи с этим снижение активности пероксиредоксинов при инкубации с дикарбонилами, несомненно, связано с модификацией цистеиновых остатков в молекулах ферментов. "Восстанавливающий" С_в-цистеин локализован на поверхности молекулы фермента, что делает его более доступным для модификации дикарбонилами [11, 12]. В соответствии с этим 2-Суз Prx_s (Prx1, Prx2, Prx4) не только обладают большей исходной каталитической активностью, но и более чувствительны к действию дикарбонилов, чем Prx6, относящийся к подсемейству 1-Суѕ Prx_s (рис. 1). Так, при минимальной концентрации дикарбонилов (5 мМ) их ингибирующий эффект возрастал в ряду Glx > MGlx > MДА: 20, 28 и 39% соответственно для Prx1; 17, 25 и 32,5% соответственно для Prx2 и 19,5; 24 и 34% соответственно для Prx4 (рис. 1). Следует отметить, что Prx4 может быть непосредственно вовлечён в защиту эндотелиальных клеток от действия АФК и функционирует в эндотелиоцитах как мембранно-ассоциированная пероксидаза [15]. Ингибирование активности Prx6 при той же концентрации дикарбонилов в среде инкубации было менее выражено и в ряду Glx > MGlx > MДА и составило всего 0; 4 и 10,5% соответственно (рис. 1). Следует отметить, что величины исходной пероксидазной активности Prx4 (2-Cys Prx) и Prx6 (1-Cys Prx) были сопоставимы (рис. 1). Таким образом, все исследуемые дикарбонилы существенно подавляли пероксидазную активность 2-Cys Prx_s (Prx1, Prx2 и Prx4), тогда как пероксидазная активность 1-Суѕ Prx (Prx6) была менее подвержена модифицирующему действию этих соединений. Необходимо отметить, что в проведённом нами ранее [8] исследовании по изучению действия дикарбонилов на активность эритроцитарной Se-содержащей GSH-Px, как и в на-



Рис. 1. Влияние разных концентраций природных дикарбонилов — глиоксаля (Glx), метилглиоксаля (MGlx) и малонового диальдегида (MДA) — на пероксидазную активность рекомбинантных пероксиредоксинов человека. (а) — пероксиредоксин 1 (Prx1), (б) — пероксиредоксин 2 (Prx2), (в) — пероксиредоксин 4 (Prx4), (г) — пероксиредоксин 6 (Prx6). $M \pm m$, n = 3.

стоящей работе, было обнаружено ингибирование пероксидазной активности этого фермента, причём ингибирующее действие МДА было существенно выше, чем ингибирующее действие Glx. В отличие от настоящей работы, ингибирование глутатионпероксидазы было более выраженным: в течение 1-2 ч фермент терял более 80% своей активности в присутствии 10 мМ МДА, а через 3-4 ч инкубации фермента с дикарбонилами наблюдалось практически полное подавление ферментативной активности [6]. Тем не менее обнаруженное нами ингибирующее действие дикарбонилов на пероксидазную активность серусодержащих Prx_s отчётливо проявлялось после инкубации в течение 1 ч при более низких (5 мМ) концентрациях этих веществ (рис. 1). Несмотря на то что при окислительном/карбонильном стрессе in vivo концентрация дикарбонилов в кровотоке может быть значительно ниже использованной нами в опытах in vitro, время действия этих веществ на эндотелиоциты in vivo, очевидно, может быть намного большим. Следовательно, возмож-

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК том 485 № 3 2019

ность подавления активности специфичной защитной ферментной системы эндотелиоцитов при увеличении концентрации природных дикарбонилов весьма реальна и может играть важную роль в дисфункции эндотелия при атеросклерозе и сахарном диабете.

Источник финансирования. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта 14—15—00245 П Российского научного фонда.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Seo M.S., Kang S.W., Kim K., et al. // J. Biol. Chem. 2000. V. 275. № 27. P. 20346–20354.
- Hofmann B., Hecht H.H., Flohe L. // Peroxiredoxins. 2002. Biol. Chem. V. 383. № 3/4. P. 347–364.
- Manevich Y., Shuvaeva T., Dodia C., et al. // Arch. Biochem. Biophys. 2009. V. 485. P. 139–149.
- 4. *Kinnula V.L., Lehtonen S., Kaarteenaho-Wiik R., et al.* // Thorax. 2002. V. 57. № 2. P. 157–164.
- 5. Шарапов М.Г., Гончаров Р.Г., Гордеева А.Е. и др. // ДАН. 2016. Т. 471. № 2. С. 241–244.

- 6. *Lankin V., Konovalova G., Tikhaze A., et al.* // Mol. Cell. Biochem. 2014. V. 395. № 1/2. P. 241–252.
- Chapple S.J., Cheng X., Mann G.E. // Redox Biol. 2013.
 V. 1. № 5. P. 319–31.
- 8. Ланкин В.З., Шумаев К.Б., Тихазе А.К., Курганов Б.И. // ДАН. 2017. Т. 475. № 6. С. 706-709.
- 9. *Sharapov M.G.*, *Penkov N.V.*, *Gudkov S.V.*, *at al.* // Biophysics. 2018. V. 63. № 2. P. 17–24.
- Kang S.W., Baines I.C., Rhee S.G. // J. Biol. Chem. 1998. V. 273. P. 6303–6311.
- 11. Wood Z.A., Schröder E., Robin Harris J., Poole L.B. // Trends Biochem. Sci. 2003. V. 28. № 1. P. 32–40.
- 12. Nelson K.J., Perkins A., Van Swearingen A.E.D., et al. // Antioxid. Redox Signal. 2018. V. 28. № 7. P. 521–536.
- Lo T.W.C., Westwood M.E., McLellan A.C., et al. // J. Biol. Chem. 1994. V. 269. P. 32 299–32 305.
- Zeng J., Davies M.J. // Chem. Res. Toxicol. 2006.
 V. 19. № 12. P. 1668–1676.
- 15. Okado-Matsumoto A., Matsumoto A., Fujii J., Taniguchi N. // J. Biochem. 2000. V. 127. № 3. P. 493–501.

NATURAL DICARBONYLS INHIBIT PEROXIDASE ACTIVITY OF PEROXIREDOXINS

V. Z. Lankin¹, M. G. Sharapov², R. G. Goncharov², A. K. Tikhaze¹, V. I. Novoselov²

 ¹ Federal State Budget Organization National Medical Research Center of Cardiology, Ministry of Healthcare Russian Federation, Moscow, Russian Federation
 ² Institute of Cell Biophysics of the Russian Academy Sciences, Pushchino, Russian Federation

Presented by Academician of the RAS M.A. Ostrovsky September 18, 2018

Received September 21, 2018

It has been established that the activity of recombinant human peroxiredoxins (Prx1, Prx2, Prx4 and Prx6) inhibits by natural dicarbonyls formed during free radical peroxidation of unsaturated lipids (malonic dialdehyde) and oxidative transformations of glucose (glyoxal, methylglyoxal). The possible role of peroxiredoxins activity decreasing under oxidative and carbonyl stress is discussed as an important factor that includes molecular mechanisms of vascular wall damage in atherosclerosis and diabetes mellitus.

Keywords: oxidative/carbonyl stress, antioxidant enzymes, peroxiredoxins, natural dicarbonyls.

ОБЩАЯ БИОЛОГИЯ

УДК 569:551.793(477.75)

ПЕЩЕРА ТАВРИДА — НОВОЕ МЕСТОНАХОЖДЕНИЕ РАННЕПЛЕЙСТОЦЕНОВЫХ ПОЗВОНОЧНЫХ В КРЫМУ Академик РАН А. В. Лопатин^{1,2,*}, И. А. Вислобокова¹, А. В. Лавров¹, Д. Б. Старцев³, Д. О. Гимранов⁴, Н. В. Зеленков¹, Е. Н. Мащенко¹, М. В. Сотникова⁵, К. К. Тарасенко¹, В. В. Титов⁶

Поступило 02.11.2018 г.

Изучение ассоциации позвоночных из плейстоценовых отложений открытой в 2018 г. карстовой пещеры Таврида в центральном Крыму (Белогорский р-н, пос. Зуя) показало её сходство с поздневиллафранкскими фаунами Восточного Средиземноморья и приблизительный возраст 1,8–1,5 млн лет.

Ключевые слова: позвоночные, ранний плейстоцен, пещера Таврида, Крым.

DOI: https://doi.org/10.31857/S0869-56524853381-385

В 2018 г. в Крыму при прокладке федеральной автомобильной трассы Симферополь—Керчь "Таврида" в районе пос. Зуя, примерно в 15 км к востоку от г. Симферополь, была открыта большая карстовая пещера, в которой спелеологи обнаружили множество костей ископаемых позвоночных. Д.Б. Старцев (Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, КФУ), Д.О. Гимранов (Институт экологии растений и животных УрО РАН), А.В. Лавров и К.К. Тарасенко (Палеонтологический институт им. А.А. Борисяка РАН, ПИН) в 2018 г. собрали здесь в точке 3 "Логово гиен" (рис. 1) остатки различных плейстоценовых млекопитающих и птиц.

Пещера находится на Внутренней гряде Крымских гор, в междуречье рек Бештерек и Фундуклы и заложена в палеогеновых известняках. Галереи пещеры частично заполнены рыхлыми отложениями разного генезиса. Костеносный слой в нижней части пещеры представлен красно-бурыми суглинками субаэрального типа.

² Московский государственный университет

им. М.В. Ломоносова

- им. В.И. Вернадского, Симферополь
- ⁴ Институт экологии растений и животных

В настоящее время фаунистический список включает следующие формы: заяц Hypolagus brachygnathus (Kormos, 1930), дикобраз Hystrix (Acanthion) vinogradovi Argyropulo, 1941, мелкий волк Canis sp., гигантская гиена Pachycrocuta breviristris (Gervais, 1850), саблезубая кошка Homotherium crenatidens (Fabrini, 1890) (рис. 2), южный слон Archidiskodon meridionalis (Nesti, 1825), два вида лошадей стеноновой линии Equus stenonis Cocchi, 1867 и мелкая Equus sp., носороги Elasmotherium sp. и Stephanorhinus sp., верблюд Paracamelus gigas Schlosser, 1903, олень Arvernoceros verestchagini David, 1992, бычьи Leptobos sp. и Bison (Eobison) sp. (рис. 3), винторогие антилопы Gazellospira torticornis (Aymard, 1854) и Pontoceros ambiguus Vereschagin, Alexejeva, David et Baigusheva, 1971 (рис. 3), гигантский страус Struthio dmanisensis Burchak-Abramovich et Vekua, 1990, тетерев Tetrao sp., ястреб Accipiter cf. gentilis (L., 1758), стрепет Tetrax cf. kalmani Jánossy, 1972 и мелкий сокол Falconidae gen. indet.

Таксономический состав комплекса позвоночных пещеры Таврида соответствует позднему виллафранку Западной Европы (зоны MNQ18–MNQ19) и псекупскому (= одесскому) фаунистическому комплексу России, 2,2–1,2 млн л.н., интервалу между палеомагнитными эпизодами Реюньон и Кобб-Маунтин. Ниже дан краткий обзор ископаемых форм, присутствие которых уточняет возраст фаунистического комплекса Тавриды в пределах этого интервала.

Большерогие олени рода *Arvernoceros* обитали на юге Европы в позднем плиоцене (пьяченце) раннем плейстоцене и на Кавказе в раннем плейстоцене (виллафранк—эпивиллафранк, зоны

¹ Палеонтологический институт им. А.А. Борисяка

Российской Академии наук, Москва

³ Крымский федеральный университет

Уральского отделения Российской Академии наук,

Екатеринбург

⁵ Геологический институт

Российской Академии наук, Москва

⁶ Южный научный центр Российской Академии наук,

Ростов-на-Дону

^{*}E-mail: alopat@paleo.ru



Рис. 1. Расположение и схема пещеры Таврида.

MN16—MNQ20). По морфологии и размерам рог из пещеры Таврида близок к голотипу *A. verestchagini* из фауны Сальчии (2,3—1,6 млн л.н., MNQ17—18) Молдавии. Первый отросток рога этого оленя длинный, разветвлённый, расположен на некоторой высоте от розетки на переднем крае ствола, основание отростка уплощено в горизонтальном направлении; ствол на уровне первого отростка сильно отклонён назад. Размеры рога меньше, чем у *A.* cf. verestchagini из фауны Аполлонии (1,3—1,1 млн л.н., MNQ20) Греции [1].

Представители рода *Leptobos* в виллафранке были широко распространены в Евразии от Испании



Рис. 2. *Homotherium crenatidens* (Fabrini, 1890), экз. КФУ, фрагмент черепа, вид сбоку; пещера Таврида, Крым; нижний плейстоцен.

до Китая. В Европу лептобосы проникли около 3,3 млн л.н. и существовали до начала позднего виллафранка включительно (MN16-MNQ18), наиболее широким их ареал был в среднем виллафранке. Морфологические особенности зубов и их размеры у лептобоса из пещеры Таврида соответствуют таковым у L. etruscus (Falconer, 1859), самого крупного европейского лептобоса, характерного для среднего начала позднего виллафранка Европы (MNQ17-MNQ18) и обитавшего на юге Западной Европы примерно до 1,6 млн л.н. [2, 3]. Нижние моляры гипсодонтные, имеют типичные для рода признаки, в частности слабые стилиды, округлённые основные кониды, сильно развитые рёбра метаконида и энтоконида; на лингвальной стороне m2 развит дополнительный срединный базальный столбик, типичный для L. etruscus и позднерусцинийского L. elatus (Croizet et Pomel, 1853) [= L. stenometopon (Rutimeyer, 1865)], базальных форм двух европейских линий лептобосов.

Мелкие формы рода *Bison* подрода *Eobison* известны из позднего плиоцена — раннего плейстоцена Евразии. Наиболее древние эобизоны обнаружены в Пакистане и Китае. В Европу эобизоны вселились в начале позднего виллафранка около 1,8 млн л.н. Об этом свидетельствуют находки их остатков на Кавказе: *B.* (*E.*) georgicus (Burchak-Abramovich et Vekua, 1994) [=*Dmanisibos georgicus*] в Дманиси; 1,77 млн л.н.) [4], а также на Балканах в Черногории (пещера Трлица, TRL11–10; 1,8– 1,5 млн л.н.) [5] и на севере Греции (Тсиотра-Врисси; 1,7–1,5 млн л.н.) [6]. Для зубов эобизонов характерны признаки, промежуточные между таковыми



Рис. 3. Leptobos sp., экз. ПИН № 5644/52, фрагмент правой ветви нижней челюсти с m1-m2 с окклюзиальной и лингвальной сторон (вверху); Bison (Eobison) sp., экз. ПИН № 5644/53, фрагмент правой ветви нижней челюсти с d2-m1 с окклюзиальной и лингвальной сторон (в середине); Pontoceros ambiguus Vereschagin, Alexejeva, David et Baigusheva, 1971, экз. ПИН № 5644/55, правый роговой стержень (внизу) спереди, сзади и сечение его основания; пещера Таврида, Крым; нижний плейстоцен.

у *Leptobos* и *Bison* (*Bison*): премоляры сильнее моляризованы, чем у *Leptobos*; моляры с более развитыми стилидами и рёбрами; относительная длина ряда премоляров больше, чем у *Leptobos*; индекс гипсодонтности и размеры меньше, чем у *Bison* (*Bison*). Строение молочных нижних зубов и m1 бизона из Тавриды и индекс гипсодонтности близки к таковым *B*. (*E*.) сf. *degiulii* (Masini, 1989) из фаунистических комплексов Греции интервала 1,8–1,1 млн л.н. [6]. На нестёртом m1 препротокристид имеет характерную для этих бизонов форму: он подразде-

ляется на две ветви, образующие замкнутую маленькую фасетку у мезиальной части зуба; его буккальная ветвь соединяется с мощным парастилидом, а лингвальная ветвь контактирует с преметакристидом. В Италии *B*. (*E*.) *degiulii* существовал в интервале 1,4–0,9 млн л.н. [2]. Отсутствие роговых стержней не позволяет определить бизона из пещеры Таврида до видового уровня.

Винторогая антилопа Gazellospira torticornis — вид, характерный для виллафранка Европы и Турции (MNQ16b-MNQ19). Он был наиболее широко распространён в среднем виллафранке (MNQ17) и сохранялся в отдельных рефугиях на юге Европы в эпивиллафранке [7]. Роговой стержень из Тавриды гетеронимно (левый против часовой стрелки) свёрнут примерно на половину оборота и имеет два хорошо выраженных спиральных киля, начинающихся у его передневнутреннего и задненаружного краёв; сечение стержня в середине и у вершины овальное, в основании — округло-овальное, слегка заострённое у заднего киля. От G. gromovae Dmitrieva, 1975 из Куруксая (Таджикистан) и Ливенцовки (Россия, Северо-Восточное Приазовье), коррелируемых с MNO17, отличается более тонкими роговыми стержнями, что может отражать наблюдаемую в Европе тенденцию к уменьшению размеров G. torticor*nis* в начале позднего виллафранка.

У Pontoceros ambiguus из Тавриды роговые стержни гомонимно (по часовой стрелке) свёрнуты, с тремя хорошо выраженными килями, острыми латеральноаборальным и фронтальным и более сглаженным медиально-аборальным. По морфологии и размерам образцы соответствуют голотипу P. ambiguus из нижнего плейстоцена Ногайска (северное побережье Азовского моря) и примитивнее P. ambiguus из Аполлонии-1 (MNQ20; 1,3-1,1 млн л.н.) [8]. Форма из Тавриды отличается от *P. surprine* Vekua, 2012 из Дманиси наличием трёх килей на роговом стержне, его меньшей массивностью и хорошо выраженной трёхгранной формой сечения (у *P. surprine* развит лишь один киль и сечение округлое [9]). Биостратиграфический диапазон P. ambiguus — MNQ18-MNQ20 [7, 10]. Ареал вида простирался от Северо-Восточного Приазовья до Греции и Израиля (Убедийя; 1,6-1,2 млн л.н.) [8, 10, 11].

Млекопитающие, захороненные в пещере Таврида, обитали на стыке двух палеозоогеографических подобластей Палеарктики. В целом по своему составу эта ассоциация соответствует поздневиллафранкским фаунам восточной части Средиземноморской палеозоогеографической подобласти, существовавшим в интервале 1,8–1,2 млн л.н. Многие таксоны этой фауны имели широкое распространение в Палеарктике и в Средиземноморской подобласти (Hystrix, Pachycrocuta, Canis, Homotherium, Archidiskodon, Equus, Stephanorhinus, Paracamelus, Leptobos, Bison, Gazellospira), корни большинства из них уходят в плиоцен и начало плейстоцена. Несколько таксонов неизвестны за пределами Восточного Средиземноморья и Причерноморья (Arvernoceros и Pontoceros). Кроме того, в составе комплекса присутствуют Elasmotherium и Paracamelus — животные, широко распространённые в это время в азиатской части Палеарктики (в Европейско-Сибирской и Центральноазиатской подобластях). Эволюционный уровень ряда видов (Arvernoceros verestchagini, Gazellospira torticornis) показывает возможную принадлежность фауны Тавриды к первой половине позднего виллафранка. Нижний возрастной рубеж определяет появление в регионе Bison и Pontoceros, а верхний — исчезновение Leptobos. Совместное присутствие Leptobos и ранних Bison (Eobison) позволяет предполагать, что обсуждаемая фауна существовала 1,8-1,5 млн л.н. В Европе оба этих рода совместно присутствуют на Балканах — в Черногории (Трлица TRL11-10; 1,8-1,5 млн л.н.) [5] и на севере Греции (Тсиотра-Врисси; 1,7–1,5 млн л.н.) [6].

Экологический состав ассоциации отражает существование в Крыму разнообразных биотопов (от лесных до степных) и широкое распространение лесостепных (саванноподобных) ландшафтов. Среди копытных преобладают смешанноядные формы (лептобос, эобизон, газеллоспира), в пищевой рацион которых входили листва и побеги древесных и травянистых растений и травы C_4 . В фауне присутствуют обитатели лесов (арверноцерос, ястреб) и открытых пространств (слоны, носороги, лошади, страус, дрофа, тетерев). Климат, по-видимому, был тёплым, близким к субтропическому и умеренному.

Фауна пещеры Таврида имеет ряд общих форм с фауной местонахождения Дманиси (1,88–1,77 млн л.н.) в Грузии, в котором найдены ископаемые остатки и свидетельства деятельности древних людей рода *Homo* [4]. Присутствие в Тавриде *Hypolagus brachygnathus*, *Homotherium crenatidens*, *Archidiskodon meridionalis*, *Equus stenonis*, *Bison* (*Eobison*), *Ponto-* *ceros*, гигантского страуса и других общих с Дманиси таксонов свидетельствует о близком возрасте этих фаун.

Характер крымской биоты, особенности ландшафта и наличие карстовых пещер соответствуют особенностям, выявленным на основных миграционных путях ранних *Ното* в Евразии. Дальнейшее изучение местонахождения пещеры Таврида представляет особый интерес в связи с широко дискутируемой проблемой первого вселения в Европу ранних представителей рода *Ното* на этапе первого интенсивного распространения древнейших людей в Евразии 1,8–1,2 млн л.н.

Благодарности. Авторы выражают благодарность всем участникам раскопок.

Источник финансирования. Работа частично выполнена за счёт средств Программы фундаментальных исследований Президиума РАН "Эволюция органического мира. Роль и влияние планетарных процессов".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Croitor R., Kostopoulos D.* // Paläont. Z. 2004. Bd 78. Pt 1. P. 137–159.
- Masini F., Palombo M.-R., Rossi R. // Quatern. Intern. 2013. V. 288. P. 45–62.
- Mead J.I., Jin Ch., Wei G., Sun Ch., Wang Y., Swift S., Cheng L. // Quatern. Intern. 2014. V. 354. P. 139–146.
- 4. *Lordkipanidze D., Jashashvili T., Vekua F., et al.* // Science. 2013. V. 342. № 6156. P. 326–331.
- 5. Вислобокова И.А., Агаджанян А.К. // Палеонтол. журн. 2015. № 6. С. 86–103.
- 6. Kostopoulos D.S., Maniakas I., Tsoukala E. // Geodiversitas. 2018. V. 40. № 13. P. 283–319.
- Crégut-Bonnoure E. // Quaternaire. 2007. V. 18. № 1. P. 73–97.
- Kostopoulos D.S. // Geodiversitas. 1997. V. 19. № 4. P. 845–875.
- Vekua A. // Bull. Georg. Nat. Acad. Sci. 2012. V. 6. № 3. P. 139–144.
- Martínez-Navarro B., Belmaker M., Bar-Yosef O. // Quatern. Intern. 2012. V. 267. P. 78–97.
- Верещагин Н.К., Алексеева Л.И., Давид А., Байгушева В.С. Род Pontoceros. Плейстоцен Тирасполя. Кишинёв: Штиинца, 1971. С. 167–170.

TAURIDA CAVE, A NEW LOCALITY OF THE EARLY PLEISTOCENE VERTEBRATES IN CRIMEA

Academician of the RAS A. V. Lopatin^{1,2}, I. A. Vislobokova¹, A. V. Lavrov¹, D. B. Startsev³, D. O. Gimranov⁴, N. V. Zelenkov¹, E. N. Maschenko¹, M. V. Sotnikova⁵, K. K. Tarasenko¹, V. V. Titov⁶

Received November 2, 2018

A study of the association of vertebrates from the Pleistocene deposits of the Taurida karst cave discovered in 2018 in the central Crimea (Belogorsky district, Zuya village) showed its correlation with the Late Villafranchian faunas of the Eastern Mediterranean and an approximate age of 1.8–1.5 Ma.

Keywords: vertebrates, Early Pleistocene, Taurida cave, Crimea.

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

ТЕМАТИКА ЖУРНАЛА

- «Доклады Академии наук» один из крупнейших в мире научных журналов, орган Президиума РАН. Основное назначение журнала заключается прежде всего в публикации сообщений о крупных научных исследованиях, имеющих приоритетный характер.
- «Доклады Академии наук» (ДАН) публикуют краткие сообщения об оригинальных и нигде не опубликованных исследованиях в области математики, естественных и технических наук, авторами которых являются действительные члены Российской академии наук (академики), члены-корреспонденты и иностранные члены Российской академии наук. Сообщения других авторов должны иметь представление от действительного или иностранного члена РАН по соответствующей специальности, полученное до направления статьи в редакцию.
- Публикация в ДАН не препятствует впоследствии публикации расширенного варианта в другом периодическом издании.
- Журнал переводится на английский язык под названиями:
 Doklady Biochemistry and Biophysics,
 - Doklady Biological Sciences,
 - Doklady Diological i
 Doklady Chemistry,
 - Doklady Underhaustry,
 Doklady Mathematics,
 - Doklady Physical Chemistry,
 - Doklady Physics,
- Doklady Earth Sciences.
- Назначение «Докладов Академии наук» заключается прежде всего в публикации сообщений о крупных научных исследованиях, имеющих приоритетный характер. Предлагаемое сообщение после изложения постановки задачи должно содержать краткую формулировку, суммирующую основной результат статьи, который, по мнению авторов, удовлетворяет указанному условию и определяет целесообразность публикации именно в ДАН.
- В журнале не публикуются: полемические, классификационные и узкоспециальные статьи, содержащие решения стандартных задач; статьи описательные, обзорные и методические (если метод не является принципиально новым); статьи, излагающие обобщения и предположения, непосредственно не вытекающие из публикуемого оригинального фактического материала; статьи серийные и излагающие отдельные этапы исследований, содержащие материал, явным образом разделённый на несколько последовательных публикаций; статьи о рядовых исследованиях, не представляющие обще-го интереса.
- Статьи, поступившие в редакцию, проходят экспертизу членов редколлегии и при необходимости направляются на внешнее рецензирование. Решением редколлегии рукопись может быть отклонена, если она не удовлетворяет перечисленным выше требованиям.
- Одобренные редакционной коллегией статьи публикуются по мере поступления. Единственным поводом для внеочередной публикации по решению редколлегии является исключительная важность сообщения или соображения приоритета (журнал выходит каждые 10 дней, т.е. 3 раза в месяц, или 36 раз в год).
- Возвращение рукописи автору на доработку не означает, что она принята к печати. После получения доработанного текста рукопись вновь рассматривается редколлегией. Доработанный текст автор должен вернуть вместе с исходным вариантом, а также с ответом на все замечания. Датой поступления после доработки считается день получения редакцией окончательного варианта.
- Не принятые к публикации работы авторам не высылаются.
- Статьи, отклонённые редколлегией, повторно не рассматриваются.

ОБЩИЕ ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

Редакция журнала «Доклады Академии наук» просит авторов руководствоваться приводимыми ниже правилами и надеется, что авторы ознакомятся с ними, прежде чем пришлют рукопись на рассмотрение в редакцию. Рукописи, оформленные и переданные в редакцию без соблюдения этих правил, могут быть отклонены без детального рассмотрения и рецензирования.

- Все рукописи статей принимаются редакцией в электронном виде: а) через сайт журнала (<u>https://journals.eco-vector.com/0869-5652</u>) или б) по электронной почте (<u>dan@eco-vector.com</u>). Для ускорения публикации предпочтителен первый способ. Перед отправкой рукописи через указанный сайт авторам (представителю авторского коллектива) необходимо зарегистрироваться на сайте.
- Авторы должны выбрать раздел журнала, в который следует поместить статью (см. <u>перечень разделов журнала на сайте</u>).
- Текст статьи должен быть тщательно отредактирован и одобрен всеми авторами перед её подачей в редакцию.
- Редакция обращает внимание авторов на то, что «Доклады Академии наук» являются органом общей научной информации и в связи с этим просит авторов излагать материал в ясной и доступной форме.
- Если материал не может быть изложен в краткой форме, редакция советует авторам направлять его в какой-либо специализированный журнал. Работы, нарушающие эти условия, редакция возвращает авторам для сокращения, не рассматривая их.
- В математических работах желательно избегать доказательств теорем, лемм и т.п.
- При описании методики исследования следует ограничиваться её оригинальной частью, при элементном анализе приводить только усреднённые данные.
- Транскрипция географических названий должна соответствовать атласу последнего года издания.
- Видовые и родовые названия растений и животных должны быть приведены полностью при первом упоминании, согласно правилам биологической номенклатуры.
- При упоминании иностранных фамилий в тексте в скобках даётся их оригинальное написание (за исключением общеизвестных имён, встречающихся в энциклопедии, и имен, на которые даются ссылки в списке литературы).
- При упоминании иностранных учебных заведений, фирм, фирменных продуктов и т.д. в русской транслитерации в скобках должно быть дано их оригинальное написание.

ФАЙЛЫ ДЛЯ ПЕРЕДАЧИ В РЕДАКЦИЮ

Авторам необходимо направить в редакцию следующие файлы а) через сайт журнала (адрес: <u>https://journals.eco-vector.com/</u> 0869-5652/author/submit; ниже будут упоминаться некоторые шаги процедуры подачи рукописи через сайт) или б) по электронной почте:

 файл с полным текстом рукописи, подготовленный в программах MS Office или LaTex (в форматах *.doc, *.docx или *.tex), содержащий всю информацию (включая изображения и таблицы), предназначенную к опубликованию (при подаче через сайт загружается на шаге 2 подачи рукописи);

2) файлы изображений в высоком разрешении (не менее 300 DPI) в форматах *.tiff, *.png или *.jpg; векторные изображения следует направлять в формате *.eps; каждый файл должен содержать одну иллюстрацию, если иллюстрация состоит из нескольких частей, все они должны быть сгруппированы в один файл с правильным расположением частей (эти файлы и файлы нижеперечисленных пунктов 3)-7) в случае подачи через сайт журнала загружаются на шаге 4 подачи рукописи);

3) файлы с таблицами; каждая таблица в отдельном файле вместе с её заголовком;

4) файл с отсканированным сопроводительным письмом от авторов, содержащим подписи каждого члена авторского коллектива (в формате *.pdf);

5) файл с отсканированным представлением рукописи от действительного члена РАН или иностранного члена РАН, заверенным его подписью (в формате *.pdf);

6) файл текста договора(ов) о передаче авторского права издательству, который автор(ы) должен(ны) сдать в редакцию вместе со статьёй; образец размещён на сайте по адресу <u>https://journals.</u> <u>eco-vector.com/0869-5652/about/submissions#copyrightNotice;</u>

7) дополнительные файлы.

В число дополнительных файлов могут входить следующие документы:

- Текст рукописи, переведённый на английский язык. Все сообщения, публикуемые в ДАН, одновременно выходят в английском переводе в отдельных сборниках издательства Pleiades Publishing по математике (Doklady Mathematics), физике (Doklady Physics), химии и химической технологии (Doklady Chemistry), физической химии (Doklady Physical Chemistry), биохимии и биофизике (Doklady Biochemistry & Biophysics), биологии (Doklady Biological Sciences) и наукам о Земле (Doklady Earth Sciences). Качество их перевода зависит от ясности и чёткости изложения материала на русском языке, а также использования в переводе адекватной терминологии. Редколлегия будет благодарна авторам. если они приложат к исходной рукописи список английских терминов, которые они считают целесообразным использовать, и другие пояснения переводчику. Авторы могут также приложить свою версию перевода статьи на английский язык.
- Дополнительные материалы к статье, которые редакция может опубликовать отдельно в электронном виде в сети Интернет. Эти материалы будут проиндексированы с указанием того же авторства, что и оригинальная статья, и размещены в открытом доступе на странице опубликованной статьи. Редакция может опубликовать в виде дополнительных материалов таблицы, изображения, медиа-контент (аудио- и видеозаписи).

При загрузке файлов через сайт (на шаге 4 процедуры подачи рукописи) на сайте журнала следует заполнить поле «Комментарий к файлу». Комментарий к файлу должен содержать информацию о файле. Например, «рис. 1».

НЕКОТОРЫЕ ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ РУКОПИСЕЙ (полный текст правил представлен на сайте https://journals.eco-vector.com/0869-5652)

ФОРМАТ РУКОПИСИ

- Объём полного текста рукописи. «Доклады Академии наук» публикуют сообщения, занимающие не более 1/4 авторского листа (10 000 знаков с учётом пробелов). В этот объём входят текст, таблицы, библиография (не больше 15 источников). Нормативный объём статьи НЕ УЧИТЫВАЕТ объём текстов на английском языке, указанных ниже в разделе «Структура рукописи».
- Формат текста рукописи. Текст следует набирать через два интервала на страницах стандартного размера А4 с полями с левой стороны, размер шрифта 14 Рt; страницы должны быть пронумерованы. Выделения в тексте НЕЛЬЗЯ проводить подчёркиванием.

СТРУКТУРА РУКОПИСИ

- Код УДК. В самом начале статьи следует указать индекс по Универсальной десятичной классификации (УДК).
- Название статьи. Прописными буквами, полужирным шрифтом, выравнивание по центру, в конце без точки.
- Авторы. Указываются инициалы имени и отчества (с точкой), далее через пробел — фамилия. Курсивом, выравнивание по центру, в конце без точки. Если авторы публикации относятся к разным учреждениям, следует после всех фамилий надстрочно указать номер учреждения. Соответствующий номер ставится в круглых скобках перед названием учреждения.
- Учреждения. Необходимо привести ПОЛНОЕ официальное название учреждений (без сокращений). Перед названием каждого учреждения в верхнем регистре следует указать его номер — для соотнесения с соответствующими авторами. После названия каждого учреждения через запятую необходимо написать его адрес в формате: город, страна.
- Аннотация статьи должна обосновывать целесообразность публикации именно в «Докладах Академии наук». Объём текста аннотации не должен превышать 1000 знаков с учётом пробелов.
- Ключевые слова. Необходимо указать от 3 до 10 ключевых слов, способствующих индексированию статьи в поисковых системах. Рекомендуется использовать общепринятые термины.
- Полный текст на русском языке.

Далее необходимо привести грамотный перевод на английский язык ряда перечисленных выше пунктов.

 Article title. Англоязычное название должно быть грамотно с точки зрения английского языка, при этом по смыслу полностью соответствовать русскоязычному названию. 387

- Author names. Указываются имена, отчества и фамилии в соответствии с их написанием в системе ORCID. Курсивом, выравнивание по центру, в конце без точки. Если авторы публикации относятся к разным учреждениям, следует после всех фамилий надстрочно указать номер учреждения.
- Аffiliation. Необходимо указывать ОФИЦИАЛЬНЫЕ АНГЛОЯЗЫЧНЫЕ НАЗВАНИЯ УЧРЕЖДЕНИЙ. Наиболее полный список названий учреждений и их официальной англоязычной версии можно найти на сайте РУНЭБ <u>eLibrary.ru</u>. Перед названием каждого учреждения в верхнем регистре следует указать его номер — для соотнесения с соответствующими авторами. После каждого названия учреждения через запятую необходимо написать его адрес в формате: город, страна.
- Abstract. Англоязычная версия аннотации статьи должна соответствовать русскоязычной и быть грамотной с точки зрения английского языка.
- Кеуwords. Для верного написания ключевых слов на английском рекомендуется использовать известные тезаурусы (например, тезаурус Национальной медицинской библиотеки США — Medical Subject Headings (MeSH), <u>https://www.ncbi.</u> nlm.nih.gov/mesh).
- Авторы могут приложить список английских терминов, которые они считают необходимым использовать при переводе статьи на английский язык, и пояснения переводчику, а также свою версию перевода (см. выше пункт о подаваемых документах на шаге 4).
- Список литературы. В библиографии каждый источник следует помещать с новой строки под порядковым номером.
 Подробные правила оформления библиографии можно найти на сайте журнала. Наиболее важные из них следующие.
 Список литературы приводится на отлельной странице
 - Список литературы приводится на отдельной странице.
 В списке все работы перечисляются в порядке цитирования, а НЕ в алфавитном порядке.
 - Количество цитируемых работ до 15 источников. Самоцитирование допускается в минимальном объёме (не более 30%).
 - В тексте статьи ссылки на источники приводятся в квадратных скобках арабскими цифрами без пробела: [1], [1, 2] или [5–7].
 - В библиографическом описании каждого источника приводятся фамилии авторов. В случае, если у публикации более 3-х авторов, то после 3-го автора необходимо поставить запятую (обязательно), затем через пробел сокращение «и др.» или «et al.».
- Ссылки на неопубликованные работы не допускаются.
- Информация об авторах. Последовательно указываются все авторы рукописи: ФИО (в этом разделе полностью), учёная степень, учёное звание, должность, место работы (включая город и страну). Отдельно следует выделить автора для связи с авторским коллективом, и только для него указать контактный действующий (!) телефон (только для связи с автором, не печатается в статье). Для КАЖДОГО автора необходимо указать: SPIN-код в e-library (формат: XXXX-XXXX), ORCID iD (XXX-XXX-XXXX) и контактный email. Полные имена всех авторов на английском языке.

Дополнительная информация (на русском или на русском и английском языках):

- Источники финансирования. Возможно указание источников финансирования, как научной работы, так и процесса публикации статьи (фонд и др., без размера финансирования).
- Соблюдение этических стандартов. Авторам необходимо включить в данную рубрику следующую информацию (если это применимо) — подробнее см. на сайте журнала:
 - Информация о конфликте интересов. Авторам необходимо раскрыть потенциальные и явные конфликты интересов, связанные с рукописью (подробнее — на сайте). Наличие конфликта интересов у одного или нескольких авторов НЕ является поводом для отказа в публикации статьи.
 - Информацию о получении разрешения на проведение исследования с участием людей и/или животных (подробнее — на сайте).
 - Информацию о получении информированного согласия от участников исследования (подробнее — на сайте).
- Благодарности. Авторы могут выразить благодарности людям, способствовавшим получению результатов и публикации статьи в журнале, но не являющимся её авторами, а также организациям.

_____ ДЛЯ ЗАМЕТОК _____

_