ISSN 2542-064X (Print)
ISSN 2500-218X (Online)

Ученые записки Казанского университета. Серия Естественные науки

рецензируемый научный журнал

2025
Т. 167, кн. 1

УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ КАЗАНСКОГО УНИВЕРСИТЕТА ОСНОВАНЫ В 1834 ГОДУ

Редакционная коллегия

Главный редактор

Д.А. Таюрский – д-р физ.-мат. наук, проф., Казанский федеральный университет, г. Казань, Россия

Члены редколлегии

Г.К. Зиятдинова (зам. гл. ред.) – д-р хим. наук, проф., Казанский федеральный университет, г. Казань, Россия
А.Д. Калмыкова (секретарь) – Казанский федеральный университет, г. Казань, Россия
Н.И. Акберова – канд. биол. наук, ст. науч. сотр., Казанский федеральный университет, г. Казань, Россия
И.С. Антипин – д-р хим. наук, проф., чл.-корр. РАН, Казанский федеральный университет, г. Казань, Россия
А.С. Борисов – д-р геол.-минер. наук, проф., Казанский федеральный университет, г. Казань, Россия
Г.К. Будников – д-р хим. наук, проф., Казанский федеральный университет, г. Казань, Россия
А.С. Бяков – д-р геол.-минер. наук, доц., Северо-Восточный комплексный научно-исследовательский институт им. Н.А. Шило ДВО РАН, г. Магадан, Россия
А.А. Варнек – канд. наук, д-р теоретической химии, проф., Страсбургский университет, г. Страсбург, Франция
О.П. Ермолаев – д-р геогр. наук, проф., Казанский федеральный университет, г. Казань, Россия
Р.И. Жданов – д-р хим. наук, проф., Казанский федеральный университет, г. Казань, Россия
И.Б. Ившина – д-р биол. наук, акад. РАН, Институт экологии и генетики микроорганизмов УрО РАН, г. Пермь, Россия
С.В. Костров – д-р биол. наук, проф., чл.-корр. РАН, Институт молекулярной генетики РАН, г. Москва, Россия
Я. Лабуда – д-р наук, проф., Словацкий технологический университет в Братиславе, г. Братислава, Словацкая Республика
М. Либонати – д-р мед. наук, почетный проф., Университет Вероны, г. Верона, Италия
В.В. Малахов – д-р биол. наук, акад. РАН, Московский государственный университет, г. Москва, Россия
А.И. Мелентьев – д-р биол. наук, проф., Институт биологии УНЦ РАН, г. Уфа, Россия
Д.К. Нургалиев – д-р геол.-минер. наук, проф., Казанский федеральный университет, г. Казань, Россия
А.А. Паутов – д-р биол. наук, проф., Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия
Ю.П. Переведенцев – д-р геогр. наук, проф., Казанский федеральный университет, г. Казань, Россия
Р.М. Сабиров – канд. биол. наук, доц., Казанский федеральный университет, г. Казань, Россия
С.Ю. Селивановская – д-р биол. наук, проф., Казанский федеральный университет, г. Казань, Россия
В.В. Силантьев – д-р геол.-минер, проф., Казанский федеральный университет, г. Казань, Россия
О.Г. Синяшин – д-р хим. наук, акад. РАН, Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, г. Казань, Россия
Н.Ю. Степанова – д-р биол. наук, проф., Казанский федеральный университет, г. Казань, Россия
Р.Н. Хазипов – д-р мед. наук, Средиземноморский институт нейробиологии, г. Марсель, Франция; Казанский федеральный университет, г. Казань, Россия
Ф. Хеллер – д-р наук, почетный проф., Швейцарская высшая техническая школа Цюриха, г. Цюрих, Швейцария

Редактор английского текста *А.О. Кармазина*

Учредитель и издатель: ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»
Журнал зарегистрирован в Федеральной службе по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций
Свидетельство о регистрации ПИ № ФС77-41874 от 27 августа 2010 г.

Журнал реферируется/индексируется в Scopus, DOAJ, EBSCO, eLIBRARY.RU, Emerging Sources Citation Index, Google Scholar, CAB Abstracts and Global Health, CAS Source Index, GeoRef, Sherpa Romeo, Ulrich's Periodicals Directory, WorldCat, КиберЛенинка

Подписной индекс 19422. Цена свободная

Адрес издателя и редакции «Ученые записки Казанского университета»:
420008, Российская Федерация, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18
Телефон: (843) 233-73-01; e-mail: *uz.ku@kpfu.ru*; сайт: https://uzakuesc.elpub.ru

Дата выхода в свет 12.03.2025. Формат 60×84/8.
Бумага офсетная. Усл. печ. л. 20,93.
Уч.-изд. л. 12,10. Тираж 300 экз. Заказ 65/2

Отпечатано в типографии Издательства Казанского университета
420008, Российская Федерация, Республика Татарстан,
г. Казань, ул. проф. Нужина, д. 1/37

© Казанский федеральный университет, 2025

ISSN 2542-064X (Print)
ISSN 2500-218X (Online)

Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki

Proceedings of Kazan University. Natural Sciences Series

Peer-Reviewed Scientific Journal

2025
Vol. 167, No. 1

UCHENYE ZAPISKI KAZANSKOGO UNIVERSITETA FOUNDED IN 1834

Editorial Board

Editor-in-Chief

Dmitrii A. Tayurskii – Dr. Sci. (Physics and Mathematics), Professor, Kazan Federal University, Kazan, Russia

Members of Editorial Board

Guzel K. Ziyatdinova (Deputy Editor-in-Chief) – Dr. Sci. (Chemistry), Professor, Kazan Federal University, Kazan, Russia
Alena D. Kalmykova (Secretary) – Kazan Federal University, Kazan, Russia
Natalya I. Akberova – Cand. Sci. (Biology), Senior Researcher, Kazan Federal University, Kazan, Russia
Igor S. Antipin – Dr. Sci. (Chemistry), Professor, Corresponding Member of Russian Academy of Sciences, Kazan Federal University, Kazan, Russia
Aleksander S. Biakov – Dr. Sci. (Geology and Mineralogy), Associate Professor, North-East Interdisciplinary Scientific Research Institute n. a. N.A. Shilo, Far East Branch, Russian Academy of Sciences, Magadan, Russia
Anatolij S. Borisov – Dr. Sci. (Geology and Mineralogy), Professor, Kazan Federal University, Kazan, Russia
Herman C. Budnikov – Dr. Sci. (Chemistry), Professor, Kazan Federal University, Kazan, Russia
Oleg P. Ermolaev – Dr. Sci. (Geography), Professor, Kazan Federal University, Kazan, Russia
Friedrich Heller – Dr. sc. nat., Professor Emeritus, Swiss Federal Institute of Technology in Zrich, Zrich, Switzerland
Irina B. Ivshina – Dr. Sci. (Biology), Member of Russian Academy of Sciences, Institute of Ecology and Genetics of Microorganisms, Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Perm, Russia
Roustem N. Khazipov – Dr. Sci. (Medicine), Mediterranean Institute of Neurobiology, Marseille, France; Kazan Federal University, Kazan, Russia
Sergey V. Kostrov – Dr. Sci. (Biology), Professor, Corresponding Member of Russian Academy of Sciences, Institute of Molecular Genetics of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia
Jan Labuda – DrSc. (Chemical Sciences), Professor, Slovak University of Technology in Bratislava, Bratislava, Slovak Republic
Massimo Libonati – Doctor of Medicine, Professor Emeritus, Verona University, Verona, Italy
Vladimir V. Malakhov – Dr. Sci. (Biology), Member of Russian Academy of Sciences, Moscow State University, Moscow, Russia
Aleksandr I. Melentiev – Dr. Sci. (Biology), Professor, Institute of Biology, Ufa Research Center of Russian Academy of Sciences, Ufa, Russia
Danis K. Nurgaliev – Dr. Sci. (Geology and Mineralogy), Professor, Kazan Federal University, Kazan, Russia
Anatolii A. Pautov – Dr. Sci. (Biology), Professor, Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia
Jurij P. Perevedentsev – Dr. Sci. (Geography), Professor, Kazan Federal University, Kazan, Russia
Rushan M. Sabirov – Cand. Sci. (Biology), Associate Professor, Kazan Federal University, Kazan, Russia
Svetlana Ju. Selivanovskaya – Dr. Sci. (Biology), Professor, Kazan Federal University, Kazan, Russia
Vladimir V. Silantev – Dr. Sci. (Geology and Mineralogy), Professor, Kazan Federal University, Kazan, Russia
Oleg G. Sinyashin – Dr. Sci. (Chemistry), Member of Russian Academy of Sciences, Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Kazan, Russia
Nadezhda Yu. Stepanova – Dr. Sci. (Biology), Professor, Kazan Federal University, Kazan, Russia
Alexandre Varnek – PhD in Physical Chemistry, Habilitation in Theoretical Chemistry, Professor, University of Strasbourg, Strasbourg, France
Renad I. Zhdanov – Dr. Sci. (Chemistry), Professor, Kazan Federal University, Kazan, Russia

English Editor: *A.O. Karmazina*

Founder and Publisher: Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education "Kazan (Volga Region) Federal University"
The journal is registered with the Federal Service for Supervision of Communications, Information Technologies and Mass Media
Registration certificate PI No. FS77-41874 dated August 27, 2010

The journal is abstracted and/or indexed in Scopus, DOAJ, EBSCO, eLIBRARY.RU, Emerging Sources Citation Index, Google Scholar, CAB Abstracts and Global Health, CAS Source Index, GeoRef, Cyberleninka, Sherpa Romeo, Ulrich's Periodicals Directory, WorldCat

Subscription index: 19422. Free price

Contacts: Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta, ul. Kremlevskaya 18, Kazan, Republic of Tatarstan, 420008 Russia
Phone: (843) 233-73-01; e-mail: *uz.ku@kpfu.ru*; website: https://uzakuesc.elpub.ru

Date of publication: March 12, 2025. Page size: 60×84/8.
Offset printing. Conventional printing sheet: 20.93.
Publisher's signature: 12.10. Circulation: 300 copies. Order: 65/2

Printed in KFU Publishing House
ul. Prof. Nuzhina 1/37, Kazan,
Republic of Tatarstan, 420008 Russia

© Kazan Federal University, 2025

СОДЕРЖАНИЕ

Краснова Т.Н., Калинина М.А., Шурпик Д.Н., Стойков И.И., Евтюгин Г.А. Электрохимические характеристики покрытий на основе углеродной черни и новых частично окисленных пиллар[5]аренов 5

Чачков Д.В., Михайлов О.В. Стабилизация Zn(IV) и каркаса N_{12} в $Zn(N_{12})$: квантово-химическое рассмотрение в рамках метода DFT.....24

Abdelwahab S.I., Taha M.M.E., Mariod A.A. Comprehensive evaluation of the global research on Zingiberaceae (1943–2022): A bibliometric study 37

Шорманов В.К., Погосян Н.Г., Гармонов С.Ю., Омельченко В.А. Применение метода газовой хроматографии для определения 2-амино-4,6-динитрофенола и оценка его устойчивости в биологическом материале 53

Ромодин Л.А. Влияние тролокса, рибоксина (инозина) и индралина на индуцированный воздействием рентгеновского излучения окислительный стресс в клетках линии A549 66

Петухов А.С., Кремлева Т.А., Хритохин Н.А., Петухова Г.А. Особенности транслокации меди и цинка в надземную и подземную части овса в условиях искусственно загрязненных почвогрунтов 87

Радомская В.И., Юсупов Д.В., Павлова Л.М. Применение статистических методов в биомониторинге состояния урбанизированной воздушной среды (на примере г. Благовещенска, Приамурье) 101

Исаенко С.И. Лазерно-стимулированная трансформация H3-дефектов в природных алмазах 116

Сунгатуллина Г.М., Силантьев В.В., Мифтахутдинова Д.Н., Сафаров А.Ф., Валидов М.Ф., Ганиев Б.Г., Шуматбаев К.Д., Хабипов Р.М. Первые данные по изучению пограничных девонско-каменноугольных конодонтов в депрессионных отложениях Камско-Кинельской системы прогибов Восточно-Европейской платформы (Волго-Уральская нефтегазоносная провинция, Сарайлинская впадина).....130

Воробьев А.Ю., Кадыров А.С., Бургов Е.В., Локтеев Д.С., Балобина А.А. Опыт классификации отложений на эрозионных берегах реки Оки по их гранулометрическому составу 155

CONTENTS

Krasnova T.N., Kalinina M.A., Shurpik D.N., Stoikov I.I., Evtugyn G.A. Electrochemical characteristics of coatings based on carbon black and novel partially oxidized pillar[5]arenes 5

Chachkov D.V., Mikhailov O.V. Stabilization of Zn(IV) and N_{12} backbone in Zn(N_{12}): A quantum-chemical study by DFT method 24

Abdelwahab S.I., Taha M.M.E., Mariod A.A. Comprehensive evaluation of the global research on Zingiberaceae (1943–2022): A bibliometric study 37

Shormanov V.K., Pogosyan N.G., Garmonov S.Yu., Omelchenko V.A. Application of gas chromatography for determination of 2-amino-4,6-dinitrophenol and evaluation of its stability in biological material 53

Romodin L.A. Effect of trolox, riboxin (inosine), and indralin on X-ray induced oxidative stress in A549 cells 66

Petukhov A.S., Kremleva T.A., Khritokhin N.A., Petukhova G.A. Copper and zinc translocation to the above- and underground parts of cultivated oat in model polluted soils 87

Radomskaya V.I., Yusupov D.V., Pavlova L.M. Using statistical methods for biomonitoring of urban air quality (a case study from Blagoveshchensk, Amur region) 101

Isaenko S.I. Laser-induced transformation of H3 defects in natural diamonds 116

Sungatullina G.M., Silantiev V.V., Miftakhutdinova D.N., Safarov A.F., Validov M.F., Ganiev B.G., Shumatbaev K.D., Khabipov R.M. First insights into the Devonian–Carboniferous boundary conodonts from the depression deposits of the Kama-Kinel Trough System, East European Platform (Volga-Ural petroleum province, Sarailinskaya Depression) 130

Vorobyov A.Y., Kadyrov A.S., Burgov E.V., Lokteev D.S., Balobina A.A. Classification of sediments on the exposed banks of the Oka River using granulometric composition.....154

Оригинальная статья

УДК 543.55
https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.1.5-23

Электрохимические характеристики покрытий на основе углеродной черни и новых частично окисленных пиллар[5]аренов

Т.Н. Краснова ✉, М.А. Калинина, Д.Н. Шурпик, И.И. Стойков, Г.А. Евтюгин

Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия

✉*wefy2009@ya.ru*

Аннотация

Пиллар[5]арены (П5А) являются одним из перспективных супрамолекулярных материалов для использования в составе сенсоров, потому что содержат в своей структуре полость, способную удерживать небольшие молекулы и ионы в соответствии с их строением («гость – хозяин»). Поскольку применение П5А в составе электрохимических сенсоров недостаточно освещено в литературных источниках, целью данной работы является изучение электрохимических свойств покрытий, включающих частично окисленные П5А и ферроценкарбоновую кислоту (Fc-COOH). Разработан электрохимический сенсор на основе этих двух медиаторов электронного переноса, углеродной черни (УЧ) и полианилина (ПАНИ), способность которого к окислительно-восстановительным превращениям в зависимости от pH среды позволит использовать его для определения продуктов реакций, протекающих с выделением ионов водорода. Проведена оценка влияния количественного соотношения производного П5А и FcCOOH при их одновременном и послойном введении в состав модифицирующего покрытия.

Ключевые слова: пиллар[5]арен, полианилин, ферроцен, ферроценкарбоновая кислота, электрохимический сенсор.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-13-00070).

Для цитирования: *Краснова Т.Н., Калинина М.А., Шурпик Д.Н., Стойков И.И., Евтюгин Г.А.* Электрохимические характеристики покрытий на основе углеродной черни и новых частично окисленных пиллар[5]аренов // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2025. Т. 167, кн. 1. С. 5–23. https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.1.5-23.

Original article

https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.1.5-23

Electrochemical characteristics of coatings based on carbon black and novel partially oxidized pillar[5]arenes

T.N. Krasnova ✉, M.A. Kalinina, D.N. Shurpik, I.I. Stoikov, G.A. Evtugyn

Kazan Federal University, Kazan, 420008 Russia

✉*wefy2009@ya.ru*

Abstract

Pillar[5]arenes (P5A) are a class of supramolecular materials with structural cavities able to capture small molecules and ions via host–guest interaction, which makes them promising for sensor assembly. However, the application of P5A in electrochemical sensors remains largely unexplored. This article examines the electrochemical properties of coatings incorporating partially oxidized P5A and ferrocene carboxylic acid (Fc-COOH). An electrochemical sensor was developed based on these two electron transfer mediators, carbon black (CB), and polyaniline (PANI). Polyaniline, owing to its capacity for redox conversion governed by pH, is well suited for the detection of hydrogen ions in the solution. The quantitative ratio of the P5A derivative to Fc-COOH during their simultaneous and layer-by-layer application in the coating assembly was assessed.

Keywords: pillar[5]arene, polyaniline, ferrocene, ferrocene carboxylic acid, electrochemical sensor

Acknowledgments. This study was supported by the Russian Science Foundation (project no. 22-13-00070).

For citation: Krasnova T.N., Kalinina M.A., Shurpik D.N., Stoikov I.I., Evtugyn G.A. Electrochemical characteristics of coatings based on carbon black and novel partially oxidized pillar[5]arenes. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2025, vol. 167, no. 1, pp. 5–23. https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.1.5-23. (In Russian)

Введение

Супрамолекулярная химия открывает новые возможности в разработке электрохимических сенсоров и биосенсоров, благодаря разнообразию строения медиаторов электронного переноса и возможности щадящего воздействия на их окислительно-восстановительную активность за счет пространственной ориентации функциональных групп и введения соответствующих заместителей. Особое внимание исследователи уделяют семейству пиллар[n]аренов, что обусловлено высокой реакционной способностью гидрохиноновых звеньев, образующих макроциклическое ядро молекул.

В настоящее время пиллар[5]арены (П5А), впервые синтезированные и описанные в литературе более 15 лет назад [1], являются так называемыми «главными» членами этого семейства (рис. 1). Их синтез осуществляют путем конденсации 1,4-замещенных гидро-

хинонов с формальдегидом в присутствии кислоты Льюиса, при этом достигаются хорошие выходы целевых продуктов [2]. П5А являются относительно новым классом макроциклов, которые приобрели широкую известность благодаря своей способности к образованию комплексов по типу «гость – хозяин», легкости функционализации и симметричности структуры [3].

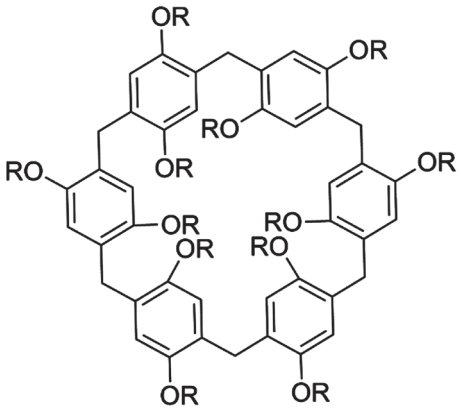


Рис. 1. Структура П5А
Fig. 1. P5A structure

Присутствие в структуре макроцикла П5А полости, образованной за счет метиленовых мостиков, соединяющих фенольные кольца в положениях 2 и 5, открывает возможности применения данных соединений в области молекулярного распознавания, разделения и катализа за счет удерживания небольших молекул и ионов в зависимости от их строения, распределения заряда и гидрофобности [4]. Введение функциональных групп позволяет наделить П5А различными физическими или химическими свойствами и создать совершенно новые материалы, расширяя области их практического применения.

Объединение вышеуказанных преимуществ пиллараренов с подходящим принципом сборки модифицирующего слоя в составе электрохимических сенсоров является одним из популярнейших направлений исследований в настоящее время.

В обзорной работе [5] представлены различные варианты сборки электрохимических сенсоров с модифицирующим слоем на основе пиллараренов. Например, на основе пиллар[6]арена разработан сенсор, принцип работы которого заключается в реакции образования комплекса между пербутилированным макроциклом и катионом ферроцения [6]. Благодаря электронодонорным свойствам полости пиллар[6]арена, комплекс с катионом ферроцения более устойчив, чем с ферроценом (Fc), проявляющим очень слабую аффинность к макроциклу. Кроме того, использование пиллар[6]арена позволяет повысить стабильность катиона ферроцения в органических растворителях за счет формирования комплекса. Методом циклической вольтамперометрии показано, что комплекс макроцикла с катионом ферроцения демонстрирует хороший редокс-отклик, который может иметь прикладной аспект.

Созданы новые системы «гость – хозяин» на основе пиллар[6]арена и четырех производных Fc, которые исследованы методами циклической вольтамперометрии, ^{1}H ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии с электрораспылительной ионизацией [7]. Показано, что присутствие пиллар[6]арена почти не оказывает влияния на потенциалы пиков на вольтамперограммах Fc и его производных. Это позволило предположить, что скорость процесса комплексообразования настолько велика, что даже при малой скорости сканирования по-

тенциала охарактеризовать электрохимические параметры не представляется возможным. Однако незначительное изменение потенциалов пиков можно рассматривать как свидетельство стабилизации пиллар[6]ареном производных Fc, несмотря на низкую аффинность связывания [7].

Необходимо подчеркнуть, что взаимодействие пилларенов с молекулами гостей происходит по различными механизмам, что оказывает влияние на характеристики получаемых комплексов и их применение в составе электрохимических сенсоров.

Еще одна возможность применения П5А – это использование их в качестве медиаторов электронного переноса в составе модифицирующих покрытий. Из-за близкого расположения нескольких электронно-насыщенных гидрохиноновых фрагментов полости П5А способны образовывать прочные ассоциаты с электронно-дефицитными частицами. В исследовании [8] показана возможность включения П5А в качестве медиатора электронного переноса в сочетании с электрополимеризованными красителями и углеродными материалами в состав модифицирующего слоя для электрохимических сенсоров. Однако такое включение предполагает использование только одного медиатора, который облегчает электронный транспорт между чувствительным слоем и подложкой.

Целью данной работы является оценка электрохимических характеристик покрытий на основе двух медиаторов электронного переноса – П5А и Fc-COOH – для установления влияния их присутствия на свойства модифицирующего слоя, состоящего из полианилина (ПАНИ) и углеродной черни (УЧ). Следует также отметить, возможность синергетического влияния П5А и Fc-COOH при послойном нанесении каждого медиатора на поверхность рабочего электрода за счет противоположных зарядов двух медиаторов, а также чувствительности ПАНИ к изменениям pH среды, что может повлечь за собой изменения в его редокс-превращениях, а, следовательно, и проводимости подложки.

1. Экспериментальная часть

1.1. Реактивы. В работе использовали П5А тетракис(2'-бромэтокси)пиллар[2]арен[3]хинон (П5А 1), гексакис(2'-бромэтокси)пиллар[3]арен[2]хинон (П5А 2), октакис(2'-бромэтокси)пиллар[4]арен[1]хинон (П5А 3), Fc-COOH, Fc (рис. 2), анилин (соединения синтезированы и предоставлены научной группой кафедры органической и медицинской химии КФУ под руководством проф. И.И. Стойкова, структуры подтверждены методами ИК и ЯМР-спектроскопии), 4-(2-гидроксиэтил)-1-пиперазинэтансульфоновую кислоту (HEPES) («Acros Organics», Бельгия), УЧ 250G («Imerys», Франция), полистиролсульфонат (ПСС) и хитозан (Sigma-Aldrich, Германия), диметилформамид, ацетон, Na_2SO_4, H_3BO_3, H_3PO_4, CH_3COOH, $H_2C_2O_4$ (ЗАО «Татхимпродукт», Россия).

Вольтамперометрические измерения проводили в 0.1 M HEPES, pH 7.0, и в универсальном буферном растворе (УБР) состава: 0.05 M Na_2SO_4, 0.04 M H_3BO_3, 0.028 M H_3PO_4, 0.038 M CH_3COOH. Растворы готовили из точных навесок компонентов в дистиллированной воде с последующей корректировкой pH до 7.0 для HEPES и в диапазоне pH 2.0–8.0 для УБР с помощью 0.1 M H_2SO_4 и NaOH.

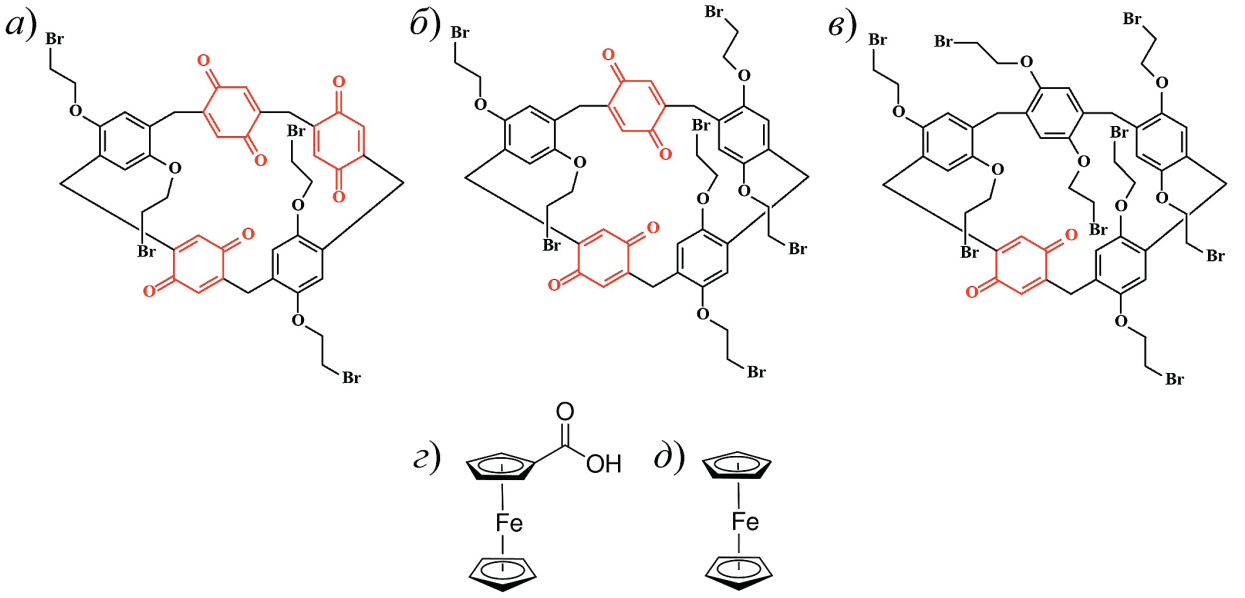


Рис. 2. Структуры используемых в работе медиаторов: *а*) П5А 1; *б*) П5А 2; *в*) П5А 3; *г*) Fc-COOH; *д*) Fc

Fig. 2. Structures of the mediators used: *a*) P5A 1; *b*) P5A 2; *c*) P5A 3; *d*) Fc-COOH; *e*) Fc

1.2. Приборы и методы эксперимента. Вольтамперометрические измерения проводили с помощью потенциостата-гальваностата AUTOLAB PGSTAT 302N (Metrohm Autolab, Нидерланды). В работе использовали стеклоуглеродные электроды (СУЭ), изготовленные из стеклоуглерода (ОмЛиберСайнс, Россия), помещенного в тефлоновый корпус, снабженный металлическим токосъемником. Противоэлектродом служил платиновый электрод, электродом сравнения – хлоридсеребряный электрод Ag/AgCl (Metrohm AG, Швейцария). Все измерения проводили в трехэлектродной ячейке объемом 5 мл.

Контроль pH рабочих растворов проводили с помощью pH-метра-иономера «Эксперт-001» (ЗАО НПП «Эконикс-Эксперт», Россия) с использованием стеклянного pH-метрического электрода ЭВЛ-1М3.1.

1.3. Модификация поверхности. Предварительная обработка СУЭ включала механическую очистку на абразиве, а затем полировку с применением порошка Al_2O_3. После этого электрод промывали дистиллированной водой и сушили в токе воздуха.

На СУЭ наносили последовательно 2 мкл суспензии УЧ в растворе хитозана в HCl, а затем 1 мкл NaOH. Электроды сушили 20 минут при 50 ºС. Поверх УЧ на электрод капельно наносили 5 мкл раствора Fc-COOH и/или Fc в ацетоне, сушили при комнатной температуре. После этого электрод промывали дистиллированной водой. Для каждой концентрации электроды готовили отдельно. В экспериментах с П5А на поверхность электрода капельно наносили 2 мкл смеси П5А и ферроценовых производных и сушили электрод в токе воздуха.

В части экспериментов после сочетания Fc-COOH или Fc с П5А на электрод наносили 1 мг/мл ПСС или помещали модифицированный СУЭ в ячейку с 2 мл 0.07 М раствора анилина в 0.5 М $H_2C_2O_4$ и регистрировали циклические вольтамперограммы в диапазоне потенциалов от –0.3 до 1.3 В, 4 цикла при скорости сканирования потенциала 50 мВ/с для получения электрополимеризованного анилина.

1.3. Статистическая обработка результатов. Все данные представлены как среднее значение из четырех или пяти параллельных измерений и доверительный интервал при $P = 0.95$.

2. Результаты и их обсуждение

2.1. Электрохимические свойства Fc-COOH. Большинство производных Fc соответствуют требованиям, предъявляемым к идеальным редокс-медиаторам: относительно низкая молекулярная масса, обратимость, возобновляемость при низком потенциале, отсутствие зависимости от pH, генерирование устойчивых редокс-форм и отсутствие реакции с кислородом. В частности, Fc-COOH успешно используют в электрохимических системах в качестве медиатора электронного переноса, зачастую для оценки активности ферментов [9].

На первом этапе исследования оценена возможность адсорбции Fc-COOH на поверхности СУЭ, модифицированного УЧ, в отсутствие П5А. Предполагалось, что наличие карбоксильных групп углеродного модификатора после его активации обеспечит прочное осаждение производного Fc на электродной поверхности за счет электростатической адсорбции. Кроме того, использование углеродного модификатора приводит к увеличению эффективной площади поверхности и снижению соотношения сигнал/шум. На циклических вольтамперограммах (рис. 3, *а*), полученных на СУЭ, модифицированных УЧ и Fc-COOH, в HEPES pH 7.0, наблюдаются пики окисления и восстановления при 0.6 и 0.2 В соответственно.

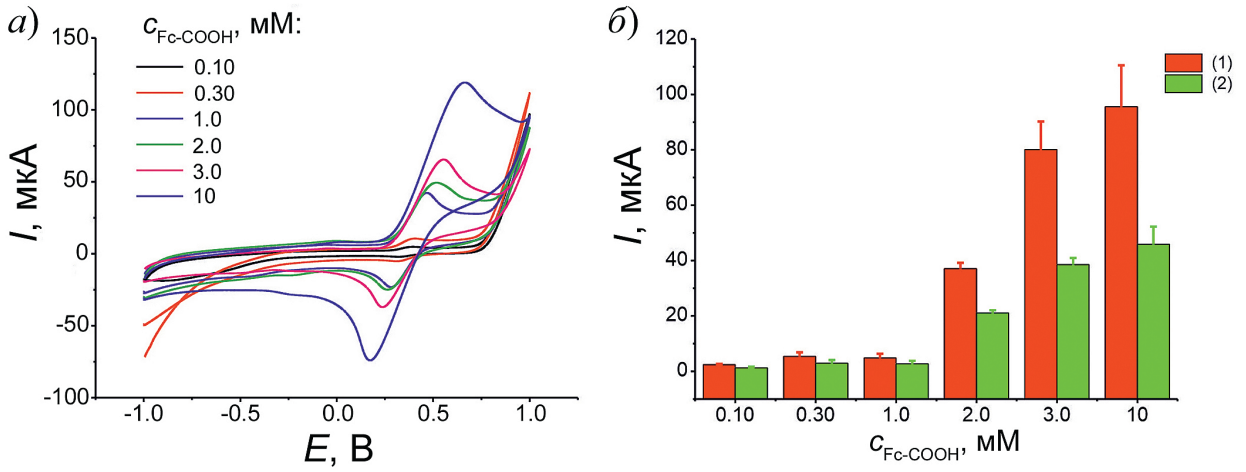


Рис. 3. Влияние концентрации Fc-COOH на вольтамперные характеристики СУЭ, модифицированного УЧ и Fc-COOH, в 0.1 М HEPES pH 7.0: *а*) циклические вольтамперограммы; *б*) токи пиков окисления (1) и восстановления (2), $n = 4$

Fig. 3. Effect of Fc-COOH on the voltammetric characteristics of GCE modified with CB and Fc-COOH in 0.1 M HEPES pH 7.0: *a*) cyclic voltammograms; *b*) oxidation (1) and reduction (2) peak currents, $n = 4$

Увеличение концентрации производного Fc приводит к возрастанию значений токов пиков (рис. 3, *б*), что косвенно подтверждает факт адсорбции медиатора на поверхности углеродного модификатора. При этом соотношение высот пиков окисления и восстановления не меняется, как и их положение на шкале потенциалов, что указывает на отсутствие влияния концентрации Fc-COOH на обратимость электронного переноса. При изменении направления развертки потенциалов на противоположное тенденция увеличения токов пиков с возрастанием концентрации Fc-COOH сохраняется, хотя значения токов пиков становятся выше почти в полтора раза.

Для оценки стабильности получаемого покрытия на основе УЧ и 0.01 М Fc-COOH модифицированный электрод помещали в ячейку с рабочим буферным раствором и реги-

стрировали 10 циклических вольтамперограмм. При этом значения токов пиков Fc-COOH снижаются до значений близких к нулю (рис. 4).

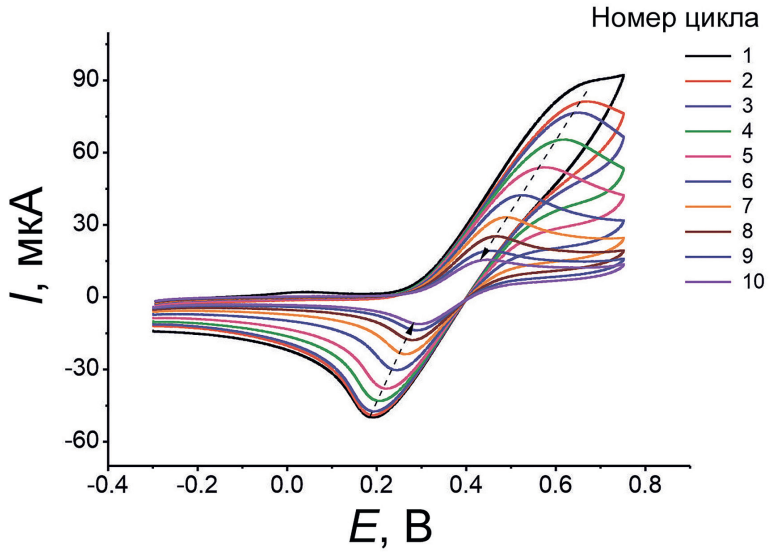


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы СУЭ, модифицированного 0.01 М Fc-COOH, в 0.1 М HEPES pH 7.0

Fig. 4. Cyclic voltammograms on GCE modified with 0.01 M Fc-COOH in 0.1 M HEPES pH 7.0

При включении медиатора электронного переноса в состав модифицирующего покрытия электрохимического сенсора такое явление нежелательно, поскольку одним из требований к медиаторам является стабильность редокс-форм. Снижение токов Fc-COOH в данном случае можно объяснить либо недостаточной степенью адсорбции компонентов слоя, либо возникновением дополнительных электростатических взаимодействий. Для уточнения природы данного явления был проведен контрольный эксперимент, в котором немодифицированный СУЭ помещали в ячейку, содержащую 3 мМ Fc-COOH в рабочем буферном растворе, и регистрировали последовательные циклические вольтамперограммы (рис. 5, *а*) без переноса в чистый буферный раствор.

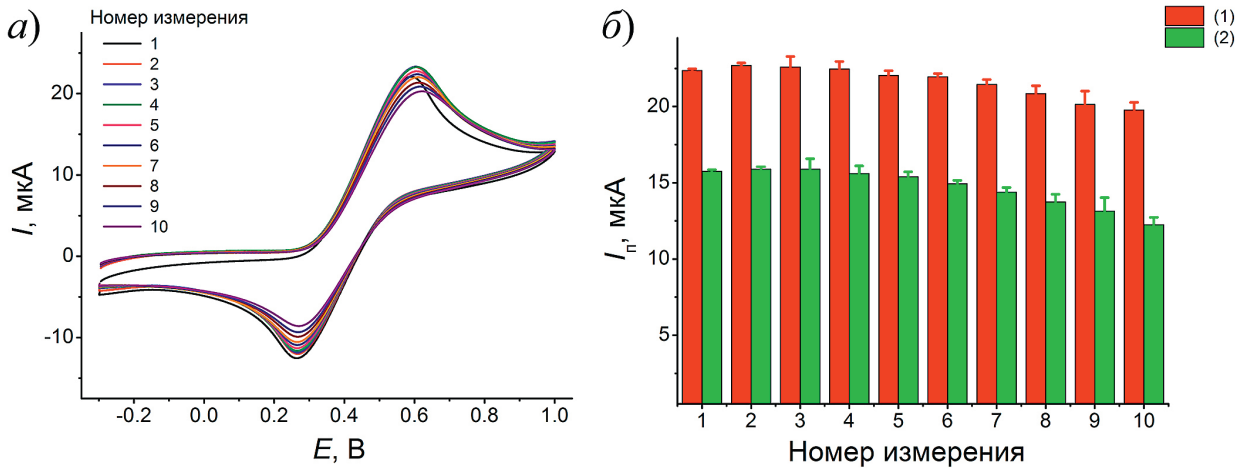


Рис. 5. Влияние числа циклов на отклик немодифицированного СУЭ в присутствии 3 мМ Fc-COOH в 0.1 М HEPES pH 7.0: *а*) циклические вольтамперограммы; *б*) токи пиков окисления (1) и восстановления (2)

Fig. 5. Effect of the number of cycles on the response of bare GCE in the presence of 3mM Fc-COOH in 0.1 M HEPES pH 7.0: *a*) cyclic voltammograms; *b*) oxidation (1) and reduction (2) peak currents

Значения токов пиков окисления и восстановления практически не снижаются с увеличением числа циклов сканирования потенциала (рис. 5, *б*). Это позволяет сделать вывод о том, что в предыдущих экспериментах снижение сигнала связано с недостаточной адсорбцией медиатора, вследствие которой свободные молекулы Fc-COOH переходят в раствор, а не превращаются в положительно заряженный ион ферроцения на поверхности электрода.

Оценено влияние карбоксильной группы в структуре медиатора на его адсорбционные характеристики. Для этого Fc-COOH на электроде была заменена на Fc и изучена зависимость его пиков окисления и восстановления на СУЭ, модифицированном УЧ, от концентрации на поверхности (табл.). Установлено, что токи редокс-пиков Fc в два раза меньше по сравнению с токами Fc-COOH. Кроме того, изменение высоты пиков с увеличением концентрации медиатора незначительно. По-видимому, это можно объяснить наличием электростатических взаимодействий в модифицирующем слое и влиянием стерических факторов, связанных с отсутствием заместителя в системе колец Fc.

Табл. Токи редокс-пиков Fc при варьировании его концентрации на электродной поверхности в среде 0.1 M HEPES pH 7.0

Table. Redox peak currents of various Fc concentrations at the electrode surface in 0.1 M HEPES pH 7.0

c_{Fc}, мМ	$I_{п_а}$, мкА	$I_{п_к}$, мкА
0.1	0.7 ± 0.6	–
0.2	1.5 ± 0.4	–
1.0	28 ± 4	23 ± 3
2.0	30 ± 5	25 ± 4
10.0	44 ± 5	32 ± 3
20.0	56 ± 6	47 ± 2

2.2. Электрохимические характеристики П5А на УЧ. На следующем этапе работы рассмотрены электрохимические характеристики другого типа медиаторов – производных П5А. Как показано ранее в работе [8], соотношение хиноновых и ареновых звеньев в составе макроциклов косвенно влияет на электрохимический сигнал этих соединений в силу воздействия стерических факторов, зависящих от расположения звеньев в молекуле и количества редокс-центров, участвующих в реакциях электронного обмена.

Макроцикл П5А 1 сочетает в своей структуре два ареновых и три хиноновых фрагмента, способных к обратимым превращениям по типу хинон-гидрохинон. Водный раствор П5А 1 капельно наносили на поверхность углеродного модификатора и регистрировали циклические вольтамперограммы (рис. 6, *а*). Пик окисления П5А 1 наблюдается при +0.4 В. При малых концентрациях высота этого пика возрастает с увеличением количества медиатора на поверхности электрода и достигает максимального значения при количестве вещества, равном 0.5 нмоль. Дальнейшее трехкратное увеличение количества П5А 1 приводит к снижению значений тока пика окисления в полтора раза (рис. 6, *б*). Возможно, это связано с образованием агрегатов макроцикла, что затрудняет процесс электронного обмена на границе раздела электрод – раствор.

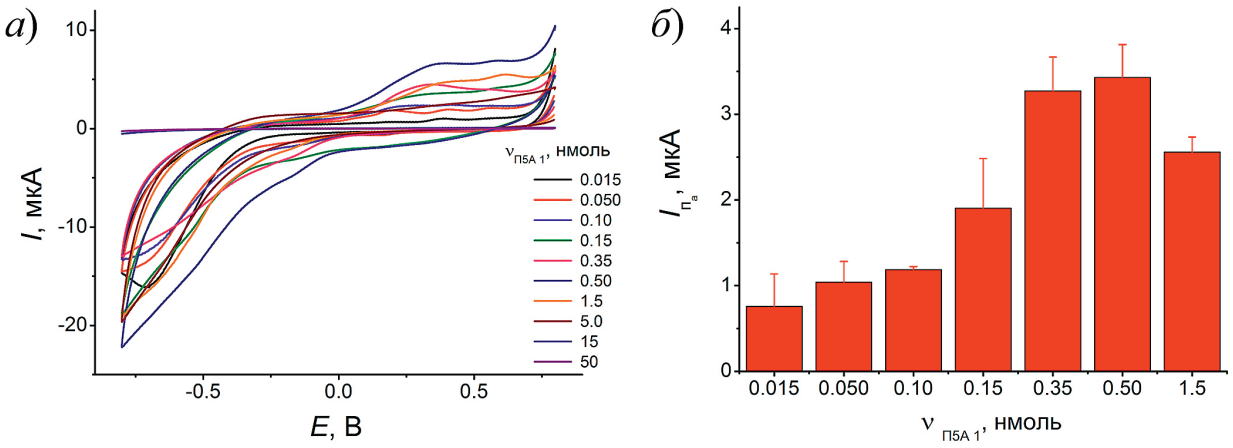


Рис. 6. Влияние количества П5А 1 на электроде на отклик СУЭ, модифицированного УЧ и П5А 1: *а*) циклические вольтамперограммы; *б*) токи пика окисления. Фоновый электролит – 0.1 М HEPES pH 7.0, $n = 4$

Fig. 6. Effect of P5A 1 quantity at the electrode on the response of GCE modified with CB and P5A 1: *a*) cyclic voltammograms; *b*) oxidation peak currents. Supporting electrolyte – 0.1 M HEPES pH 7.0, $n = 4$

Поскольку в случае П5А 1 значения токов пиков окисления на вольтамперограммах относительно невелики, а их изменение при варьировании концентрации соединения остается незначительным, то на следующем этапе исследований рассмотрены свойства П5А 2, в структуре которого два хиноновых фрагмента. В этом случае должно отличаться и предполагаемое число ионов водорода, которые могут влиять на ход процесса на электроде. Исследование концентрационной зависимости П5А 2 в тех же условиях, что и для П5А 1, показало, что редокс-пики на вольтамперограммах являются более выраженными (рис. 7, *а*), но разность потенциалов пиков увеличивается. Высота пиков окисления П5А 2 возрастает до максимального значения при количестве медиатора 0.15 нмоль/СУЭ. Дальнейшее увеличение концентрации П5А 2 на электроде не приводит к статистически значимому изменению токов окисления, однако при достижении 1 нмоль/СУЭ токи пика резко снижаются. При более высоких количествах П5А 2 (> 1 нмоль) происходит дальнейшее уменьшение токов вплоть до полного сглаживания пика на вольтамперограммах (рис. 7, *б*).

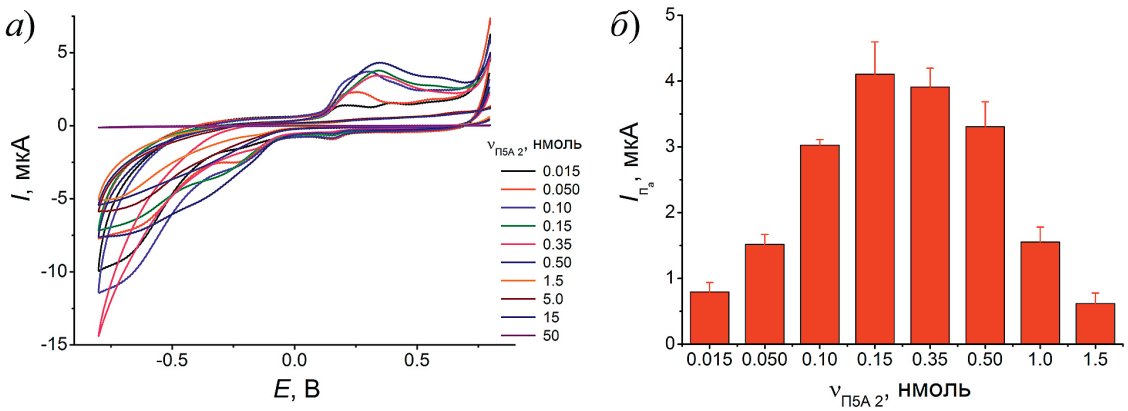


Рис. 7. Влияние количества П5А 2 на электроде на отклик СУЭ, модифицированного УЧ и П5А 2: *а*) циклические вольтамперограммы; *б*) токи пика окисления. Фоновый электролит – 0.1 М HEPES pH 7.0, $n = 4$

Fig. 7. Effect of P5A 2 quantity at the electrode on the response of GCE modified with CB and P5A 2: *a*) cyclic voltammograms; *b*) oxidation peak currents. Supporting electrolyte – 0.1 M HEPES pH 7.0, $n = 4$

Стабильность покрытия, получаемого адсорбцией медиатора на поверхности углеродного модификатора, изучена при концентрации макроцикла, отвечающей максимальному значению тока пика окисления. Для этого модифицированный УЧ и П5А 2 электрод помещали в ячейку с рабочим буферным раствором и проводили непрерывное десятикратное циклирование потенциала в диапазоне от –0.8 до +0.8 В (рис. 8).

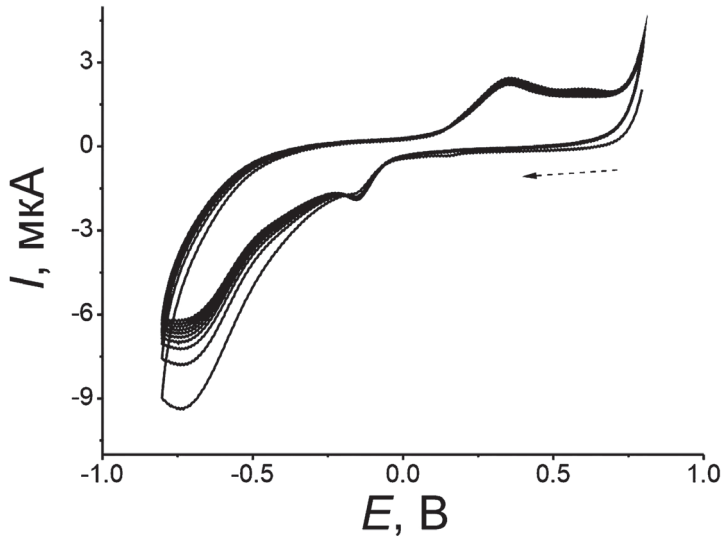


Рис. 8. Циклические вольтамперограммы СУЭ, модифицированного УЧ и П5А 2. Фоновый электролит – 0.1 М HEPES pH 7.0, 10 циклов

Fig. 8. Cyclic voltammograms on GCE modified with CB and P5A 2. Supporting electrolyte – 0.1 M HEPES pH 7.0, 10 cycles

Пик окисления П5А 2 при 0.35 В на циклической вольтамперограмме является более выраженным по сравнению с пиком П5А 1 в аналогичных условиях. Кроме того, на вольтамперограммах проявляется пик восстановления, который не всегда подлежит математической обработке по причине низкой воспроизводимости. С увеличением числа циклов сканирования потенциала значения токов пиков П5А 2 практически не меняются, что говорит о высокой степени адсорбции и стабильности покрытия на электроде. Тем не менее значения тока пика окисления достаточно малы.

С целью увеличения сигнала П5А 2 на поверхности электрода на следующем этапе исследования варьировали pH рабочего раствора. В кислой среде (pH 2.0–4.0) значения токов пиков окисления выше, чем при pH 7.0, но очень резко снижаются при трехкратном циклировании потенциала. Напротив, измерения при pH 8.0 показывают крайне малые значения, приближающиеся к значению 1.5 мкА, хотя изменение токов пика при трехкратном сканировании является незначительным. Также показано, что при проведении измерений в среде с pH 6.0 и 7.0 достигается максимальная обратимость редокс-процесса. Таким образом, для дальнейших исследований свойств покрытий использовали pH 7.0.

Для покрытия УЧ-П5А 3 проведена оценка аналогичных характеристик. Концентрационная зависимость приведена на рис. 9. Морфология циклических вольтамперограмм и зависимость токов пика окисления П5А 3 от количества макроцикла на электроде схожи с характеристиками, полученными для П5А 2.

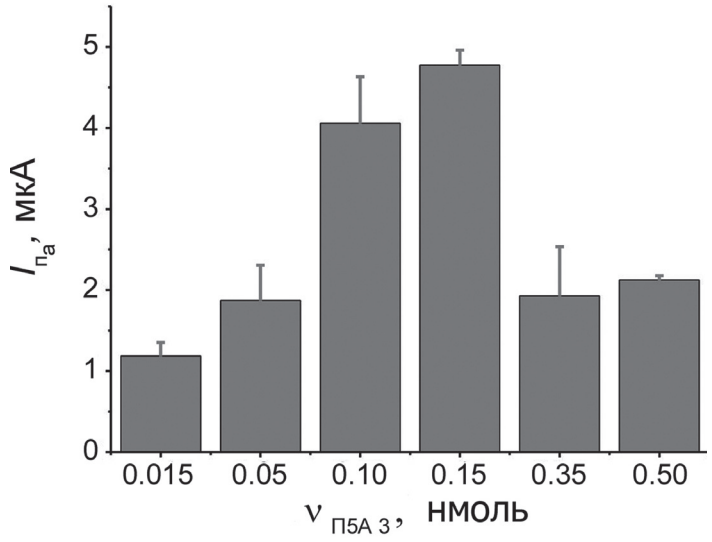


Рис. 9. Влияние количества П5А 3 на СУЭ, модифицированном УЧ, на токи пиков окисления медиатора в 0.1 M HEPES pH 7.0, $n = 4$

Fig. 9. Effect of P5A 3 quantity at GCE modified with CB on the oxidation peak currents of the mediator in 0.1 M HEPES pH 7.0, $n = 4$

Таким образом, электрохимические свойства модифицирующего слоя на основе УЧ и П5А 1–3 зависят от количества хиноновых звеньев в молекуле макроцикла, что объясняется изменением числа функциональных групп, способных к обратимому окислению или восстановлению на поверхности электрода. Влияние на характеристики покрытия оказывает не только кислотность среды, но и количество медиатора электронного переноса на УЧ. При достижении максимального значения тока пика окисления П5А на СУЭ дальнейшее увеличение количества макроцикла приводило к инактивации поверхности электрода непроводящими агрегатами.

2.3. Взаимное влияние двух медиаторов электронного переноса на характеристики покрытия. Применение медиаторов электронного переноса при сборке электрохимических сенсоров позволяет увеличивать отклик различных соединений. Рассмотрены характеристики покрытия при введении в состав модифицирующего слоя Fc или Fc-COOH в сочетании с П5А. Интерес представляет взаимное влияние двух медиаторов на характеристики покрытия за счет действия стерических факторов и электростатических взаимодействий между ферроценовым фрагментом и участками связывания макроцикла.

Предварительно была оптимизирована методика приготовления раствора, содержащего в равных количествах рассматриваемые производные ферроцена и макроциклы. Для этого готовили исходные растворы Fc-COOH, Fc и П5А 1, 2 и 3 в ацетоне. Затем растворы смешивали в необходимых пропорциях, сохраняя постоянной концентрацию ферроценового компонента и изменяя концентрацию макроцикла в 3 раза в меньшую и большую сторону. Концентрация Fc и Fc-COOH была выбрана с учетом установленных максимальных значений токов пика окисления на вольтамперограммах для каждого компонента в отдельности и составляла 0.3 мМ. Подбор концентрации макроциклического компонента проводили таким образом, чтобы высота и положение пиков на вольтамперных кривых были схожи с таковыми для ферроценовых медиаторов электронного переноса.

Полученную смесь медиаторов наносили капельно на поверхность УЧ, а затем регистрировали циклические вольтамперограммы (рис. 10, *а*) для каждого количественного соотношения медиаторов.

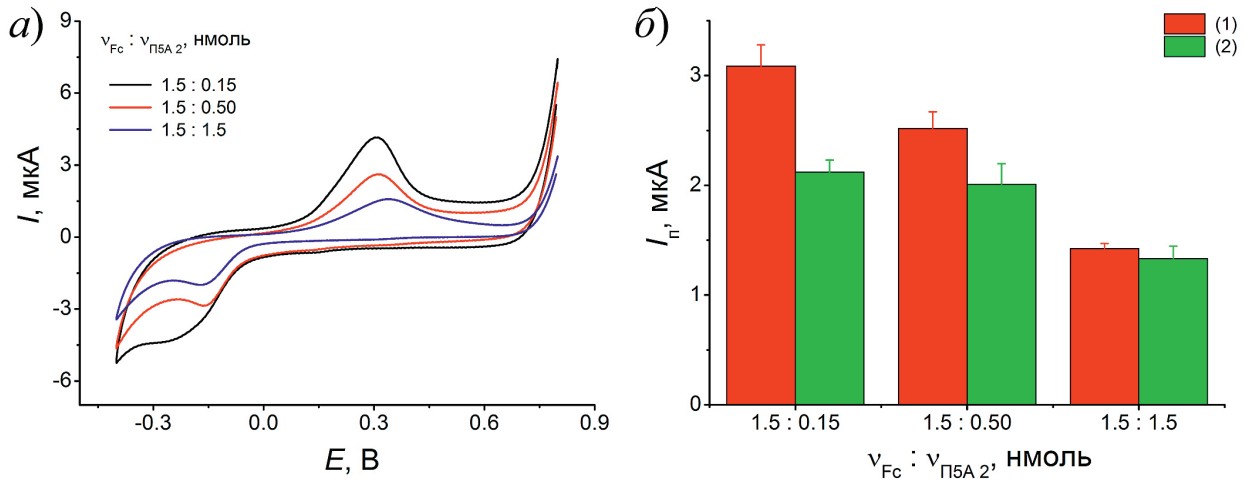


Рис. 10. Влияние количественного соотношения медиаторов на отклик СУЭ, модифицированном УЧ и сочетанием Fc и П5А 2: *а*) циклические вольтамперограммы; *б*) токи пика окисления. Фоновый электролит – 0.1 М HEPES pH 7.0, $n = 4$

Fig. 10. Effect of the quantitative ratio of the mediators on the response of GCE modified with CB and the mixture of Fc and P5A 2: *a*) cyclic voltammograms; *b*) oxidation peak currents. Supporting electrolyte – 0.1 M HEPES pH 7.0, $n = 4$

Использование сочетания двух медиаторов электронного переноса приводит к изменению формы циклических вольтамперограмм, которое заключается в присутствии пары пиков, что говорит об улучшении обратимости электронного переноса в слое. Однако необходимо отметить, что вместо двух пар пиков – по одной на каждый медиатор – на кривых регистрируется только одна. Увеличение концентрации макроциклического компонента приводит к снижению высоты пиков, в максимальной точке достигающих 3 мкА, и снижению обратимости в целом. Наблюдаемый эффект, возможно, связан с электростатическим отталкиванием положительно заряженных ионов ферроцения и катионных центров макроцикла, что приводит к недостаточной адсорбции П5А на поверхности УЧ. Снижение высоты пиков с увеличением концентрации макроцикла скорее всего связано с агрегацией П5А, которой не препятствует наличие второго медиатора.

Чтобы избежать агрегации макроциклического компонента и повлиять на распределение заряда в модифицирующем слое, использовано сочетание Fc-COOH с П5А 3. Наличие отрицательно заряженной карбоксильной группы должно способствовать адсорбции макроцикла за счет формирования на поверхности СУЭ так называемых полиэлектролитных слоев. Действительно, при регистрации циклических вольтамперограмм на СУЭ, модифицированном УЧ и сочетанием этих двух медиаторов (рис. 11, *а*), вид вольтамперных кривых изменяется. На анодной ветви вольтамперограмм, полученных при соотношении компонентов Fc-COOH : П5А, равном 31.5 : 0.15 и 1.5 : 0.5, наблюдаются два пика окисления, которые по положению на шкале потенциалов соответствуют окислению каждого из медиаторов по отдельности. Пики окисления имеют меньшее разрешение, чем пики восстановления на тех же кривых. При наибольшей концентрации макроцикла в слое на кривой снова проявляется только одна пара пиков. В данном случае концентрация П5А втрое превышала содержание Fc-COOH, что приводило к перекрыванию низкого сигнала редокс-превращений катиона ферроцения.

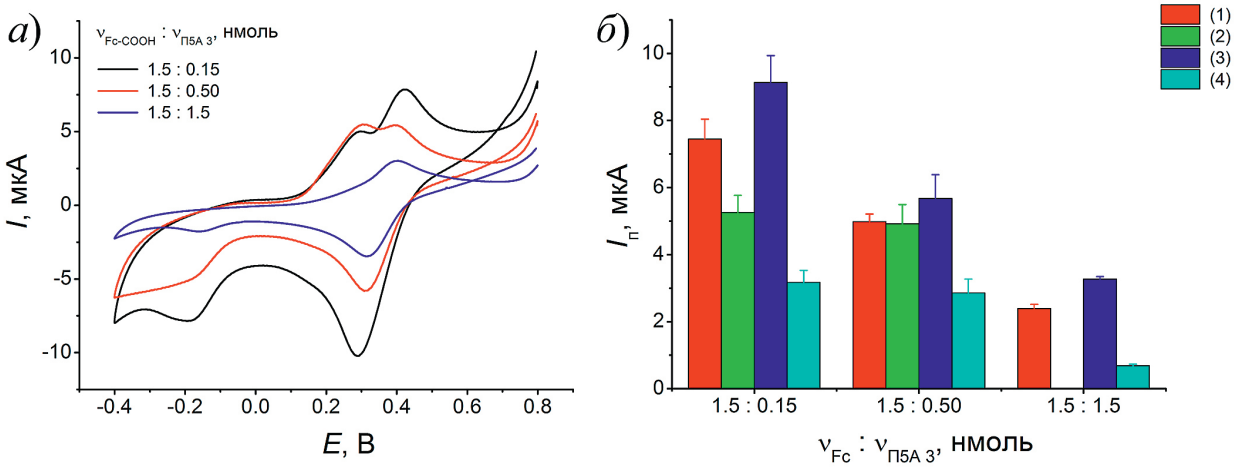


Рис. 11. Влияние количественного соотношения медиаторов на отклик СУЭ, модифицированном УЧ и сочетанием Fc-COOH и П5А 3: *а*) циклические вольтамперограммы; *б*) токи пиков окисления (1, 2) и восстановления (3, 4). Фоновый электролит – 0.1 М HEPES pH 7.0, $n = 4$

Fig. 11. Effect of the quantitative ratio of the mediators on the response of GCE modified with CB and the mixture of Fc-COOH and P5A 3: *a*) cyclic voltammograms; *b*) oxidation (1, 2) and reduction (3, 4) peak currents. Supporting electrolyte – 0.1 M HEPES pH 7.0, $n = 4$

Максимальные значения токов пиков получены для сочетания двух медиаторов электронного переноса в соотношении Fc-COOH : П5А 3, равном 1.5 : 0.15 нмоль на СУЭ. Это соотношение обеспечивает высокую воспроизводимость покрытия и удовлетворительные вольтамперные характеристики, поэтому оно было выбрано для дальнейших исследований. Но это покрытие, включающее два медиатора электронного переноса одновременно, было относительно нестабильным при многократном сканировании потенциала в связи с выходом Fc-COOH в раствор. Для решения этой проблемы можно использовать дополнительный слой, покрывающий медиаторы электронного переноса.

2.4. Полимерное покрытие для стабилизации модифицирующего слоя. Для предотвращения недостаточной адсорбции Fc-COOH на поверхности углеродного модификатора, верхний дополнительный слой модификатора должен удовлетворять некоторым требованиям, поскольку в слое уже находятся катионные и анионные центры. Во-первых, новый слой должен был отрицательно или положительно заряженным, чтобы электростатические взаимодействия, возникающие в слое, препятствовали потере составляющих. Во-вторых, модификатор должен обладать не только определенной плотностью, чтобы предотвратить смывание с поверхности рабочего электрода, но и достаточной проницаемостью для доступа к поверхности низкомолекулярных соединений, которые могут выступать в роли потенциальных аналитов.

Первым кандидатом на роль такого внешнего модификатора стал ПСС. Благодаря наличию анионных центров, ПСС должен вступать в электростатические взаимодействия с катионными центрами макроцикла на поверхности УЧ. ПСС капельно наносили на электрод, модифицированный УЧ и Fc-COOH с П5А 3 в соотношении 1.5 : 0.15. После высушивания при комнатной температуре электрод промывали дистиллированной водой для удаления несвязавшихся компонентов, помещали в рабочую ячейку и проводили пятикратное сканирование потенциала. Значения токов пика окисления после второго измерения стабилизировались в отличие от токов пика восстановления, которые снижались вплоть до нулево-

го значения. Таким образом, установлено, что наружный слой модификатора с анионными центрами негативно влияет на характеристики разработанного покрытия, снижая обратимость электронного переноса.

Поэтому анионный модификатор был заменен поликатионным соединением, в частности, ПАНИ, который активно применяется в качестве модифицирующего покрытия в составе электрохимических сенсоров [10]. Причем ПАНИ способен не только выполнять роль электроактивной подложки для иммобилизации биокомпонентов, но может быть и защитным слоем, который предотвращает смывание составляющих слоя и в то же время оставляет доступ аналита к рабочей поверхности электрода [10].

Электрополимеризацию анилина на немодифицированном СУЭ проводили из раствора мономера в щавелевой кислоте. Такой способ получения полимера обеспечивает большую упорядоченность звеньев получаемого полимерного продукта за счет допирования оксалат-ионами. Поскольку ПАНИ часто получают из неорганических кислот (серная, соляная, хлорная), использование щавелевой кислоты предполагает возможность работы в средах с более мягкими условиями. Процесс электрополимеризации инициируется катион-радикалом, возникающим при потенциалах в области +1.2 В. Оптимальное число циклов сканирования равно 4 и обеспечивает достаточную плотность полимера и равномерность распределения на поверхности электрода [10].

После электрополимеризации модифицированный электрод переносили в чистый буферный раствор и регистрировали циклические вольтамперограммы в отсутствие мономерной формы ПАНИ. В области 0.6 В наблюдается пик окисления, а при –0.3 В – пик восстановления, что соответствует паре пиков редокс превращений эмеральдина, являющегося электроактивной формой ПАНИ. Поскольку ПАНИ проявляет электроактивные свойства только в кислых средах, высота пика окисления при втором и последующем циклах сканирования резко снижалась, что объясняется возможной деактивацией полианилиновой пленки в нейтральной среде.

Электрополимеризация анилина из щавелевой кислоты поверх УЧ и Fc-COOH с П5А 3 дает интересные результаты. Отклик электрода после всех этапов модифицирования в чистом рабочем буферном растворе (рис. 12, *а*) стабилизируется уже к третьему циклу сканирования потенциала, а значения токов пиков окисления и восстановления составляют 75 ± 11 и 60 ± 10 мкА соответственно (рис. 12, *б*). Сравнивая результаты измерений, можно заметить, что значения токов пиков для ПАНИ в отсутствие и в присутствии других модификаторов различаются в два раза. В свою очередь, токи редокс-пиков СУЭ, модифицированного УЧ и сочетанием Fc-COOH и П5А 3, после нанесения ПАНИ становятся в 10 раз выше. Полученные результаты позволяют заключить, что при наличии двух медиаторов в составе модифицирующего слоя токи пиков окисления и восстановления ПАНИ растут за счет значимого вклада медиаторов в процессы электронного обмена на границе полимерного слоя.

На следующем этапе исследования проведена оценка вольтамперных характеристик полученного покрытия. Поскольку электроактивность ПАНИ сильно зависит от pH среды рабочего раствора, модифицированный электрод помещали в ячейку с УБР и регистрировали пять циклических вольтамперограмм в широком диапазоне потенциалов в ряду pH от 2.0

до 8.0 (с шагом через 1). На рис. 13 приведены значения токов пиков, полученных на пятом цикле сканирования потенциала.

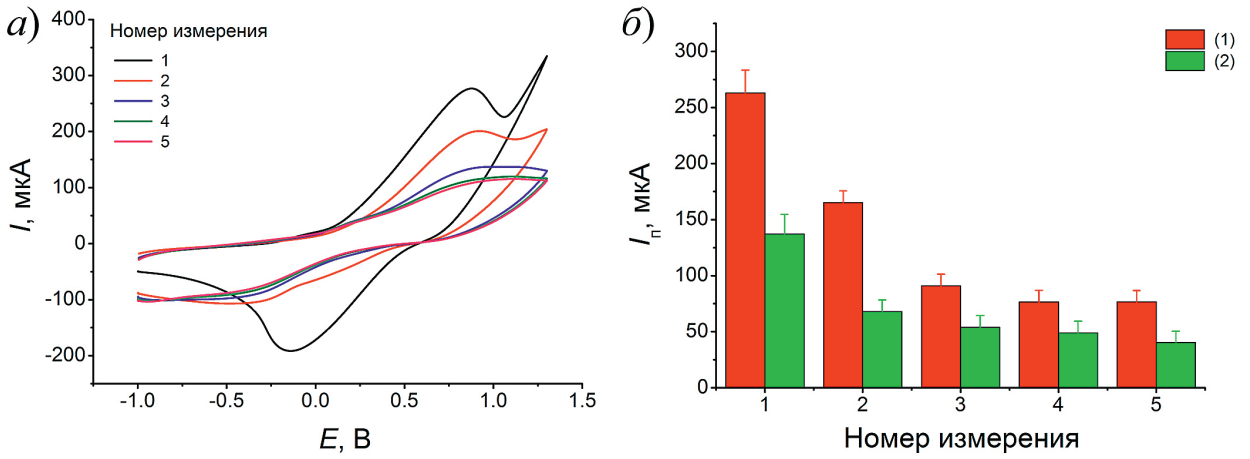


Рис. 12. Влияние числа циклов на отклик СУЭ, модифицированного УЧ, Fc-COOH с П5А 3 и ПАНИ: *а*) циклические вольтамперограммы и *б*) токи пика окисления (1) и восстановления (2) ПАНИ. Фоновый электролит – 0.1 М HEPES pH 7.0, $n = 4$

Fig. 12. Effect of the number of cycles on the response of GCE modified with CB, the mixture of Fc-COOH and P5A 3, and PANI: a) cyclic voltammograms; *b*) oxidation (1) and reduction (2) peak currents of PANI. Supporting electrolyte – 0.1 M HEPES pH 7.0, $n = 4$

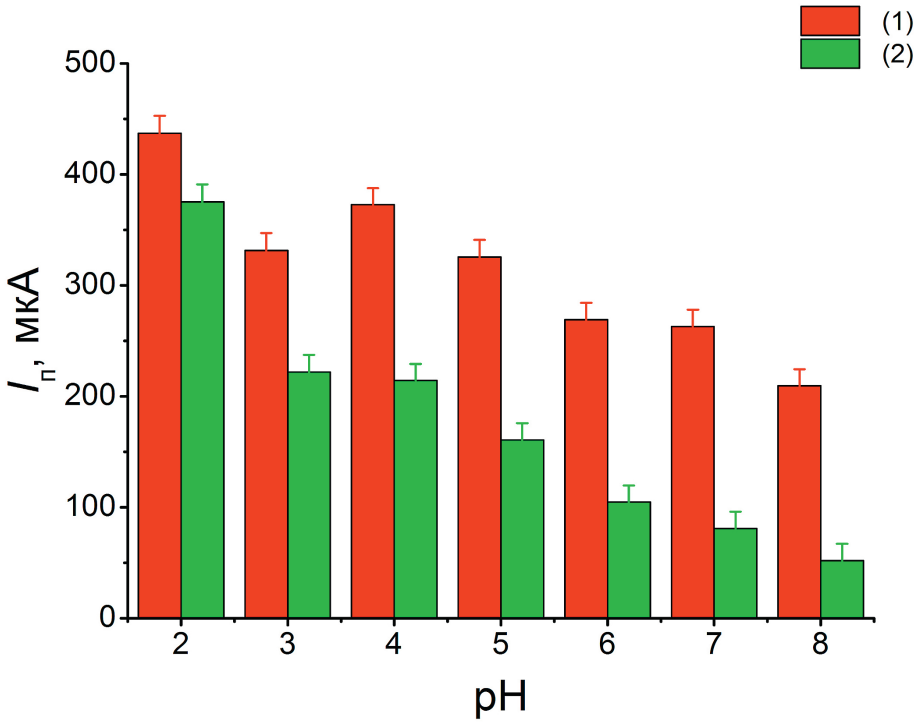


Рис. 13. Токи пиков окисления (1) и восстановления (2) ПАНИ в составе модифицирующего покрытия на основе УЧ, Fc-COOH с П5А 3 и ПАНИ на пятом цикле сканирования в УБР в зависимости от pH, $n = 4$

Fig. 13. Oxidation (1) and reduction (2) peak currents of PANI within the modifying coating based on CB, the mixture of Fc-COOH and P5A 3, and PANI during the fifth potential scan cycle in universal buffer at various pH values, $n = 4$

Изменение соотношения значений токов пиков окисления и восстановления свидетельствует о снижении обратимости электронного переноса в пленке ПАНИ. Так, в кислой среде (pH 2.0) соотношение близко к единице, тогда как в области нейтральных pH токи восстановления почти вдвое ниже. В щелочной области pH пики восстановления слабо выражены. Эти изменения хорошо заметны на пятом цикле сканирования потенциала, в то время как на первом цикле зависимость токов от pH практически отсутствует. Это можно объяснить отсутствием дополнительного притока ионов водорода при многократном циклировании потенциала, что осложняет протекание процесса окисления катиона ферроцения внутри слоя и нарушает его обратимость. Затруднение притока ионов водорода возникает вследствие увеличения pH, которое превращает ПАНИ в непроницаемую пленку, изолирующую внутренние составляющие компоненты модифицирующего слоя. Для подтверждения этой гипотезы проведен эксперимент с попеременным переносом модифицированного электрода в раствор с pH 4.0 и 7.0. Аналогично предыдущим измерениям токи редокс-пиков на первом цикле сканирования потенциала продемонстрировали отсутствие чувствительности к изменению pH среды (рис. 14, *а*). На рис. 14, *б* приведена зависимость токов пиков окисления и восстановления ПАНИ на пятом цикле, имеющая пилообразный характер: при попеременном переносе модифицированного электрода в растворы с различным pH значения практически точно возвращались к исходным.

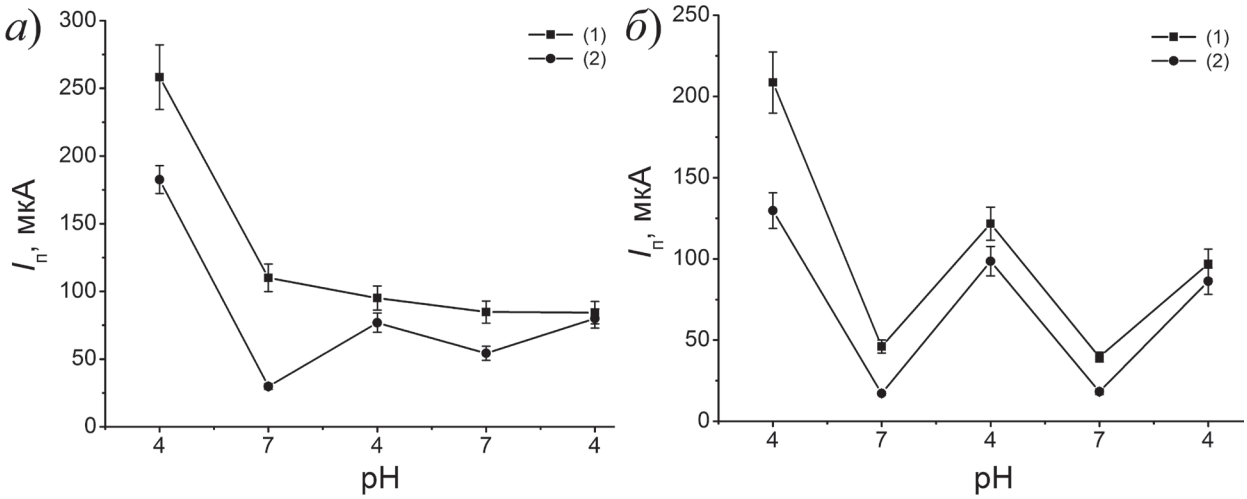


Рис. 14. Зависимость токов пиков окисления (1) и восстановления (2) на СУЭ, модифицированном УЧ, Fc-COOH с П5А 3 и ПАНИ, от pH УБР на первом (*а*) и пятом (*б*) циклах сканирования потенциала, $n = 3$

Fig. 14. Dependence of the oxidation (1) and reduction (2) peak currents on GCE modified with CB, the mixture of Fc-COOH and P5A 3, and PANI on the universal buffer pH during the first (*a*) and fifth (*b*) potential scan cycles, $n = 3$

Адсорбционная природа электродного процесса подтверждена при варьировании скорости сканирования потенциала. Ниже приведены уравнения билогарифмических зависимостей тока окисления (1) и восстановления (2) от скорости сканирования на пятом цикле.

$$\lg I_{п_а} = (-5.90 \pm 0.16) + (1.18 \pm 0.089) \lg \upsilon, \qquad R^2 = 0.9888 \qquad (1)$$

$$\lg I_{п_к} = (-5.73 \pm 0.14) + (0.93 \pm 0.073) \lg \upsilon, \qquad R^2 = 0.9848 \qquad (2)$$

Билогарифмическая зависимость носит линейный характер в диапазоне скорости сканирования от 5 до 400 мВ/с. Значения наклона зависимости составили 1.12 и –0.92 для окисления и восстановления соответственно.

Заключение

Разработанное покрытие на основе углеродной черни, сочетания частично окисленного производного П5А с Fc-COOH и ПАНИ может применяться для анализа соединений, превращения которых происходят с изменением pH среды, например, реакций с участием ферментов. ПАНИ в кислых средах обладает электроактивностью и играет роль изолятора при переходе в более щелочную область. Сочетание двух медиаторов электронного переноса в составе слоя позволяет получить более высокие значения токов пика окисления и восстановления полимера, а соответственно, повысить перспективность применения сенсора для определения низких концентраций предполагаемых аналитов.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
Conflicts of Interest. The authors declare no conflicts of interest.

Литература

1. *Ogoshi T., Kanai S., Fujinami S., Yamagishi T., Nakamoto Y. para*-Bridged symmetrical pillar[5]arenes: Their Lewis acid catalyzed synthesis and host-guest property // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130, No 15. P. 5022–5023. https://doi.org/10.1021/ja711260m.
2. *Cragg P.J., Sharma K.* Pillar[5]arenes: Fascinating cyclophanes with a bright future // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41, No 2. P. 597–607. https://doi.org/10.1039/C1CS15164A.
3. *Zhang H., Zhao Y.* Pillararene-based assemblies: Design principle, preparation and applications // Chem. Eur. J. 2013. V. 19, No 50. P. 16862–16879. https://doi.org/10.1002/chem.201301635.
4. *Dai X.-Y., Su Q.-L., Huang T.-T., Liu J., Wei T.-B., Yao H., Shi B., Lin Q.* Synthesis and applications of conjugated pillar[5]arenes // Tetrahedron. 2024. V. 159. Art. 134021. https://doi.org/10.1016/j.tet.2024.134021.
5. *Cao S., Zhou L., Liu C., Zhang H., Zhao Y., Zhao Y.* Pillararene-based self-assemblies for electrochemical biosensors // Biosens. Bioelectron. 2021. V. 181. Art. 113164. https://doi.org/10.1016/j.bios.2021.113164.
6. *Xia W., Hu X.-Y., Chen Y., Lin C., Wang L.* A novel redox-responsive pillar[6]arene-based inclusion complex with a ferrocenium guest // Chem. Commun. 2013. V. 49, No 44. P. 5085–5087. https://doi.org/10.1039/C3CC41903G.
7. *Zhang Z., Liang H., Li M., Shao L., Hua B.* Host–guest complexation of perethylated pillar[6]arene toward ferrocene derivatives both in solution and solid state: Different binding modes induced by minor structural changes of guests // Org. Lett. 2020. V. 22, No 4. P. 1552–1556. https://doi.org/10.1021/acs.orglett.0c00152.
8. *Shamagsumova R.V., Kulikova T.N., Porfireva A.V., Shurpik D.N., Stoikov I.I., Rogov A.M., Stoikov D.I., Evtugyn G.A.* Electrochemistry and electrochemical assessment of host–guest complexation of substituted pillar[m]arene[n]quinones // J. Electroanal. Chem. 2023. V. 938. Art. 117444. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2023.117444.
9. *Fernández L., Carrero H.* Electrochemical evaluation of ferrocene carboxylic acids confined on surfactant–clay modified glassy carbon electrodes: Oxidation of ascorbic acid and uric acid // Electrochim. Acta. 2005. V. 50, No 5. P. 1233–1240. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.08.016.
10. *Kulikova T.N., Porfireva A.V., Evtugyn G.A., Hianik T.* Electrochemical aptasensor with layer-by-layer deposited polyaniline for Aflatoxin M1 voltammetric determination // Electroanalysis. 2019. V. 31, No 10. P. 1913–1924. https://doi.org/10.1002/elan.201900274.

References

1. Ogoshi T., Kanai S., Fujinami S., Yamagishi T., Nakamoto Y. *para*-Bridged symmetrical pillar[5] arenes: Their Lewis acid catalyzed synthesis and host-guest property. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, vol. 130, no. 15, pp. 5022–5023. https://doi.org/10.1021/ja711260m.

2. Cragg P.J., Sharma K. Pillar[5]arenes: Fascinating cyclophanes with a bright future. *Chem. Soc. Rev*., 2012, vol. 41, no. 2, pp. 597–607. https://doi.org/10.1039/C1CS15164A.
3. Zhang H., Zhao Y. Pillararene-based assemblies: Design principle, preparation and applications. *Chem. –Eur. J.*, 2013, vol. 19, no. 50, pp. 16862–16879. https://doi.org/10.1002/chem.201301635.
4. Dai X.-Y., Su Q.-L., Huang T.-T., Liu J., Wei T.-B., Yao H., Shi B., Lin Q. Synthesis and applications of conjugated pillar[5]arenes. *Tetrahedron*, 2024, vol. 159, art. 134021. https://doi.org/10.1016/j.tet.2024.134021.
5. Cao S., Zhou L., Liu C., Zhang H., Zhao Y., Zhao Y. Pillararene-based self-assemblies for electrochemical biosensors. *Biosens. Bioelectron.*, 2021, vol. 181, art. 113164. https://doi.org/10.1016/j.bios.2021.113164.
6. Xia W., Hu X.-Y., Chen Y., Lin C., Wang L. A novel redox-responsive pillar[6]arene-based inclusion complex with a ferrocenium guest. *Chem. Commun*., 2013, vol. 49, no. 44, pp. 5085–5087. https://doi.org/10.1039/C3CC41903G.
7. Zhang Z., Liang H., Li M., Shao L., Hua B. Host–guest complexation of perethylated pillar[6]arene toward ferrocene derivatives both in solution and solid state: Different binding modes induced by minor structural changes of guests. *Org. Lett.*, 2020, vol. 22, no. 4, pp. 1552–1556. https://doi.org/10.1021/acs.orglett.0c00152.
8. Shamagsumova R.V., Kulikova T.N., Porfireva A.V., Shurpik D.N., Stoikov I.I., Rogov A.M., Stoikov D.I., Evtugyn G.A. Electrochemistry and electrochemical assessment of host–guest complexation of substituted pillar[m]arene[n]quinones. *J. Electroanal. Chem.*, 2023, vol. 938, art. 117444. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2023.117444.
9. Fernández L., Carrero H. Electrochemical evaluation of ferrocene carboxylic acids confined on surfactant–clay modified glassy carbon electrodes: Oxidation of ascorbic acid and uric acid. *Electrochim. Acta*, 2005, vol. 50, no. 5, pp. 1233–1240. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.08.016.
10. Kulikova T.N., Porfireva A.V., Evtugyn G.A., Hianik T. Electrochemical aptasensor with layer-by-layer deposited polyaniline for Aflatoxin M1 voltammetric determination. *Electroanalysis*, 2019, vol. 31, no. 10, pp. 1913–1924. https://doi.org/10.1002/elan.201900274.

Информация об авторах

Татьяна Николаевна Краснова, кандидат химических наук, младший научный сотрудник лаборатории исследований органических соединений Химического института им. А.М. Бутлерова, Казанский (Приволжский) федеральный университет

E-mail: *wefy2009@ya.ru*
ORCID: http://orcid.org/0000-0001-5400-3512

Мария Александровна Калинина, магистрант кафедры аналитической химии Химического института им. А.М. Бутлерова, Казанский (Приволжский) федеральный университет

E-mail: *masha.kalinina.2001@list.ru*

Дмитрий Николаевич Шурпик, кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры органической и медицинской химии Химического института им. А.М. Бутлерова, Казанский (Приволжский) федеральный университет

E-mail: *DNShurpik@mail.ru*
ORCID: http://orcid.org/0000-0002-7914-6533

Иван Иванович Стойков, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой органической и медицинской химии Химического института им. А.М. Бутлерова, Казанский (Приволжский) федеральный университет

E-mail: *Ivan.Stoikov@mail.ru*
ORCID: http://orcid.org/0000-0002-3019-7866

Геннадий Артурович Евтюгин, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической химии Химического института им. А.М. Бутлерова, Казанский (Приволжский) федеральный университет

E-mail: *Gennady.Evtugyn@kpfu.ru*
ORCID: http://orcid.org/0000-0002-4694-7836

Author Information

Tatiana N. Krasnova, Cand. Sci. (Chemistry), Junior Researcher, Laboratory of Organic Compounds Research, A.M. Butlerov Institute of Chemistry, Kazan Federal University
E-mail: *wefy2009@ya.ru*
ORCID: http://orcid.org/0000-0001-5400-3512

Mariya A. Kalinina, Master's Student, Department of Analytical Chemistry, A.M. Butlerov Institute of Chemistry, Kazan Federal University
E-mail: *masha.kalinina.2001@list.ru*

Dmitry N. Shurpik, Cand. Sci. (Chemistry), Associate Professor, Department of Organic and Medicinal Chemistry, A.M. Butlerov Institute of Chemistry, Kazan Federal University
E-mail: *DNShurpik@mail.ru*
ORCID: http://orcid.org/0000-0002-7914-6533

Ivan I. Stoikov, Dr. Sci. (Chemistry), Full Professor, Head of Department of Organic and Medicinal Chemistry, A.M. Butlerov Institute of Chemistry, Kazan Federal University
E-mail: *Ivan.Stoikov@mail.ru*
ORCID: http://orcid.org/0000-0002-3019-7866

Gennady A. Evtugyn, Dr. Sci. (Chemistry), Full Professor, Head of Department of Analytical Chemistry, A.M. Butlerov Institute of Chemistry, Kazan Federal University
E-mail: *Gennady.Evtugyn@kpfu.ru*
ORCID: http://orcid.org/0000-0002-4694-7836

Поступила в редакцию 16.09.2024 Received September 16, 2024
Принята к публикации 15.10.2024 Accepted October 15, 2024

Оригинальная статья

УДК 546.47 + 546.171.75
https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.1.24-36

Стабилизация Zn(IV) и каркаса N_{12} в $Zn(N_{12})$: квантово-химическое рассмотрение в рамках метода DFT

Д.В. Чачков[1], О.В. Михайлов[2] ✉

[1] Казанское отделение Межведомственного суперкомпьютерного центра – филиал федерального государственного автономного учреждения «Федеральный научный центр Научно-исследовательский институт системных исследований Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», г. Казань, Россия

[2] Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань, Россия

✉*ovm@kstu.ru*

Аннотация

С использованием трех версий теории функционала плотности (DFT), в частности, DFT M06/TZVP, DFT B3PW91/TZVP и DFT OPBE/TZVP, впервые показана возможность существования соединения цинка с азотом с соотношением Zn : N = 1 : 12. Представлены его структурные параметры: группировка атомов ZnN_4 имеет тетрагонально-пирамидальную структуру со значительным (более 60°) отклонением от компланарности, а длины связей, образованных атомами азота и атомом цинка, несколько различаются между собой. Некомпланарной является и группировка атомов N_4, а невалентные углы в ней, образованные тремя соседними атомами, существенно отличаются от 90°. Аналогичная некомпланарность имеет место и в случае каждого из четырех пятичленных циклов, содержащих атом металла и четыре атома азота. Рассчитаны также термодинамические параметры и данные NBO-анализа для этого соединения. Данные, полученные с использованием трех указанных выше квантово-химических методов, хорошо согласуются между собой.

Ключевые слова: $Zn(N_{12})$, молекулярная структура, метод DFT.

Благодарности. Все квантово-химические расчеты проведены в Межведомственном суперкомпьютерном центре Российской академии наук – филиале Федерального государственного учреждения «Федеральный научный центр Научно-исследовательский институт системных исследований Российской академии наук» (http://www.jscc.ru), которому авторы выражают свою искреннюю признательность за оказанную техническую поддержку.

Д.В. Чачков выражает благодарность за финансовую поддержку в рамках государственного задания Научно-исследовательского центра «Курчатовский Институт» (грант FNEF-2024-0016).

Для цитирования: *Чачков Д.В., Михайлов О.В.* Стабилизация Zn(IV) и каркаса N_{12} в $Zn(N_{12})$: квантово-химическое рассмотрение в рамках метода DFT // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2025. Т. 167, кн. 1. С. 24–36. https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.1.24-36.

Original article

https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.1.24-36

Stabilization of Zn(IV) and N_{12} backbone in Zn(N_{12}): A quantum-chemical study by DFT method

D.V. Chachkov[1], O.V. Mikhailov[2] ✉

[1] *Kazan Department of Joint Supercomputer Center of Russian Academy of Sciences – Branch of Federal Scientific Center "Scientific Research Institute for System Analysis of National Research Center "Kurchatov Institute", Kazan, Russia*

[2] *Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia*

✉*ovm@kstu.ru*

Abstract

The potential existence of a zinc–nitrogen compound with Zn : N = 1 : 12, a ratio previously unknown for these elements, was shown using three versions of density functional theory (DFT): DFT M06/TZVP, DFT B3PW91/TZVP, and DFT OPBE/TZVP. Its structural parameters were determined: the group of ZnN_4 atoms has a tetragonal-pyramidal geometry with a significant (exceeding 60°) deviation from coplanarity, and the bond lengths between the nitrogen atoms and the zinc atom exhibit slight variations. The group of N_4 atoms is also non-coplanar, and the non-bond angles in it, formed by three neighboring atoms, deviate very significantly from 90°. A similar non-coplanarity occurs in the four five-membered rings, each containing the metal atom and four nitrogen atoms. The thermodynamic parameters and NBO values were calculated. The results obtained using the above three quantum-chemical methods are in good agreement.

Keywords: Zn(N_{12}), molecular structure, DFT method

Acknowledgments. All quantum-chemical calculations were performed at the Joint Supercomputer Center of Russian Academy of Sciences – Branch of Federal Scientific Center "Scientific Research Institute for System Analysis of the Russian Academy of Sciences" (http://www.jscc.ru), which is acknowledged for the technical support.

D.V. Chachkov's work was funded as part of the state assignment to the National Research Center "Kurchatov Institute" (project no. FNEF-2024-0016).

For citation: Chachkov D.V., Mikhailov O.V. Stabilization of Zn(IV) and N_{12} backbone in Zn(N_{12}): A quantum-chemical study by DFT method. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2025, vol. 167, no. 1, pp. 24–36. https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.1.24-36. (In Russian)

Введение

В работе [1] на основе квантово-химических расчетов с помощью методов DFT B3PW91/TZVP, MP2/TZVP и MP3/TZVP установлены молекулярная и электронная структура макроциклического соединения углерода с азотом (рис. 1, *a*) с необычным соотношением между числом атомов углерода и азота (1:12) и показана принципиальная возможность его существования.

В более позднем исследовании [2] показано, что аналогичные по составу и структуре соединения (рис. 1, *б*) могут образовывать 3*d*-элементы (M), в частности, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu. Образование таких соединений способствует стабилизации неустойчивого, согласно данным [3–10], циклического двенадцатиатомного фрагмента, состоящего из атомов азота. При этом среди 3*d*-элементов – «стабилизаторов» данной структуры отсутствуют первый и последний элементы (Sc и Zn), так как, исходя из их валентных состояний, возможность образования соединений типа MN_{12} крайне маловероятна.

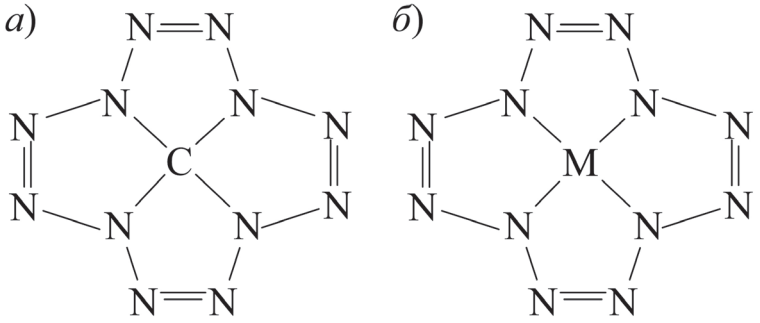


Рис. 1. Структура макроциклических соединений CN_{12} (*а*) и MN_{12} (*б*). Цитировано по [2]
Fig. 1. Structure of the macrocyclic compounds CN_{12} (*a*) and MN_{12} (*b*). Cited from [2]

Тем не менее согласно данным работы [11] Zn в принципе может образовывать комплексы с (NNNN)-донорноатомными макроциклическими лигандами (порфиразин или его [бензо]-аннелированные замещенные и оксо-лиганд) во внутренней координационной сфере, в которых степень его окисления равна +4. С другой стороны, Zn отличается достаточно высоким сродством к атомам азота и, согласно литературным данным [12–21], образует ряд бинарных соединений, соотношение Zn : N в которых варьируется от 3 : 2 (нитрид цинка Zn_3N_2) до 1 : 10 (пентазолат цинка $Zn(N_5)_2$). Поэтому можно предполагать возможность существования соединения типа ZnN_{12}. Тем не менее какая-либо информация о таком соединении, а также о других соединениях цинка с азотом с соотношением Zn : N > 1 : 10 в литературе отсутствует, хотя упоминается возможность применения соединений цинка с азотом с высоким содержанием последнего в качестве потенциальных высокоэнергетических материалов [12–21].

С учетом вышеизложенного, настоящая работа посвящена оценке возможности существования соединения $Zn(N_{12})$ и его структурной формулы с использованием трех различных вариантов метода DFT (DFT B3PW91/TZVP, DFT M06/TZVP и DFT OPBE/TZVP).

1. Метод расчета

В качестве основного метода расчета использован вариант теории функционала плотности DFT M06/TZVP, который сочетает в себе наиболее современный гибридный функционал M06, созданный специально для расчета соединений d-элементов, со стандартным валентно-расщепленным базисным набором TZVP [22]. Для сравнения также проведен расчет с использованием альтернативных вариантов метода DFT с базисным набором TZVP и другими функционалами (B3PW9 [23–28] и негибридный функционал OPBE [29, 30]). Использование метода DFT B3PW91/TZVP в данном случае обусловлено возможностью получить, как правило, наиболее точные (то есть близкие к экспериментальным) значения геометрических параметров молекулярных структур, а также значительно более точные значения термодинамических и других физико-химических параметров по сравнению с

другими вариантами метода DFT [23–25]. Метод DFT OPBE/TZVP в случае комплексов 3*d*-элементов дает достаточно точное соотношение высокой плотности высокоспинового состояния по отношению к низкоспиновому состоянию и в то же время надежно характеризует геометрические параметры молекулярных структур наблюдаемых металлокомплексов [30–34]. При этом методы DFT B3PW91/TZVP и DFT OPBE/TZVP являются менее затратными по времени и ресурсам по сравнению с методом DFT M06/TZVP.

Расчеты проводили с использованием пакета программ Gaussian09 [35]. Соответствие найденных стационарных точек минимума энергии во всех случаях доказывали вычислением вторых производных энергии по координатам атомов. При этом все равновесные структуры, соответствующие точкам минимума на поверхностях потенциальной энергии, имели только действительные (и всегда положительные) значения частот. Из оптимизированных молекулярных структур для дальнейшего рассмотрения выбирали структуру с наименьшей полной энергией. Анализ Natural Bond Orbital (NBO) проводился с помощью NBO версии 3.1, интегрированной с пакетом программ Gaussian09 [35] согласно методике [36]. Стандартные термодинамические параметры образования, а именно стандартную энтальпию ΔH^0_f, стандартную энтропию S^0_f и стандартную энергию Гиббса ΔG^0_f для исследуемого соединения Zn(N_{12}) рассчитывали по методике, описанной в [37].

2. Результаты и их обсуждение

Рассчитанные с помощью каждого из трех вариантов метода DFT важнейшие длины связей и валентные углы в Zn(N_{12}) приведены в табл. 1. Прежде всего следует отметить, что, несмотря на различие в используемых функционалах, все три варианта DFT дают одну и ту же качественную и количественную картину для данного соединения. Одним из примечательных моментов является степень некомпланарности группировки атомов ZnN_4 (хелатного узла), которая может быть количественно оценена по величине отклонения суммы валентных углов, образованных двумя соседними атомами азота и атомом цинка, от величины суммы внутренних углов в плоском четырехугольнике, равной 360°. Как видно из представленных в табл. 1 данных, эта группировка атомов в рамках каждого из методов квантово-химического расчета имеет тетрагонально-пирамидальное строение со значительным (более 60°) отклонением от плоскости, образованной четырьмя атомами азота, связанными с атомом Zn. Группировка же из четырех атомов азота, входящих в хелатный узел, также не является строго плоской, поскольку сумма невалентных углов N1N4N7, N4N7N10, N7N10N1 и N10N1N4 в соединении отличается от значения 360.0°, хотя и в меньшей степени, чем в случае хелатного узла.

Следует отметить, что в этом отношении Zn(N_{12}) существенно отличается от сходных по составу соединений M(N_{12}), образованных другими 3*d*-элементами [2], в каждом из которых вышеуказанная сумма невалентных углов равна 360.0° и, следовательно, группировка атомов (N1N4N7N10) является строго плоской, имея форму либо квадрата, либо равнобедренной трапеции. Другой отличительной особенностью Zn(N_{12}) является то, что среди четырех связей Zn–N три различны по своей длине, тогда как в остальных соединениях M(N_{12}) имеет место либо их попарное равенство, либо идентичность всех связей [2]. Длины связей между атомами азота попарно равны между собой, но одинаковых пар среди них нет (табл. 1).

Табл. 1. Важнейшие длины связей, валентные и невалентные углы в молекулярной структуре $Zn(N_{12})$
Table 1. Key bond lengths, bond and non-bond angles in the molecular structure of $Zn(N_{12})$

Параметр молекулярной структуры	Рассчитано методом DFT		
	M06/TZVP	B3PW91/TZVP	OPBE/TZVP
1	2	3	4
Длины связей M–N в хелатном узле ZnN_4, пм			
Zn1N1	201.3	201.2	198.4
Zn1N4	194.1	194.2	191.9
Zn1N7	201.3	201.2	198.4
Zn1N10	197.0	195.8	191.1
Длины связей между атомами азота в макроцикле N_{12}, пм			
N1N2	146.5	143.6	140.1
N2N3	124.7	125.3	126.0
N3N4	135.1	135.3	135.7
N4N5	135.1	135.3	135.7
N5N6	124.7	125.3	126.0
N6N7	146.5	143.6	140.1
N7N8	125.0	126.5	130.8
N8N9	137.0	135.1	130.4
N9N10	130.9	131.7	134.5
N10N11	130.9	131.7	134.5
N11N12	137.0	135.1	130.4
N12N1	125.0	126.5	130.8
Валентные углы между атомами азота и цинка в хелатном узле ZnN_4, °			
1	2	3	4
N1Zn1N4	72.3	72.0	73.2
N4Zn1N7	72.3	72.0	73.2
N7Zn1N10	75.1	75.1	76.3
N10Zn1N1	75.1	75.1	76.3
Сумма валентных углов (*BAS*), °	**294.8**	**294.2**	**299.0**
Отклонение от компланарности, °	**65.2**	**65.8**	**61.0**
Невалентные углы между атомами азота в хелатном узле ZnN_4, °			
N1N4N7	101.6	101.5	100.2
N4N7N10	78.3	78.7	80.1
N7N10N1	96.3	96.2	95.8
N10N1N4	78.3	78.7	80.1
Сумма невалентных углов (NBAS), °	354.5	355.1	356.2
Отклонение от компланарности, °	5.5	4.9	3.8
Валентные углы в пятичленных металлоциклах, °			
Zn1N1N2	113.6	114.2	115.2
N1N2N3	110.8	111.4	113.0
N2N3N4	114.5	113.7	112.3

Окончание табл. 1 / End of Table 1

1	2	3	4
N3N4Zn1	118.6	118.3	118.5
N4Zn1N1	72.3	72.0	73.2
Сумма валентных углов (BAS[51]), °	529.8	529.6	532.2
Zn1N4N5	118.6	118.3	118.5
N4N5N6	114.5	113.7	112.3
N5N6N7	110.8	111.4	113.0
N6N7Zn1	113.6	114.2	115.2
N7Zn1N4	72.3	72.0	73.2
Сумма валентных углов (BAS[52]), °	529.8	529.6	532.2
Zn1N7N8	113.4	113.6	113.4
N7N8N9	119.2	118.9	118.6
N8N9N10	106.0	107.0	108.9
N9N10Zn1	117.7	118.0	118.3
N10Zn1N7	75.1	75.1	76.3
Сумма валентных углов (BAS[53]), °	531.4	532.6	535.5
ZnN10N11	117.7	118.0	118.3
N10N11N12	106.0	107.0	108.9
N11N12N1	119.2	118.9	118.6
N12N1Zn1	113.4	113.6	113.4
N1Zn1N10	75.1	75.1	76.3
Сумма валентных углов (BAS[54]), °	531.4	532.6	535.5
Отклонение макроцикла N_{12} от компланарности, °	67.9	67.6	72.2

Все четыре металлохелатных цикла, содержащие по четыре атома азота и атом Zn, а также хелатный узел ZnN_4 и группировка из атомов азота N4, образующих этот самый узел, некомпланарны. Степень отклонения этих циклов от компланарности, как правило, составляет от 4° до 10°, то есть является промежуточной между степенями некомпланарности указанных выше фрагментов молекулярной структуры. В связи с этим вполне естественно, что и состоящий из атомов азота двенадцатичленный макроцикл также оказывается некомпланарным (степень отклонения от компланарности составляет 67.9, 67.6 и 72.2° по данным DFT M06/TZVP, DFT B3PW91/TZVP и DFT OPBE/TZVP соответственно). Для сравнения отметим, что, по данным [2], макроцикл молекулярной структуры соединения $H_4(N_{12})$, при замещении всех четырех атомов водорода образует металлсодержащие соединения состава $M(N_{12})$, согласно данным расчета методом DFT M06/TZVP имеет отклонение от компланарности, равное 137.7°.

Изображение молекулярной структуры $Zn(N_{12})$ по данным метода DFT M06/TZVP представлено на рис. 2, из которого следует, что в молекуле отсутствуют элементы симметрии, то есть она имеет группу симметрии C_1. Это согласуется с данными для молекулярной структуры макроциклического соединения $H_4(N_{12})$, которая является полностью асимметричной [2]. Принимая во внимание это обстоятельство, можно ожидать, что рассматриваемое сое-

динение $Zn(N_{12})$ будет иметь значительный дипольный момент. Это подтверждается методами DFT M06/TZVP, DFT B3PW91/TZVP и DFT OPBE/TZVP, согласно которым дипольный момент равен 5.16, 5.44 и 4.90 Д соответственно.

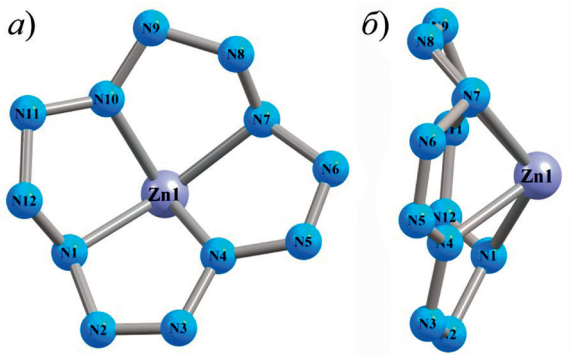


Рис. 2. Изображения молекулярной структуры $Zn(N_{12})$, полученной в результате расчета методом DFT M06/TZVP: вид спереди (*а*), вид сбоку (*б*)

Fig. 2. Molecular structure of $Zn(N_{12})$, as computed by DFT M06/TZVP: front view (*a*), side view (*b*)

Ключевые данные NBO анализа $Zn(N_{12})$ в рамках каждого из вышеуказанных вариантов метода DFT представлены в табл. 2. Эффективные заряды на атоме Zn значительно отличаются от значения +4.000 ē, которое должно наблюдаться в том случае, если все химические связи между атомами цинка и азота являются ионными. Отметим также, что заряды на атомах азота заметно отличаются, что является логичным, если принять во внимание асимметричность молекулярной структуры $Zn(N_{12})$ и неэквивалентность атомов азота.

Табл. 2. Данные NBO анализа для $Zn(N_{12})$, рассчитанные с использованием методов DFT M06/TZVP, DFT B3PW91/TZVP и DFT OPBE/TZVP

Table 2. NBO values for $Zn(N_{12})$ obtained by DFT M06/TZVP, DFT B3PW91/TZVP, and DFT OPBE/TZVP

Метод DFT	Эффективный заряд на атоме в единицах заряда электрона (ē)						
	Zn1	N1 (N4)	N2 (N6)	N3 (N5)	N7 (N10)	N8 (N12)	N9 (N11)
M06/TZVP	1.004	–0.222 (–0.366)	–0.015 (–0.015)	0.041 (0.041)	–0.221 (–0.281)	0.045 (0.045)	–0.029 (–0.029)
B3PW91/TZVP	1.037	–0.215 (–0.391)	–0.025 (–0.025)	0.040 (0.040)	–0.215 (–0.237)	0.059 (0.059)	–0.064 (–0.064)
OPBE/TZVP	1.010	–0.224 (–0.332)	–0.006 (–0.006)	0.026 (0.026)	–0.223 (–0.293)	0.032 (0.032)	–0.022 (–0.022)

Величины зарядов на различных атомах в рамках одного метода DFT отличаются в большей степени, чем величины зарядов на одних и тех же атомах, полученные с помощью разных методов расчета (табл. 2). Величины эффективных зарядов свидетельствуют о высокой степени делокализации электронной плотности в пределах всей молекулярной структуры. Основное состояние $Zn(N_{12})$, судя по численному значению квадрата оператора углового момента полного спина системы <S**2>, который, по данным всех использованных методов DFT, равен 0.0000, есть спиновый синглет. При этом ближайшее по энергии возбужденное состояние с иным значением спиновой мультиплетности имеет энергию, превышающую энергию основного состояния на 47.9 (M06/TZVP), 36.9 (B3PW91/TZVP) и 30.1 (OPBE/TZVP) кДж/моль.

Стандартные термодинамические параметры образования ($\Delta H^0_{f,\,298}$, $S^0_{f,\,298}$ и $\Delta G^0_{f,\,298}$) для Zn(N_{12}), полученные методами DFT M06/TZVP и DFT OPBE/TZVP, представлены в табл. 3. Значения стандартной энергии Гиббса $\Delta G^0_{f,\,298}$ для этого соединения положительны и достаточно велики (хотя и заметно различаются между собой в зависимости от метода расчета). Поэтому очевидно, что Zn(N_{12}) не может быть получено из простых веществ, то есть при непосредственном взаимодействии между элементным цинком и диазотом N_2. Это обстоятельство, однако, не является препятствием для получения этого вещества в реальном химическом эксперименте.

Табл. 3. Стандартные термодинамические параметры образования Zn(N_{12}) по данным методов DFT M06/TZVP, B3PW91/TZVP и OPBE/TZVP

Table 3. Standard thermodynamic parameters of Zn(N_{12}) formation based on DFT M06/TZVP, B3PW91/TZVP, and OPBE/TZVP

Метод DFT	Стандартные термодинамические параметры образования		
	$\Delta H^0_{f,\,298}$, кДж/моль	$S^0_{f,\,298}$, Дж/моль·К	$\Delta G^0_{f,\,298}$, кДж/моль
M06/TZVP	1990.4	401.5	2223.3
B3PW91/TZVP	1805.4	397.3	2039.6
OPBE/TZVP	1626.5	404.4	1858.6

Заключение

Данные каждого из трех вариантов квантово-химического расчета по методу DFT однозначно предсказывают возможность существования соединения цинка с азотом, имеющего необычное соотношение этих элементов в молекулярной структуре, а именно Zn : N = 1 : 12. Это выходит за рамки привычных представлений о валентных возможностях цинка, поскольку в данном случае атом цинка связан с окружающими атомами азота четырьмя одинарными связями Zn–N, образованными по обменному механизму формирования химической связи. Из этого, в свою очередь, следует, что в соответствии с понятием «степень окисления» в этом соединении степень окисления цинка равна +4, то есть присутствует Zn(IV). Рассчитанные длины связей Zn–N находятся в диапазоне 190–205 пм и согласуются с длинами одинарных связей между этими элементами с учетом радиусов их атомов. По этому показателю Zn(N_{12}) стоит особняком среди аналогичных соединений других 3*d*-элементов.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Conflicts of Interest. The authors declare no conflicts of interest.

Литература

1. *Chachkov D.V., Mikhailov O.V.* A new chemical compound with an unusual ratio of number of carbon and nitrogen atoms – C(N_{12}): Quantum-chemical modelling // RSC Adv. 2021. V. 11, No 57. P. 35974–35981. http://doi.org/10.1039/d1ra07549g.
2. *Mikhailov O.V., Chachkov D.V.* Twelve-nitrogen-atom cyclic structure stabilized by 3*d*-element atoms: Quantum chemical modeling // Int. J. Mol. Sci. 2022. V. 23, No 12. Art. 6560. https://doi.org/10.3390/ijms23126560.

3. *Klapötke T.M., Harcourt R.D.* The interconversion of N_{12} to N_8 and two equivalents of N_2 // J. Mol. Struct.: THEOCHEM. 2001. V. 541, Nos 1–3. P. 237–242. https://doi.org/10.1016/S0166-1280(00)00805-8.
4. *Olah G.A., Prakash G.K.S., Rasul G.* N_6^{2+} and N_4^{2+} dications and their N_{12} and N_{10} azido derivatives: DFT/GIAO-MP2 theoretical studies // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123, No 14. P. 3308–3310. https://doi.org/10.1021/ja002253y.
5. *Li Q.S., Zhao J.F.* Theoretical study of potential energy surfaces for N_{12} clusters // J. Phys. Chem. A. 2002. V. 106, No 21. P. 5367–5372. https://doi.org/10.1021/jp020110n.
6. *Bruney L.Y., Bledson T.M., Strout D.L.* What makes an N_{12} cage stable? // Inorg. Chem. 2003. V. 42, No 24. P. 8117–8120. https://doi.org/10.1021/ic034696j.
7. *Samartzis P.C., Wodtke A.M.* All-nitrogen chemistry: How far are we from N_{60}? // Int. Rev. Phys. Chem. 2006. V. 25, No 4. P. 527–552. https://doi.org/10.1080/01442350600879319.
8. *Greschner M.J., Zhang M., Majumdar A., Liu H., Peng F., Tse J.S., Yao Y.* A new allotrope of nitrogen as high-energy density material // J. Phys. Chem. A. 2016. V. 120, No 18. P. 2920–2925. https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b01655.
9. *Mikhailov O.V., Chachkov D.V.* Molecular structures and thermodynamics of stable N_4, N_6 and N_8 neutral poly-nitrogens according to data of QCISD(T)/TZVP method // Chem. Phys. Lett. 2020. V. 753. Art. 137594. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137594.
10. *Mikhailov O.V.* Molecular and electronic structures of neutral polynitrogens: Review on the theory and experiment in 21st century // Int. J. Mol. Sci. 2022. V. 23, No 5. Art. 2841. https://doi.org/10.3390/ijms23052841.
11. *Mikhailov O.V., Chachkov D.V.* About of possibility of existence of Zn(IV) oxidation state in heteroligand complexes with porphyrazine, *trans*-di[benzo]porphyrazine, phthalocyanine, and oxo ligands: Quantum-chemical review // Comments Inorg. Chem. 2020. V. 40, No 3. P. 107–115. https://doi.org/10.1080/02603594.2020.1718120.
12. *Xu Y., Wang P., Lin Q., Lu M.* A carbon-free inorganic–metal complex consisting of an all-nitrogen pentazole anion, a Zn(II) cation and H_2O // Dalton Trans. 2017. V. 46, No 41. P. 14088–14093. https://doi.org/10.1039/C7DT03231E.
13. *Zhao J.G., Yang L.X., You S.J., Li F.Y., Jin C.Q., Liu J*. Structural stability of Zn_3N_2 under high pressure // Phys. B. 2010. V. 405, No 7. P. 1836–1838. https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.01.057.
14. *Ding Z., Gao P., Lu M., Wang G., Gong X.* Solvent effects on the geometry, electronic structure, and bonding style of $Zn(N_5)_2$: A theoretical study // J. Chin. Chem. Soc. 2020. V. 67, No 2. P. 235–241. https://doi.org/10.1002/jccs.201900205.
15. *Shi X., Yao Z., Liu B*. New high pressure phases of the Zn–N system // J. Phys. Chem. C. 2020. V. 124, No 7. P. 4044–4049. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c00513.
16. *Liu Z., Li D., Tian F., Duan D., Li H., Cui T.* Moderate pressure stabilized pentazolate cyclo-N_5^- anion in $Zn(N_5)_2$ salt // Inorg. Chem. 2020. V. 59, No 12. P. 8002–8012. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c00097.
17. *Laniel D., Aslandukova A.A., Aslandukov A.N., Fedotenko T., Chariton S., Glazyrin K., Prakapenka V.B., Dubrovinsky L.S., Dubrovinskaia N.* High-pressure synthesis of the β-Zn_3N_2 nitride and the α-ZnN_4 and β-ZnN_4 polynitrogen compounds // Inorg. Chem. 2021. V. 60, No 19. P. 14594–14601. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c01532.
18. *Xin S., Du D., Wang F., Rui Q., Wang Q., Zhao X., Li J., Yang D., Zhu H., Wang X.* An energetic phase of ZnN_6 at ambient conditions // Phys. B. 2021. V. 617. Art. 413139. https://doi.org/10.1016/j.physb.2021.413139.
19. *Schulz A., Villinger A*. Binary zinc azides // Chem. – Eur. J. 2016. V. 22, No 6. P. 2032–2038. https://doi.org/10.1002/chem.201504524.
20. *Bresien J., Ott H., Rosenstengel K., Schulz A., Thiele P., Villinger A.* Binary polyazides of zinc // Eur. J. Inorg. Chem., 2016. V. 2016, No 36. P. 5594–5609. https://doi.org/10.1002/ejic.201601035.
21. *Zhang Y., Huang X., Yao Y., Zhang Z., Tian F., Chen W., Chen S., Jiang S., Duan D., Cui T.* Dirac nodal-line semimetal zinc polynitride at high pressure // Phys. Rev. B. 2022. V. 105, No 12. Art. 125120. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.105.125120.

22. *Zhao Y., Truhlar D.G.* The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: Two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals // Theor. Chem. Acc. 2008. V. 120, No 1. P. 215–241. https://doi.org/10.1007/s00214-007-0310-x.
23. *Becke A.D.* Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior // Phys. Rev. A. 1988. V. 38, No 6. P. 3098–3100. https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098.
24. *Perdew J.P., Burke K., Wang Y.* Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system // Phys. Rev. B. 1996. V. 54, No 23. P. 16533–16539. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.16533.
25. *Medvedev M.G., Bushmarinov I.S., Sun J., Perdew J.P., Lyssenko K.A.* Density functional theory is straying from the path toward the exact functional // Science. 2017. V. 355, No 6320, P. 49–52. https://doi.org/10.1126/science.aah5975.
26. *Mikhailov O.V., Chachkov D.V.* Novel oxidation state – zinc(III) in chelate with 3,7,11,15-tetraazaporphine and one fluorine ligand: Quantum-chemical modeling // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2019. V. 23, No 6. P. 685–689. https://doi.org/10.1142/S1088424619500470.
27. *Mikhailov O.V., Chachkov D.V.* About possibility of stabilization of unusual copper(IV) oxidation state in complexes with porphyrazine and two fluorine ligands: Quantum-chemical design // Inorg. Chem. Commun. 2019. V. 106, No 1. P. 224–227. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2019.05.025.
28. *Mikhailov O.V., Chachkov D.V.* DFT quantum-chemical modeling molecular structures of cobalt macrocyclic complexes with porphyrazine or its benzo-derivatives and two oxygen acido ligands // Int. J. Mol. Sci. 2020. V. 21, No 23. Art. 9085. https://doi.org/10.3390/ijms21239085.
29. *Hoe W.-M., Cohen A.J., Handy N.C.* Assessment of a new local exchange functional OPTX // Chem. Phys. Lett. 2001. V. 341, Nos 3–4. P. 319–328. https://doi.org/10.1016/S0009-2614(01)00581-4.
30. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* Generalized gradient approximation made simple // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77, No 18. P. 3865–3868. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865.
31. *Paulsen H., Duelund L., Winkler H., Toftlund H., Trautwein A.X.* Free energy of spin-crossover complexes calculated with density functional methods // Inorg. Chem. 2001. V. 40, No 9. P. 2201–2203. https://doi.org/10.1021/ic000954q.
32. *Swart M., Groenhof A.R., Ehlers A.W., Lammertsma K.* Validation of exchange-correlation functionals for spin states of iron complexes // J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108, No 25. P. 5479–5483. https://doi.org/10.1021/jp049043i.
33. *Swart M., Ehlers A.W., Lammertsma K.* Performance of the OPBE exchange-correlation functional // Mol. Phys. 2004. V. 102, Nos 23–24. P. 2467–2474. https://doi.org/10.1080/00268970420002750l7.
34. *Swart M.* Metal–ligand bonding in metallocenes: Differentiation between spin state, electrostatic and covalent bonding // Inorg. Chim. Acta. 2007. V. 360, No 1. P. 179–189. https://doi.org/10.1016/j.ica.2006.07.073.
35. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li H., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J.* Gaussian 09, Revision A.01. Wallingford: Gaussian, Inc., 2009.
36. *Weinhold F., Landis C.R., Glendening E.D.* What is NBO analysis and how is it useful? // Int. Revs. Phys. Chem., 2016. Vol. 35, No 3. P. 399–440. https://doi.org/10.1080/0144235X.2016.1192262.
37. *Ochterski J.W.* Thermochemistry in Gaussian. Wallingford: Gaussian, Inc., 2000.

References

1. Chachkov D.V., Mikhailov O.V. A new chemical compound with an unusual ratio of number of carbon and nitrogen atoms – $C(N_{12})$: Quantum-chemical modelling. *RSC Adv.*, 2021, vol. 11, no. 57, pp. 35974–35981. http://doi.org/10.1039/d1ra07549g.
2. Mikhailov O.V., Chachkov D.V. Twelve-nitrogen-atom cyclic structure stabilized by 3*d*-element atoms: Quantum chemical modeling. *Int. J. Mol. Sci*., 2022, vol. 23, no. 12, art. 6560. https://doi.org/10.3390/ijms23126560.
3. Klapötke T.M., Harcourt R.D. The interconversion of N_{12} to N_8 and two equivalents of N_2. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, 2001, vol. 541, nos. 1–3, pp. 237–242. https://doi.org/10.1016/S0166-1280(00)00805-8.
4. Olah G.A., Prakash G.K.S., Rasul G. N_6^{2+} and N_4^{2+} dications and their N_{12} and N_{10} azido derivatives: DFT/GIAO-MP2 theoretical studies. *J. Am. Chem. Soc*., 2001, vol. 123, no. 14, pp. 3308–3310. https://doi.org/10.1021/ja002253y.
5. Li Q.S., Zhao J.F. Theoretical study of potential energy surfaces for N_{12} clusters. *J. Phys. Chem. A*, 2002, vol. 106, no. 21, pp. 5367–5372. https://doi.org/10.1021/jp020110n.
6. Bruney L.Y., Bledson T.M., Strout D.L. What makes an N_{12} cage stable? *Inorg. Chem*., 2003, vol. 42, no. 24, pp. 8117–8120. https://doi.org/10.1021/ic034696j.
7. Samartzis P.C., Wodtke A.M. All-nitrogen chemistry: How far are we from N_{60}? *Int. Rev. Phys. Chem.*, 2006, vol. 25, no. 4, pp. 527–552. https://doi.org/10.1080/01442350600879319.
8. Greschner M.J., Zhang M., Majumdar A., Liu H., Peng F., Tse J.S., Yao Y. A new allotrope of nitrogen as high-energy density material. *J. Phys. Chem. A*, 2016, vol. 120, no. 18, pp. 2920–2925. https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b01655.
9. Mikhailov O.V., Chachkov D.V. Molecular structures and thermodynamics of stable N_4, N_6 and N_8 neutral poly-nitrogens according to data of QCISD(T)/TZVP method. *Chem. Phys. Lett.*, 2020, vol. 753, art. 137594. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137594.
10. Mikhailov O.V. Molecular and electronic structures of neutral polynitrogens: Review on the theory and experiment in 21st century. *Int. J. Mol. Sci.*, 2022, vol. 23, no. 5, art. 2841. https://doi.org/10.3390/ijms23052841.
11. Mikhailov O.V., Chachkov D.V. About of possibility of existence of Zn(IV) oxidation state in heteroligand complexes with porphyrazine, *trans*-di[benzo]porphyrazine, phthalocyanine, and oxo ligands: Quantum-chemical review. *Comments Inorg. Chem*., 2020, vol. 40, no. 3, pp. 107–115. https://doi.org/10.1080/02603594.2020.1718120.
12. Xu Y., Wang P., Lin Q., Lu M. A carbon-free inorganic–metal complex consisting of an all-nitrogen pentazole anion, a Zn(II) cation and H_2O. *Dalton Trans*., 2017, vol. 46, no. 41, pp. 14088–14093. https://doi.org/10.1039/C7DT03231E.
13. Zhao J.G., Yang L.X., You S.J., Li F.Y., Jin C.Q., Liu J. Structural stability of Zn_3N_2 under high pressure. *Phys. B*, 2010, vol. 405, no. 7, pp. 1836–1838. https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.01.057.
14. Ding Z., Gao P., Lu M., Wang G., Gong X. Solvent effects on the geometry, electronic structure, and bonding style of $Zn(N_5)_2$: A theoretical study. *J. Chin. Chem. Soc.*, 2020, vol. 67, no. 2, pp. 235–241. https://doi.org/10.1002/jccs.201900205.
15. Shi X., Yao Z., Liu B. New high pressure phases of the Zn–N system. *J. Phys. Chem. C*, 2020, vol. 124, no. 7, pp. 4044–4049. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c00513.
16. Liu Z., Li D., Tian F., Duan D., Li H., Cui T. Moderate pressure stabilized pentazolate cyclo-N_5^- anion in $Zn(N_5)_2$ salt. *Inorg. Chem.*, 2020, vol. 59, no. 12, pp. 8002–8012. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c00097.
17. Laniel D., Aslandukova A.A., Aslandukov A.N., Fedotenko T., Chariton S., Glazyrin K., Prakapenka V.B., Dubrovinsky L.S., Dubrovinskaia N. High-pressure synthesis of the β-Zn_3N_2 nitride and the α-ZnN_4 and β-ZnN_4 polynitrogen compounds. *Inorg. Chem.*, 2021, vol. 60, no. 19, pp. 14594–14601. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c01532.
18. Xin S., Du D., Wang F., Rui Q., Wang Q., Zhao X., Li J., Yang D., Zhu H., Wang X. An energetic phase of ZnN_6 at ambient conditions. *Phys. B*, 2021, vol. 617, art. 413139. https://doi.org/10.1016/j.physb.2021.413139.

19. Schulz A., Villinger A. Binary zinc azides. *Chem. – Eur. J.*, 2016, vol. 22, no. 6, pp. 2032–2038. https://doi.org/10.1002/chem.201504524.
20. Bresien J., Ott H., Rosenstengel K., Schulz A., Thiele P., Villinger A. Binary polyazides of zinc. *Eur. J. Inorg. Chem*., 2016, vol. 2016, no. 36, pp. 5594–5609. https://doi.org/10.1002/ejic.201601035.
21. Zhang Y., Huang X., Yao Y., Zhang Z., Tian F., Chen W., Chen S., Jiang S., Duan D., Cui T. Dirac nodal-line semimetal zinc polynitride at high pressure. *Phys. Rev. B*, 2022, vol. 105, no. 12, art. 125120. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.105.125120.
22. Zhao Y., Truhlar D.G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: Two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theor. Chem. Acc.*, 2008, vol. 120, no. 1, pp. 215–241. https://doi.org/10.1007/s00214-007-0310-x.
23. Becke A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, 1988, vol. 38, no. 6, pp. 3098–3100. https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098.
24. Perdew J.P., Burke K., Wang Y. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system. *Phys. Rev. B*, 1996, vol. 54, no. 23, pp. 16533–16539. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.16533.
25. Medvedev M.G., Bushmarinov I.S., Sun J., Perdew J.P., Lyssenko K.A. Density functional theory is straying from the path toward the exact functional. *Science*, 2017, vol. 355, no. 6320, P. 49–52. https://doi.org/10.1126/science.aah5975.
26. Mikhailov O.V., Chachkov D.V. Novel oxidation state – zinc(III) in chelate with 3,7,11,15-tetraazaporphine and one fluorine ligand: Quantum-chemical modeling. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2019, vol. 23, no. 6, pp. 685–689. https://doi.org/10.1142/S1088424619500470.
27. Mikhailov O.V., Chachkov D.V. About possibility of stabilization of unusual copper(IV) oxidation state in complexes with porphyrazine and two fluorine ligands: Quantum-chemical design. *Inorg. Chem. Commun.*, 2019, vol. 106, pp. 224–227. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2019.05.025.
28. Mikhailov O.V., Chachkov D.V. DFT quantum-chemical modeling molecular structures of cobalt macrocyclic complexes with porphyrazine or its benzo-derivatives and two oxygen acido ligands. *Int. J. Mol. Sci*., 2020, vol. 21, no. 23, art. 9085. https://doi.org/10.3390/ijms21239085.
29. Hoe W.-M., Cohen A.J., Handy N.C. Assessment of a new local exchange functional OPTX. *Chem. Phys. Lett*., 2001, vol. 341, nos. 3–4, pp. 319–328. https://doi.org/10.1016/S0009-2614(01)00581-4.
30. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett*., 1996, vol. 77, no. 18, pp. 3865–3868. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865.
31. Paulsen H., Duelund L., Winkler H., Toftlund H., Trautwein A.X. Free energy of spin-crossover complexes calculated with density functional methods. *Inorg. Chem*., 2001, vol. 40, no. 9, pp. 2201–2203. https://doi.org/10.1021/ic000954q.
32. Swart M., Groenhof A.R., Ehlers A.W., Lammertsma K. Validation of exchange-correlation functionals for spin states of iron complexes. *J. Phys. Chem. A*, 2004, vol. 108, no. 25, pp. 5479–5483. https://doi.org/10.1021/jp049043i.
33. Swart M., Ehlers A.W., Lammertsma K. Performance of the OPBE exchange-correlation functional. *Mol. Phys*., 2004, vol. 102, nos. 23–24, pp. 2467–2474. https://doi.org/10.1080/00268970420002750l7.
34. Swart M. Metal–ligand bonding in metallocenes: Differentiation between spin state, electrostatic and covalent bonding. *Inorg. Chim. Acta*, 2007, vol. 360, no. 1, pp. 179–189. https://doi.org/10.1016/j.ica.2006.07.073.
35. Frisch M.J, Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li H., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S.,

Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. Gaussian 09, Revision A.01. Wallingford, Gaussian, Inc., 2009.

36. Weinhold F., Landis C.R., Glendening E.D. What is NBO analysis and how is it useful? *Int. Rev. Phys. Chem*., 2016, vol. 35, no. 3, pp. 399–440. https://doi.org/10.1080/0144235X.2016.1192262.
37. Ochterski J.W. Thermochemistry in Gaussian. Wallingford, Gaussian, Inc., 2000.

Информация об авторах

Денис Владимирович Чачков, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, лаборатория суперкомпьютерного моделирования, отделение суперкомпьютерных систем и параллельных вычислений, Казанское отделение Межведомственного суперкомпьютерного центра – филиал федерального государственного автономного учреждения «Федеральный научный центр Научно-исследовательский институт системных исследований Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»

E-mail: *de2005c@gmail.com*

ORCID: https://orcid.org/0000-0002-0073-3672

Олег Васильевич Михайлов, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры аналитической химии, сертификации и менеджмента качества, Казанский национальный исследовательский технологический университет

E-mail: *olegmkhlv@gmail.com, ovm@kstu.ru*

ORCID: https://orcid.org/0000-0002-9136-5501

Author Information

Denis V. Chachkov, Cand. Sci. (Chemistry), Leading Researcher, Laboratory of Supercomputer Modeling, Department of Supercomputer Systems and Parallel Computing, Kazan Department of Joint Supercomputer Center of Russian Academy of Sciences – Branch of Federal Scientific Center “Scientific Research Institute for System Analysis of National Research Center “Kurchatov Institute”

E-mail: *de2005c@gmail.com*

ORCID: https://orcid.org/0000-0002-0073-3672

Oleg V. Mikhailov, Dr. Sci. (Chemistry), Full Professor, Department of Analytical Chemistry, Certification and Quality Management, Kazan National Research Technological University

E-mail: *olegmkhlv@gmail.com, ovm@kstu.ru*

ORCID: https://orcid.org/0000-0002-9136-5501

Поступила в редакцию 02.05.2024 Received May 2, 2024

Принята к публикации 02.07.2024 Accepted July 2, 2024

Review article

UDC 582.583:025.4.03
https://doi.org//10.26907/2542-064X.2025.1.37-52

Comprehensive evaluation of the global research on Zingiberaceae (1943–2022): A bibliometric study

S.I. Abdelwahab[1] ✉, M.M.E. Taha[1], A.A. Mariod[2]

[1]Medical Research Centre, Jazan University, Jazan, Saudi Arabia
[2]College of Science, University of Jeddah, Jeddah, Saudi Arabia

✉*sadiqa@jazanu.edu.sa*

Abstract

Zingiberaceae has long been used medicinally, culinarily, and cosmetically, especially in tropical and subtropical regions. However, despite attracting substantial funding and research interest, they remain unexplored from a bibliometric perspective. Using the Scopus database, this study summarizes the global research output on Zingiberaceae from 1943 to 2022. The Scopus search resulted in 3589 English-language journal articles and conference proceedings. The bibliometric networks were visualized with the VOSviewer software. The analysis revealed that the most published author is J.K. Hwang affiliated with Yonsei University (South Korea), while the Chinese Academy of Sciences (China) holds the largest number of publications among the institutions. The works on Zingiberaceae cover multiple topics from 27 disciplines, with agricultural and biological sciences contributing the most (23.5 %). Other key research areas and subjects include ethnobotany, traditional knowledge, botanical and taxonomic studies, essential oils, pure chemicals, and individual species. India emerged as the most collaborative country, and S. Nayak from Siksha O Anusandhan University (India) stands out as the most collaborative researcher. The Journal of Ethnopharmacology leads in the publication and citation counts. The above results define the current status and future hotspots of the research on Zingiberaceae plants.

Keywords: Zingiberaceae, bibliometric analysis, visualization, Scopus, research output

Acknowledgments. The Saudi Digital Library (Saudi Arabia) is gratefully acknowledged for providing the full access to the Scopus database.

For citation: Abdelwahab S.I., Taha M.M.E., Mariod A.A. Comprehensive evaluation of the global research on Zingiberaceae (1943–2022): A bibliometric study. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2025, vol. 167, no. 1, pp. 37–52. https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.1.37-52.

Обзорная статья

УДК 582.583:025.4.03
https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.1.37-52

Комплексная оценка мирового опыта в изучении сем. Zingiberaceae (1943–2022): библиометрическое исследование

С.И. Абдельвахаб[1] ✉, М.М.Э. Таха[1], А.А. Мариод[2]

[1] Центр медицинских исследований, Университет Джазана, г. Джазан, Саудовская Аравия
[2] Колледж наук, Университет Джидды, г. Джидда, Саудовская Аравия

✉*sadiqa@jazanu.edu.sa*

Аннотация

Растения из сем. Zingiberaceae широко используются в медицине, кулинарии и косметологии, особенно в тропических и субтропических регионах. Однако, несмотря на значительное финансирование и большой иссследовательский интерес, анализ библиометрических данных по этой группе до сих пор не проводился. В настоящей работе, на основе глобального поиска по международной библиометрической базе данных Scopus за период с 1943 по 2022 гг., проанализировано 3589 англоязычных публикаций, посвященных сем. Zingiberaceae в научных журналах и материалах конференций. Визуализация полученных результатов выполнена с использованием программного обеспечения VOSviewer. Список авторов, имеющих наибольшее количество публикаций, возглавил Ч.К. Хван из Университета Ёнсе (Южная Корея). Среди исследовательских учреждений по этому показателю первое место занимает Китайская академия наук (Китай). Всего выявлено 27 тематических кластеров, в которые наибольший вклад вносят сельскохозяйственные и биологические науки (23.5 %). Среди ключевых тематических направлений выделяются: этноботаника, традиционные знания, ботанические и таксономические исследования, а также исследования эфирных масел, химически чистых соединений и отдельных видовых групп. Наиболее развитая сеть международных коллабораций сформирована Индией. По числу авторских коллабораций лидирует С. Найак из Университета Сикша О Анусандхан (Индия). Journal of Ethnopharmacology имеет наибольшее количество цитирований и число статей по тематике. Полученные результаты позволяют оценить текущее состояние и перспективные направления в исследовании растений сем. Zingiberaceae.

Ключевые слова: Zingiberaceae, библиометрический анализ, визуализация, Scopus, результативность научной деятельности

Благодарности. Авторы выражают благодарность Цифровой библиотеке Эр-Рияда (Саудовская Аравия) за полный доступ к международной библиометрической базе данных Scopus.

Для цитирования: *Abdelwahab S.I., Taha M.M.E., Mariod A.A.* Comprehensive evaluation of the global research on Zingiberaceae (1943–2022): A bibliometric study // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2025. Т. 167, кн. 1. С. 37–52. https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.1.37-52.

Introduction

Zingiberaceae, or ginger, is one of the largest families of herbaceous perennials consisting of about 1000 species and 47 genera widely distributed from India and tropical Asia to northern

Australia (Table 1). It has a long history of use in tropical village gardens, culinary, traditional medicine, and phytotherapy [1–3]. The data available from existing studies show that Zingiberaceae plants possess multiple biological activities and medicinal potential, which sparks growing international interest [4–6]. Their key bioactive compounds are curcumin, zerumbone, cardamonin, pinocembrin, 5,6-dehydrokawain, alpinetin, 5,6-dehydrokawain, 3-deacetylcrotepoxide, and xanthorhizol [7–9]. Due to pronounced anti-inflammatory, anti-ulceration, antioxidant, antimicrobial, antihyperglycemic, antiplatelet, antitumor, and anthelmintic properties, they are effective in treating stomach aches, indigestion, rheumatism, fever, and swelling. However, more research, including systematic and comprehensive reviews, is needed to further confirm and better analyze these benefits.

Table 1. Zingiberaceae family: keystone genera and their major species (with scientific and common names)

Key genera	Total species number	Major species	
		Scientific name	Common name
Alpinia	200	*Alpinia zerumbet*	Shell ginger
Etlingera	110	*Elettaria cardamomum*	Green cardamom
Curcuma	100	*Curcuma longa*	Turmeric
Globba	100	*Globba winitii*	Dancing lady ginger
Zingiber	100	*Zingiber officinale*	Ginger
Renealmia	75	*Renealmia alpinia*	Mardi gras, garden ginger
Amomum	65	*Amomum subulatum*	Black cardamom
Aframomum	60	*Aframomum melegueta*	Grains of paradise
Boesenbergia	60	*Boesenbergia rotunda*	Fingerroot
Hedychium	50	*Hedychium coronarium*	White ginger lily
Hornstedia	50	*Hornstedia scottiana*	Scott's ginger

Scientometrics and bibliometrics, clustered in the broader field of infometrics, are the two major methods to study scientific literature. Known as the science of science, scientometrics investigates and quantifies the value of academic publications, authorship patterns, and different processes behind scientific discoveries [10–12]. Generally, both methods allow analyzing the research history and trends, assessing the scientific contribution of authors, journals, and publications, as well as mapping the distribution of scientific information. To fit with these aims, numerous techniques, such as citation analysis, collaboration network analysis, co-word analysis, content analysis, and text mining, are utilized. In addition, bibliometrics sorts out data about titles, abstracts, full-text books, journal articles, and conference proceedings based on keywords provided by editors or librarians [13, 14]. It helps track knowledge evolution, hotspots, and future directions in various academic fields and subjects [15, 16].

This article summarizes the published findings on Zingiberaceae plants: it defines the focus of current research trends, shares an update on some problems that still exist and await solution, emphasizes approaches that are being considered desirable and feasible for studying various species, offers new avenues for medicinal plant use and investigation, and encourages manufacturers and experts who acknowledge their colleagues' work and strive to embrace the global scope of ideas and practices. To our knowledge, no review has examined the Zingiberaceae family using a bibliometric analysis.

1. Material and Methods

The current state, general progress, and future trends of the research on the Zingiberaceae family were analyzed quantitatively [17, 18] by studying research collaboration networks, global and individual scientific outputs and contributions, institutional partnerships and impacts, national research inputs, etc. Global collaborations among authors, institutional affiliations, and journals were explored. A complete online search was carried out to collect the relevant data published from 1943 to January 2022. The focus was placed on ensuring the consistency and accuracy of the selected data.

1.1. Database selection. All data (n = 3974) were retrieved from Scopus (Elsevier) in accordance with the terms and conditions of this database. The choice fell on Scopus for its more comprehensive (over 70 million documents) and broader, compared to Web of Science or PubMed, coverage of scientific content, as well as for its simplicity in navigation and widespread use in academic community [19, 20, 21]. Unlike, PubMed, which focuses on health-related content and is not a primary tool to search for botanical data, Scopus extends to a wider range of disciplines, particularly in the life and natural sciences [22–24]. It also features author profiles and affiliations, fundings, citation metrics, publication counts, and leading countries in each research area.

1.2. Content selection criteria. The bibliometric data were limited to English-language journal articles and conference proceedings (n = 3589), and books were excluded. No specific restrictions were applied to the selection of researchers and journals, which instead relied on the existing indexing mechanisms.

1.3. Search criteria and bibliometric analysis. The data were extracted from Scopus using the search query "Zingiberaceae" in article titles. The search command was as follows: publication year (TITLE-ABS-KEY (Zingiberaceae) AND (LIMIT-TO (LANGUAGE, "English") (AND (LIMIT-TO (DOCTYPE, "ar") OR LIMIT-TO (DOCTYPE, "cp"))). The search results were exported in CSV (Microsoft Excel), RIS, plain text (HTML), and BibTex formats. For more details on the approach used, see Fig. 1.

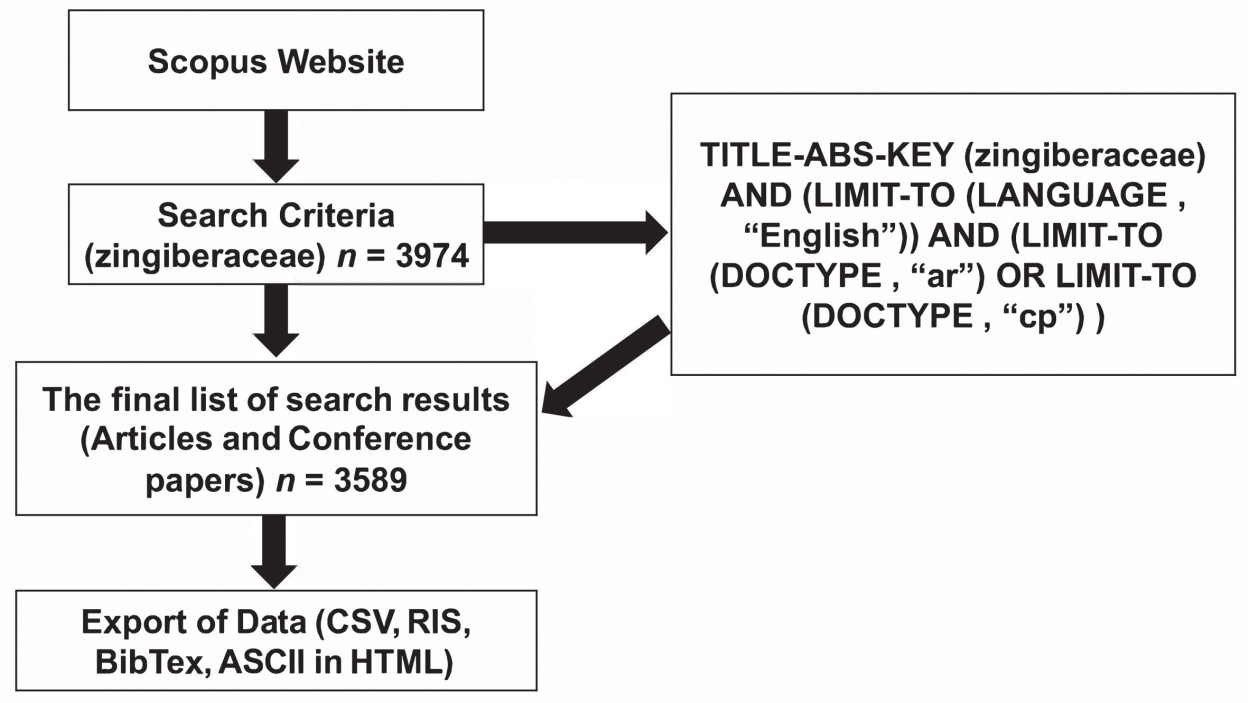


Fig. 1. Content selection and search strategies during the bibliometric study

1.4. Construction and visualization of bibliometric networks. The VOSviewer software (Version 1.6.15, Leiden, Netherlands) was used to create and visualize bibliometric networks via the analysis of citation, bibliographic coupling, co-citation, and co-authorship. Such networks encompass the connections between individual articles, researchers, journals, institutions, or countries. This tool also offers text mining functions, thus making it possible to generate co-occurrence networks from key phrases in scientific literature [25, 26].

2. Results and Discussion

With the oldest article dating back to 1943 [17], the Zingiberaceae family has been extensively explored, and the amount of published data is increasing, thus substantiating the need for understanding the historical progression, current status, and future prospects in the research on this group.

As shown in Table 2, a total of 3974 publications, including articles (87.57 %), reviews (6.77 %), conference papers (2.74 %), and book chapters (1.46 %) were initially extracted. Publication types such as note letters, errata, data papers, editorials, books, short surveys, retracted articles, and conference reviews had smaller percentages. These records were further filtered to select 3589 English-language publications: articles (87.57 %) and conference papers (2.74 %).

Table 2. Results of the primary search in Scopus (n = 3974)

Document type	Search results	Percentage, %
Article	3480	87.57
Review	269	6.77
Conference paper	109	2.74
Book chapter	58	1.46
Note	13	0.33
Letter	12	0.30
Erratum	9	0.23
Data paper	6	0.15
Editorial	6	0.15
Book	4	0.10
Short survey	4	0.10
Retracted article	3	0.08
Conference review	1	0.03
Total	3974	100

2.1. Descriptive analysis of publication years, countries, disciplines, journals, and authors. Since the first publication in 1943 until the early 1980s, there was little interest in Zingiberaceae plants, with an average of one publication every year (Fig. 2). In 1991, a total of 18 (1.06 %) studies were published. This upward trend continued. In 2018, 2019, 2020, and 2021, the percentage of publications increased to 5.95 %, 6.15 %, 7.18 %, and 7.76 %, respectively. In 2022 so far, 13 studies have been published. The peak in publication numbers was observed in 2021.

India has been the leading contributor in terms of the number of publications (20.57 %): almost one-fifth of all studies on Zingiberaceae have been published by Indian authors. Thailand, China, Japan, and Malaysia contributed 13.97 %, 10.98 %, 10.26 %, and 8.28 %, respectively. The United States (6.35 %), Indonesia (5.4 %), South Korea (5.26 %), Brazil (4.4 %), and the United Kingdom (3.53%) round out the list.

Considering that Zingiberaceae species are native to tropical and subtropical areas across Africa, Asia, and the Americas, being most diverse in Southeast Asia [18], where it has been used as medicine and flavoring [19], the national patterns and volumes of research output were determined. The most fruitful authors (with over 30 published studies) are J.K. Hwang, H. Ibrahim, M. Sabu, and S. Nayak. From 20 to 30 studies were published by 17 authors, and 51 authors contributed from 10 to 20 publications. J.K. Hwang affiliated with Yonsei University (South Korea) was found to be the leading author.

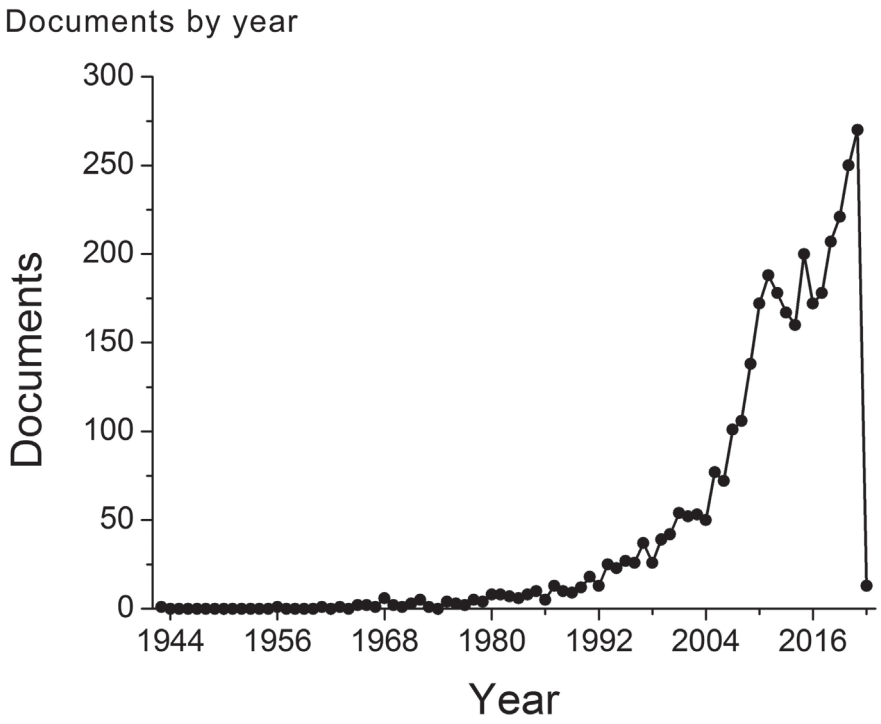


Fig. 2. Total number of publications on Zingiberaceae plants (1943–2022)

The publications selected for this study cover multiple topics from 27 fields of science (Fig. 3). Agricultural and biological sciences account for 23.5 % of all documents. Other major research domains (61.7 %) involve: pharmacology, toxicology, and pharmaceuticals (19 %); biochemistry, genetics, and molecular biology (18.4 %); chemistry (13.1 %); and medicine (11.2 %). The above research focus mainly revolves around drug discovery because plant-derived compounds, such as that contained by Zingiberaceae plants, have long been used for medical purposes and are still the main source of affordable pharmaceuticals [20]. Many publications are also devoted to chemical engineering, immunology and microbiology, nursing, engineering, earth and planetary sciences, physics and astronomy, materials science, computer science, veterinary, energy, neuroscience, social sciences, health professions, mathematics, economics, econometrics, and finance. The breadth of research undertaken across a variety of disciplines, including the non-medical ones, is explained by numerous applications of Zingiberaceae plants.

Publications on Zingiberaceae are scattered around the world, with 160 institutions involved in the research activities. The Chinese Academy of Sciences (China) leads in terms of publication volume (132 documents), followed by Mahidol University (Thailand), Universiti Putra Malaysia (Malaysia), Universiti Malaya (Malaysia), Chiang Mai University (Thailand), and Khon Kaen University (Thailand). See Fig. 4 for the top 15 institutions by the number of publications. It is important to note that five Malaysian universities have collectively published 230 articles:

in Malaysia, Zingiberaceae plants are not only commonly used to make spices, condiments, food and drink ingredients (from 16 to 20 % of the ginger varieties in Peninsular Malaysia are edible, and they can be consumed raw, cooked, pickled, or boiled), but also serve as ornamentals, often associated with the rituals based on religious beliefs and customs [21, 22].

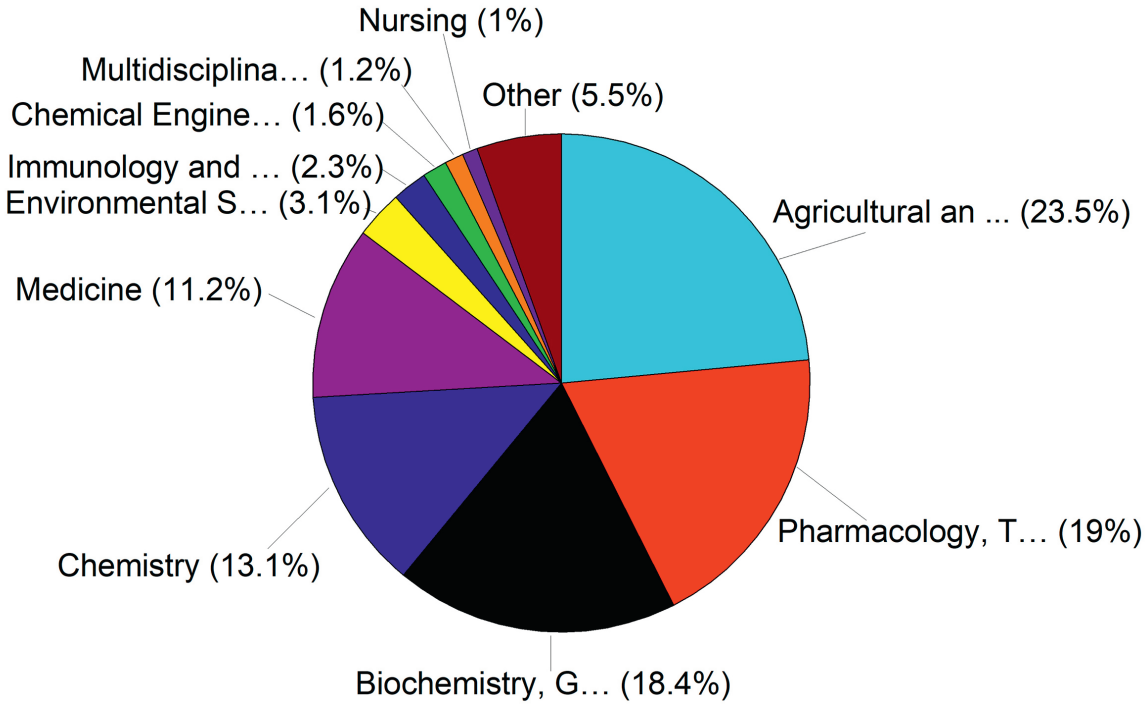


Fig. 3. Distribution of the articles published on Zingiberaceae plants in terms of subject area (1943–2022)

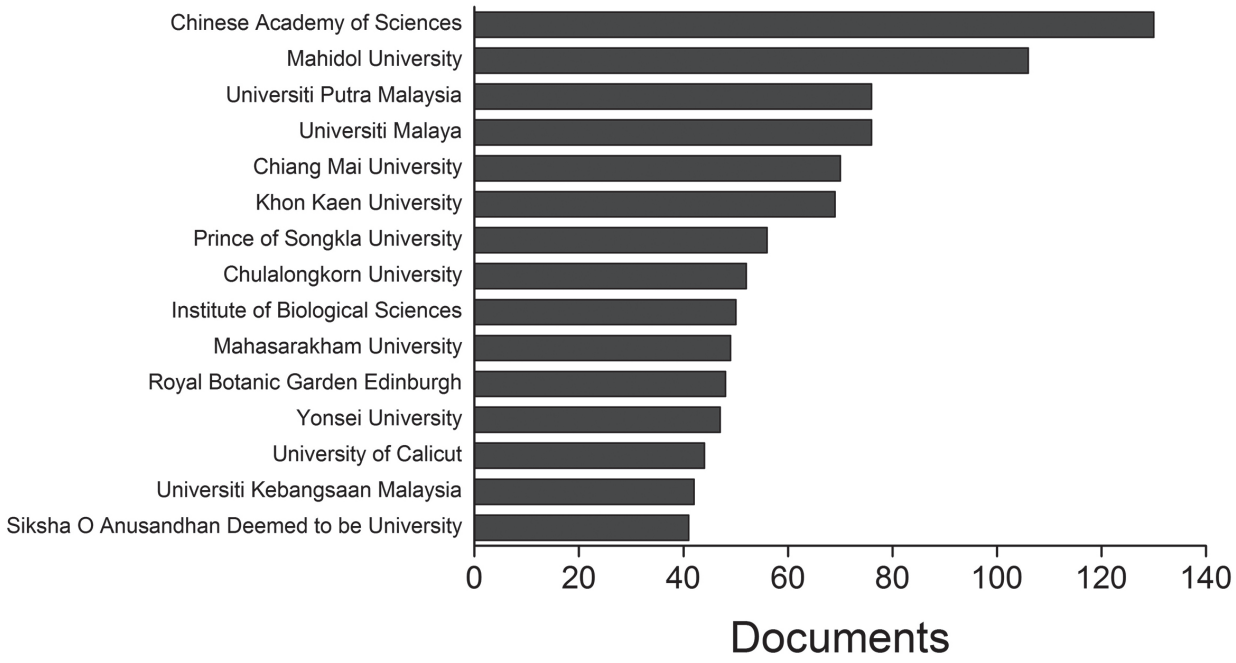


Fig. 4. Distribution of the articles published on Zingiberaceae plants in terms of author affiliations (1943–2022)

2.2. Co-authorship networks and international research collaborations. Research collaborations, their patterns and strength, are influenced by many factors, such as national specif-

ics, region, institution, and individual perspectives of scientists. While these collaborations bring many benefits, it is critical to first identify which of them are the most effective [23].

In Fig. 5, the results of the VOSviewer visualization of co-authorship networks among countries with at least 10 publications on Zingiberaceae (n = 40) are shown. These countries were categorized into six clusters, with 323 links and a total link strength of 1057, respectively. Cluster 1 (red), the largest one, includes 11 countries, each with more than 10 publications. The country that ranks at the top is India (720 documents, 32 links, and total link strength of 32). The second major contributor is Malaysia, which has developed a very strong collaboration with Indian colleagues, as evidenced by the red lines connecting the two countries. Cluster 2 (green) consists of ten countries led by Brazil, along with Belgium, Cameroon, Colombia, France, Italy, Nigeria, Portugal, South Africa, and Spain. Cluster 3 (blue) is formed by China, Thailand, and the USA, with a total link strength of 28, 31, and 38, respectively. Although the United States has fewer publications, it has achieved exceptional success in collaborative research activities. The strongest collaboration was observed between Clusters 3 and 5, represented by the Japanese and Thai groups, with a total link strength of 39, which indicates that there are many joint research projects between these two groups, focusing particularly on the biological effects of compounds and extracts from Zingiberaceae [24, 25].

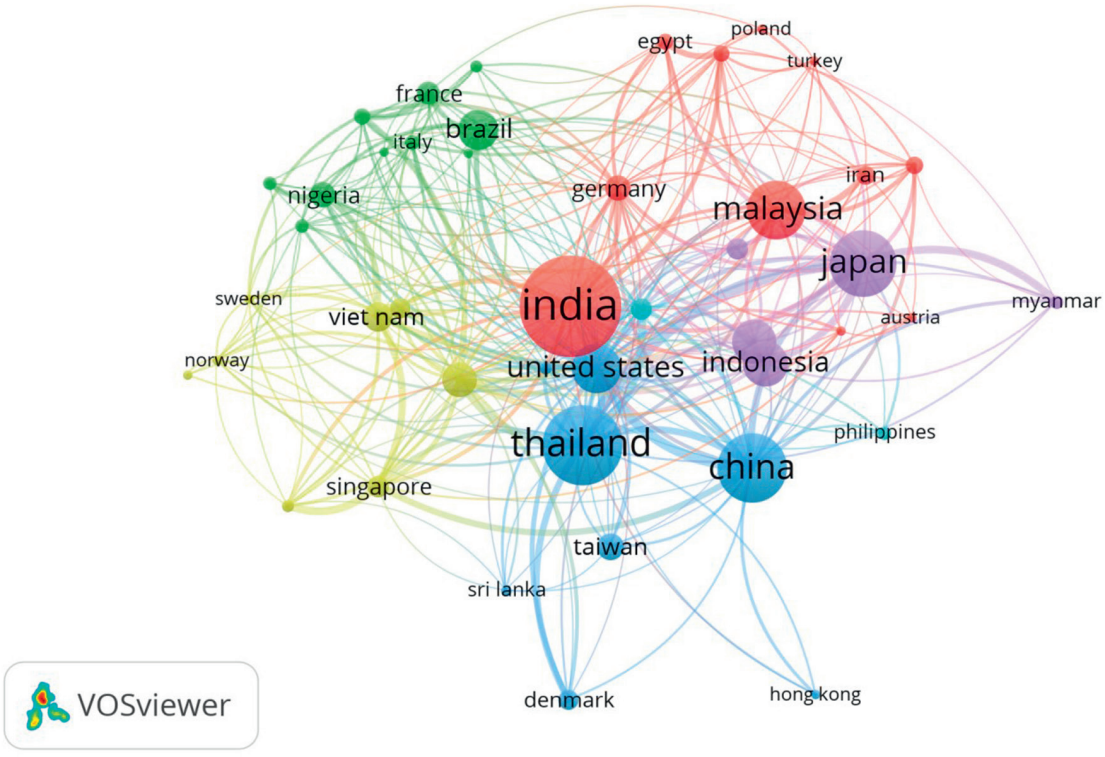


Fig. 5. Collaborative research networks among different countries, each with ten or more publications. Only countries with the identified research networks (n = 44) were mapped. The thickness of the connecting lines indicates the strength of research cooperation

Numerous studies suggest that the diversity of research collaborations determines the research output, as well as promotes the active exchange of skills, experiences, and information [23, 26, 27]. Any discrepancies between collaborators can have a negative impact on their performance

by hindering the flow of information and ideas. From this perspective, a total of 25 clusters were identified, each with at least 10 publications, 140 links, and a total link strength of 759 (Fig. 6). Malaysian, Japanese, and Thai researchers showed the highest collaboration performance. S. Nayak turned out to be the most collaborative researcher, with 35 documents and a total link strength of 106. She is affiliated with Siksha O Anusandhan University (India) and specializes in the plant tissue culture and phytochemistry of medicinal and aromatic plants. B. Kar, A. Ray, S. Jena, A. Sahoo, H. Matsuda, P.C. Panda, H. Morita, and M. Yoshikawa, each with a total link strength exceeding 50, also exhibit strong collaborative relationships. Here it should be noted that a researcher can score a total link strength even if the number of publications is relatively small. For example, H. Ibrahim (38 publications) and M. Sabu (36 publications) have a total link strength below 30.

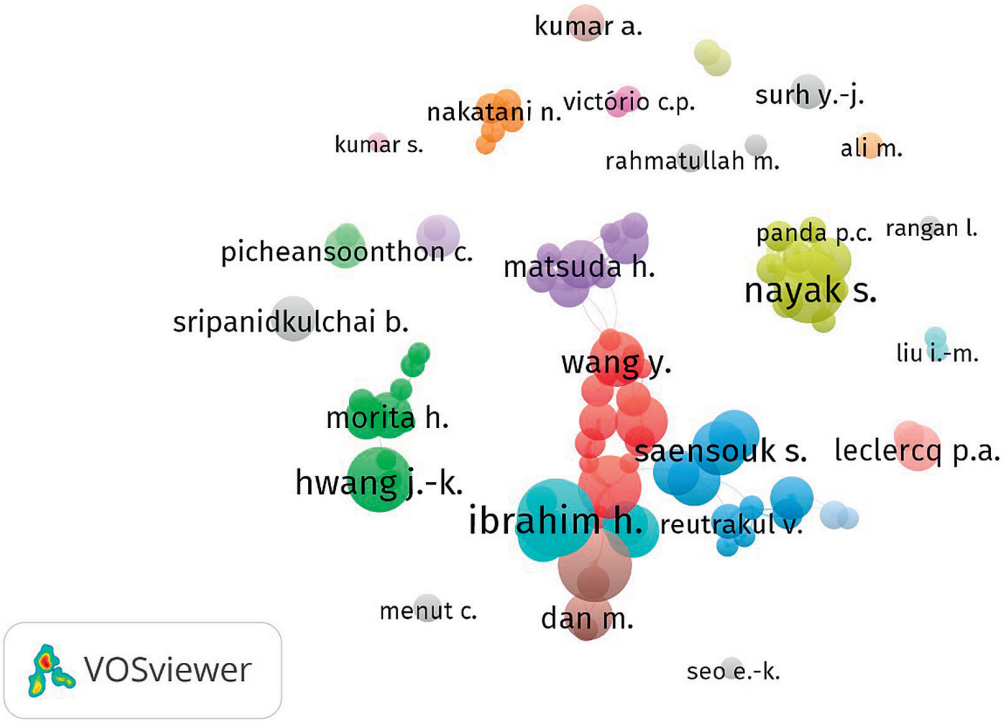


Fig. 6. Collaborative research networks among 25 authors having at least ten publications and divided into three clusters on the map, each with a distinct hue. The clusters show the groups of researchers who are closely linked

2.3. Visualization of keyword co-occurrence. Keywords are the elements facilitating the search for relevant content in scientific databases. They are also used to identify the pattern for a subject area through classification or clustering, thus revealing the current state of research and areas that need to be prioritized [28].

Our bibliometric analysis yielded a total of 7687 and 18250 author and index keywords, respectively. From 1943 to 2022, researchers in the field of Zingiberaceae plants used 23440 keywords. The title and abstract keywords with minimum occurrences were mapped on a network using the VOSviewer software. Overall, eight clusters of terms (research themes), with 1731 links and a total link strength of 4770, were singled out. The research themes include ethnobotany, traditional knowledge, botanical and taxonomical studies, essential oils, pure compounds, individual plants (*Zingiber officinale*, *Curcuma longa*, *Alpinia galanga*, *Hedychium coronarium*, *Zingiber zerumbet*, *Curcuma zedoaria*, *Kaempferia galanga*, *Boesenbergia rotunda*, *Alpinia zerumbet*, *Curcuma aeruginosa*, *Curcuma aromatica*, and *Kaempferia parviflora*), antioxidants, and oxidative stress.

Some keywords (Zingiberaceae, essential oil composition, essential oil, 1,8-cineole, zingiber officinale, ginger, *Curcuma longa*, β-pinene, antimicrobial activity, antioxidant, curcumin, new species, cytotoxicity, medicinal plants, and *Curcuma*) have a total link strength above 100 (Fig. 7), which is due to the widespread use of Zingiberaceae plants in food products, pharmaceuticals, medicine, and cosmetics [29–32].

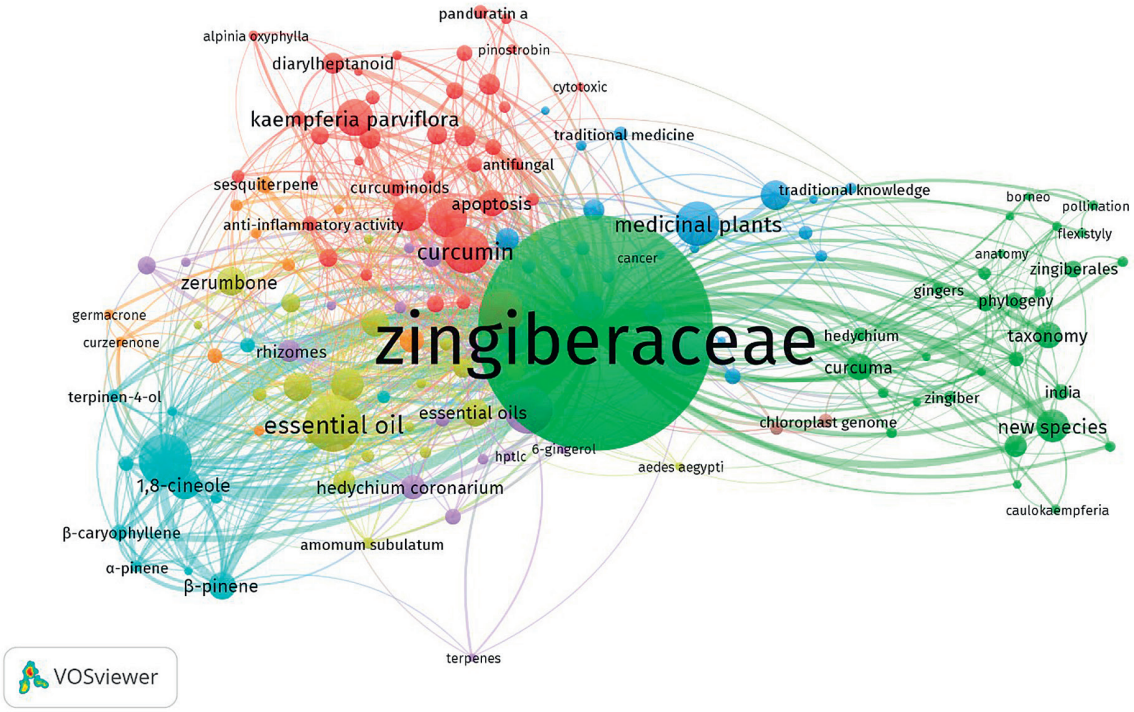


Fig. 7. Network visualization map of the author keywords (at least 10 occurrences) divided into eight clusters. The node size corresponds to the keyword frequency in the selected documents

2.4. Citation analysis. Citations can be analyzed in various ways. The age of citations, or their distribution over time, is a valuable indicator of the dynamics and evolution of the field and knowledge in general. This approach can be used to build a bibliometric monitoring system capable of measuring and tracking aspects such as research impact.

In the research on Zingiberaceae plants, the top-cited source is the Journal of Ethnopharmacology (7477 citations), which focuses on the usage of plants, fungi, animals, microbes, and minerals, as well as their biological and pharmacological effects, in line with international standards. There have been many studies investigating how Zingiberaceae plants are used [33, 34]. The top-cited article, with 1375 citations, was published by Young-Joon Surh affiliated with Seoul National University (South Korea). This article examines the molecular mechanisms underlying the anti-inflammatory activities of curcumin, a yellow pigment in turmeric (*Curcuma longa*) [35]. Young-Joon Surh is also the most cited author (n = 3523). He has published more than 400 articles, with 21878 citations and 806 co-authors. His main research interests include the molecular aspects of the pharmacology and toxicology of natural compounds. Among institutions, Prince of Songkla University (Thailand) has the highest citation count. In the broader context, India is the most cited country. Citation analysis is an important tool based on the evaluation of a research's impact and expected quality from the number the publications and/or authors have been referenced by others [36]. The most frequently cited articles, journals, institutions, and countries studying Zingiberaceae plants are listed in Table 3.

Table 3. Top-cited articles, journals, institutions, and countries

Top-cited articles				
Article title	Journal	Author (year)	Citations	Links
Molecular mechanisms underlying chemopreventive activities of anti-inflammatory phytochemicals: Down-regulation of COX-2 and iNOS through suppression of NF-κB activation [35]	Mutation Research	Y.-J. Surh (2001)	1375	2
Influence of piperine on the pharmacokinetics of curcumin in animals and human volunteers [37]	Planta Medica	G. Shoba (1998)	1271	0
A systematic screening of total antioxidants in dietary plants [38]	Journal of Nutrition	B.L. Halvorsen (2002)	879	0
Comparative evaluation of 11 essential oils of different origin as functional antioxidants, antiradicals and antimicrobials in foods [39]	Food Chemistry	G. Sacchetti (2005)	847	0
Health-promoting properties of common herbs [40]	American Journal of Clinical Nutrition	W.J. Craig (1999)	751	0
Top-cited journals				
Journal name	Impact factor	Published articles	Citations	Total link strength
Journal of Ethnopharmacology	4.360	153	7747	3227
Journal of Essential Oil Research	1.963	116	1787	3833
Phytochemistry	4.072	97	4553	1872
Planta Medica	3.352	75	3277	2129
Chemical and Pharmaceutical Bulletin	1.645	65	2366	1501
Top-cited institutions				
Institution name, country	World ranking	Documents	Citations	Total link strength
Prince of Songkla University, Thailand	1201	8	520	23
Kyoto Pharmaceutical University, Japan	NA	10	468	1
Chiang Mai University, Thailand	1200	9	316	9
Yonsei University, South Korea	151	5	292	23
University of Tokyo, Japan	35	5	289	6
Top-cited countries				
Country	GDP ranking [41]	Documents	Citations	Total link strength
India	5	720	181	781
Japan	3	357	247	1284
South Korea	12	183	1453	459
Thailand	25	488	277	1296
United States	1	221	820	620

2.5. Bibliometric coupling and co-citation: Intellectual structure and links through bibliographic and co-citation mapping. Using the VOSviewer software, the intellectual structure of the publications on Zingiberaceae over the studied period was mapped. The bibliographic coupling analysis was based on studying the normalized relationships and complete counting, during which the commonly-shared references between a set of publications were quantified [42–44]. Three clusters were identified from a total of 29 journals, each with at least 20 documents (Fig. 8). The analysis yielded 386 links, with a total link strength of 20849. The identified clusters represent the following three research domains: pharmacology and traditional knowledge, the chemistry of essential oils, and botany. The Journal of Ethnopharmacology contains 159 documents, with a total link strength of 4227. The co-citation relations, or the extent to which two articles are cited together in other articles, were explored between the sets of publications. The resulting intellectual links were aggregated into co-citation clusters based on the structure and content of the publications. As shown in Fig. 9, a total of 65 journals were grouped into six clusters, with 2007 links and a total link strength of 145565. The minimum number of citations was 150.

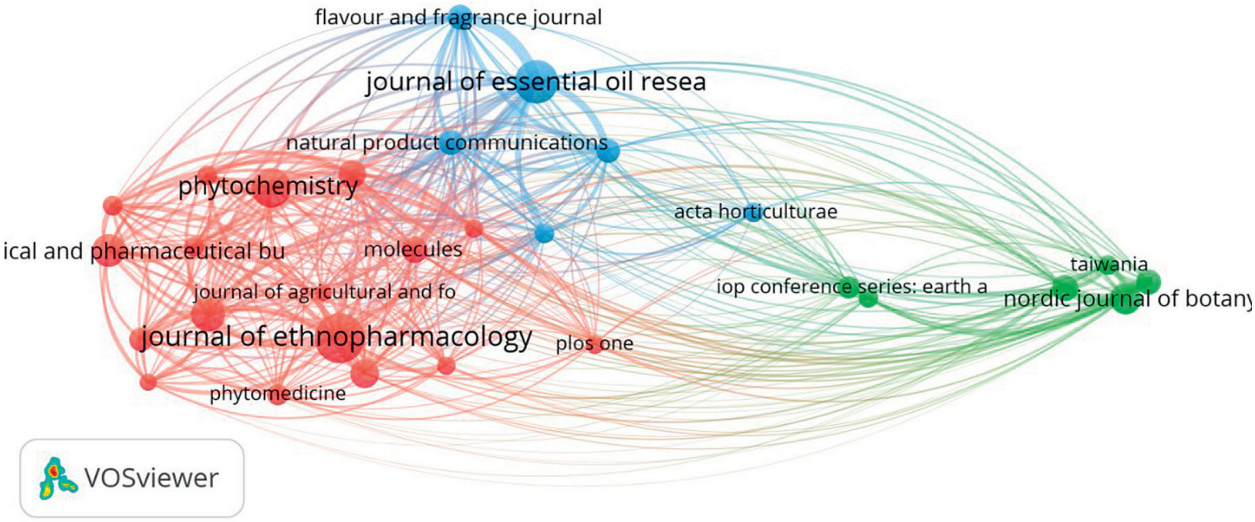


Fig. 8. Network visualization map of the journals having at least 20 documents and divided into three clusters

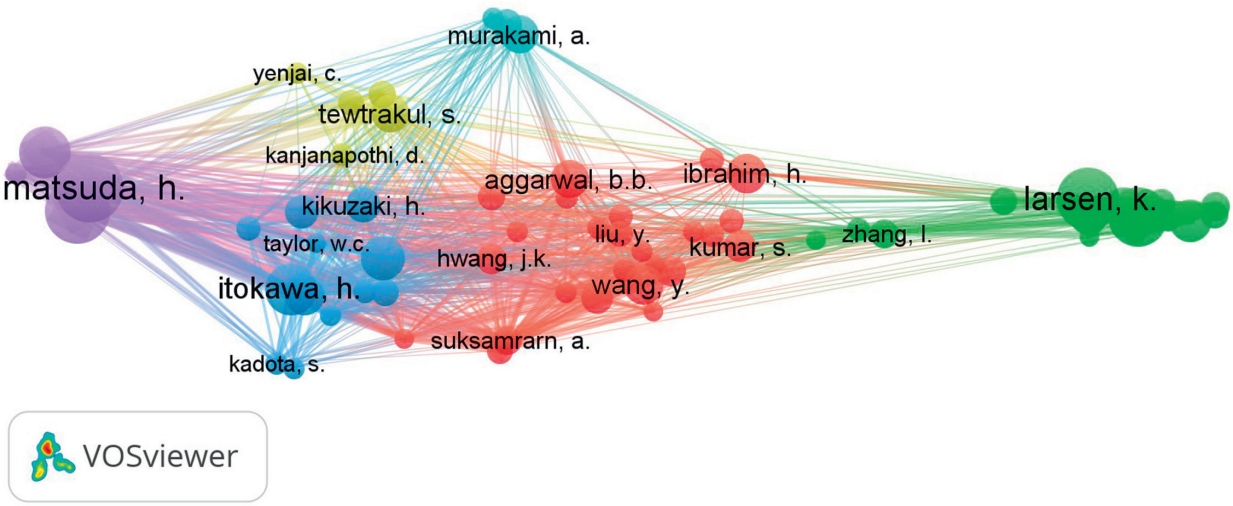


Fig. 9. Network visualization map of the co-cited authors having at least 150 citations and divided into six clusters

Conclusions

This study presents a thorough bibliometric analysis that offers valuable insights into the changing research landscape of the Zingiberaceae plant family. The research output has significantly increased over the years, reaching the record levels in 2021. Asia, particularly India, has emerged as the leading global contributor in terms of the number of published works. The most influential authors in the field were identified. The collaborative networks among different authors, institutions, and countries were visualized and explored, revealing a complex scientific cooperation. The main research themes reflecting the broad range of disciplines were established: ethnobotany, traditional knowledge, as well as the analysis of essential oils and pure compounds. The results obtained are expected to guide future research directions, promote collaborations across different disciplines, strategically develop this field, tackle emerging challenges, and open up new possibilities.

Conflicts of Interest. The authors declare no conflicts of interest.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

References

1. Zahara M. Identification of morphological and stomatal characteristics of *Zingiberaceae* as medicinal plants in Banda Aceh, Indonesia. *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.*, 2020, vol. 425, art. 012046. https://doi.org/10.1088/1755-1315/425/1/012046.
2. Kaliyadasa E., Samarasinghe B.A. A review on golden species of Zingiberaceae family around the world: Genus *Curcuma*. *Afr. J. Agric. Res*., 2019, vol. 14, no. 9, pp. 519–531, https://doi.org/10.5897/AJAR2018.13755.
3. Yunus M.F., Ismail N.A., Sundram T.C.M., Zainuddin Z., Mohd Rosli N. Commercial potentials and agronomic status of *Etlingera elatior*, a promising horticulture plant from Zingiberaceae family. *AGRIVITA*, 2021, vol. 43, no. 3, pp. 665–678. https://doi.org/10.17503/agrivita.v43i3.2957.
4. Hartati R., Suganda A.G., Fidrianny I. Botanical, phytochemical and pharmacological properties of *Hedychium* (Zingiberaceae) – a review. *Procedia Chem*., 2014, vol. 13, pp. 150–163, https://doi.org/10.1016/j.proche.2014.12.020.
5. Ding H.-B., Yang B., Zhou S.-S., Li R., Maw M.B., Kyaw W.M., Tan Y.-H. *Hedychium putaoense* (Zingiberaceae), a new species from Putao, Kachin state, Northern Myanmar. *PhytoKeys*, 2018, vol. 94, pp. 51–57. https://doi.org/10.3897/phytokeys.94.22065.
6. Gobilik J., Yusoff M.M. Zingiberaceae and Costaceae of the Trus Madi Range. *J. Trop. Biol. Conserv.*, 2005, vol. 1, pp. 79–93. https://doi.org/10.51200/jtbc.v1i.79.
7. Jantan I., Pisar M., Sirat H.M., Basar N., Jamil S., Ali R.M., Jalil J. Inhibitory effects of compounds from Zingiberaceae species on platelet activating factor receptor binding. *Phytother. Res*., 2004, vol. 18, no. 12, pp. 1005–1007. https://doi.org/10.1002/ptr.1608.
8. Abdel Wahab S.I., Abdul A.B., Alzubairi A.S., Manal M.E., Syam M. In vitro ultramorphological assessment of apoptosis induced by zerumbone on (HeLa). *J. Biomed. Biotechnol*., 2009, vol. 2009, art. 769568. https://doi.org/10.1155/2009/769568.
9. Naing, K.M., Htay N.N., Nyunt K.S., Pyone S.Z., Than K.O. Morphological, phytochemical and antimicrobial activity from the rhizome of *Alpinia officinarum* Hance. *Proc. 3rd Myanmar-Korea Conf*. 2020, vol. 3, no. 1, pp. 219–226. URL: https://www.dagonuniversity.edu.mm/wp-content/uploads/2020/05/Khin-Mar-Naing-1.pdf.
10. Yang S., Yuan Q., Dong J. Are scientometrics, informetrics, and bibliometrics different? *Data Sci. Inform.*, 2020, vol. 1, no. 1, art. 103597. https://doi.org/10.4236/dsi.2020.11003.
11. Asadi S., Deligani F.A., Rasuli B., Majd M.S. Bibliometrics in practice in developing nations: A study on the development of scientometrics and bibliometrics careers in Iran. *J. Inf. Sci. Theory Pract*., 2018, vol. 6, no. 2, pp. 24–35. https://doi.org/10.1633/JISTAP.2018.6.2.2.

12. Şenel E., Demir E. Bibliometric and scientometric analysis of the articles published in the Journal of Religion and Health between 1975 and 2016. *J. Religion Health*, 2018, vol. 57, pp. 1473–1482. https://doi.org/10.1007/s10943-017-0539-1.
13. Givi M.E., Saberi M.K., Talafidaryani M., Abdolhamid M., Nikandish R., Fattahi A. Assessment of the history and trends of "The Journal of Intellectual Capital": A bibliometrics, altmetrics and text mining analysis. *J. Intellect. Capital*, 2021, vol. 23, no. 4, pp. 864–912. https://doi.org/10.1108/JIC-02-2020-0057.
14. Atay E., Yılmaz B., Atay M. Analysis of dementia research trends in nursing using text mining approach. *Psychogeriatrics*, 2024, vol. 24, no. 3, pp. 675–687. https://doi.org/10.1111/psyg.13097.
15. Wang X., Guo J., Gu D., Yang Y., Yang X., Zhu K. Tracking knowledge evolution, hotspots and future directions of emerging technologies in cancers research: A bibliometrics review. *J. Cancer*, 2019, vol. 10, no. 12, pp. 2643–2653. doi:10.7150/jca.32739.
16. Diaz-Ruiz A., Orbe-Arteaga U., Rios C., Roldan-Valadez E. Alternative bibliometrics from the web of knowledge surpasses the impact factor in a 2-year ahead annual citation calculation: Linear mixed-design models' analysis of neuroscience journals. *Neurol. India*, 2018, vol. 66, no. 1, pp. 96–104. https://doi.org/10.4103/0028-3886.222880.
17. Raghavan T.S., Venkatasubban K.R. Cytological studies in the family Zingiberaceae with special reference to chromosome number and cyto-taxonomy. *Proc. Indian Acad. Sci.*, 1943, vol. 17, no. 4, pp. 118–132. https://doi.org/10.1007/BF03046278.
18. Saensouk P., Saensouk S. Diversity, traditional uses and conservation status of Zingiberaceae in Udorn Thani Province, Thailand. *Biodiversitas*, 2021, vol. 22, no. 8, pp. 3083–3097. https://doi.org/10.13057/biodiv/d220801.
19. Zhou Y.-Q., Liu H., He M.-X., Wang R., Zeng Q.-Q., Wang Y., Ye W.-C., Zhang Q.-W. Chapter 11 – A review of the botany, phytochemical, and pharmacological properties of galangal. In: Grumezescu A.M., Holban A.M. (Eds.) *Natural and Artificial Flavoring Agents and Food Dyes: Handbook of Food Bioengineering*. Acad. Press, 2018, pp. 351–396. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811518-3.00011-9.
20. Salmerón-Manzano E., Garrido-Cardenas J.A., Manzano-Agugliaro F. Worldwide research trends on medicinal plants. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 2020, vol. 17, no. 10, art. 3376. https://doi.org/10.3390/ijerph17103376.
21. Vimala S., Norhanom A.W., Yadav M. Anti-tumour promoter activity in Malaysian ginger rhizobia used in traditional medicine. *Br. J. Cancer*, 1999, vol. 80, no. 1, pp. 110–116. https://doi.org/10.1038/sj.bjc.6690329.
22. Tewtrakul S., Subhadhirasakul S. Anti-allergic activity of some selected plants in the Zingiberaceae family. *J. Ethnopharmacol*., 2007, vol. 109, no. 3, pp. 535–538. https://doi.org/10.1016/j.jep.2006.08.010.
23. Scarazzati S., Wang L. The effect of collaborations on scientific research output: The case of nanoscience in Chinese regions. *Scientometrics*, 2019, vol. 121, no. 2, pp. 839–868. https://doi.org/10.1007/s11192-019-03220-x.
24. Tungcharoen P., Wattanapiromsakul C., Tansakul P., Nakamura S., Matsuda H., Tewtrakul S. Anti-inflammatory effect of isopimarane diterpenoids from Kaempferia galanga. *Phytother. Res*., 2020, vol. 34, no. 3, pp. 612–623. https://doi.org/10.1002/ptr.6549.
25. Tewtrakul S., Miyashiro H., Nakamura N., Hattori M., Kawahata T., Otake T., Yoshinaga T., Fujiwara T., Supavita T., Yuenyongsawad S., Rattanasuwon P., Dej-Adisai S. HIV-1 integrase inhibitory substances from *Coleus parvifolius*. *Phytother. Res*., 2003, vol. 17, no. 3, pp. 232–239. https://doi.org/10.1002/ptr.1111.
26. Guan J., Yan Y., Zhang J. How do collaborative features affect scientific output? Evidences from wind power field. *Scientometrics*, 2015, vol. 102, no. 1, pp. 333–355. https://doi.org/10.1007/s11192-014-1311-x.
27. Gonzalez-Brambila C.N., Veloso F.M., Krackhardt D. The impact of network embeddedness on research output. *Res. Policy*, 2013, vol. 42, no. 9, pp. 1555–1567. https://doi.org/10.1016/j.respol.2013.07.008.
28. Nadzar N.M.A.M., Bakri A., Ibrahim R. The study of co-occurrences index's keywords for Malaysian publications. In: Saeed F., Gazem N., Mohammed F., Busalim A. (Eds.) *Recent Trends in Data Science and Soft Computing: Proceedings of the 3rd International Conference of Reliable Information and Communication Technology (IRICT 2018)*. Ser.: Advances in Intelligent Systems and Computing. Vol. 843. Cham, Springer, 2019, pp. 161–172. https://doi.org/10.1007/978-3-319-99007-1_16.

29. Ivanović M., Makoter K., Islamčević Razboršek M. Comparative study of chemical composition and antioxidant activity of essential oils and crude extracts of four characteristic *Zingiberaceae* herbs. *Plants*, 2021, vol. 10, art. 501. https://doi.org/10.3390/plants10030501.
30. Amil M.A., Rahman S.N.S.A., Yap L.F., Razak F.A., Bakri M.M., Salem L.S.O., Lim X.Y., Reduan N.A., Sim K.S. Antimicrobial and antiproliferative effects of Zingiberaceae oils: A natural solution for oral health. *Chem. Biodiversity*, 2024, vol. 21, no. 3, art. e202301836. https://doi.org/10.1002/cbdv.202301836.
31. Yusoff M.M., Ibrahim H., Hamid N.A. Chemical characterization and antimicrobial activity of rhizome essential oils of very closely allied Zingiberaceae species endemic to Borneo: *Alpinia ligulata* K. Schum. and *Alpinia nieuwenhuizii* Val. *Chem. Biodiversity*, 2011, vol. 8, no. 5, pp. 916–923. https://doi.org/10.1002/cbdv.201000270.
32. Gopanraj G., Dan M., Shiburaj S., Sethuraman M.G., George V. Chemical composition and antibacterial activity of the rhizome oil of *Hedychium larsenii*. *Acta Pharm*., 2005, vol. 55, no. 3, pp. 315–320.
33. Adebayo S.A., Amoo S.O., Mokgehle S.N., Aremu A.O. Ethnomedicinal uses, biological activities, phytochemistry and conservation of African ginger (*Siphonochilus aethiopicus*): A commercially important and endangered medicinal plant. *J. Ethnopharmacol*., 2021, vol. 266, art. 113459. https://doi.org/10.1016/j.jep.2020.113459.
34. Ashokkumar K., Murugan M., Dhanya M.K., Warkentin T.D. Botany, traditional uses, phytochemistry and biological activities of cardamom [*Elettaria cardamomum* (L.) Maton] – a critical review. *J. Ethnopharmacol.*, 2020, vol. 246, art. 112244. https://doi.org/10.1016/j.jep.2019.112244.
35. Surh Y.-J., Chun K.-S., Cha H.-H., Han S.S., Keum Y.-S., Park K.-K., Lee S.S. Molecular mechanisms underlying chemopreventive activities of anti-inflammatory phytochemicals: Down-regulation of COX-2 and iNOS through suppression of NF-κB activation. *Mutat. Res./Fundam. Mol. Mech. Mutagen*., 2001, vols. 480–481, pp. 243–268. https://doi.org/10.1016/S0027-5107(01)00183-X.
36. Hou J., Yang X., Chen C. Emerging trends and new developments in information science: A document co-citation analysis (2009–2016). *Scientometrics*, 2018, vol. 115, no. 2, pp. 869–892. https://doi.org/10.1007/s11192-018-2695-9.
37. Shoba G., Joy D., Joseph T., Majeed M., Rajendran R., Srinivas P.S.S.R. Influence of piperine on the pharmacokinetics of curcumin in animals and human volunteers. *Planta Med*., 1998, vol. 64, no. 4, pp. 353–356. https://doi.org/10.1055/s-2006-957450.
38. Halvorsen B.L., Holte K., Myhrstad M.C.W., Barikmo I., Hvattum E., Remberg S.F., Wold A.B., Haffner K., Baugerød H., Andersen L.F., Moskaug Ø., Jacobs D.R., Jr., Blomhoff R. A systematic screening of total antioxidants in dietary plants. *J. Nutr.*, 2002, vol. 132, no. 3, pp. 461–471. https://doi.org/10.1093/jn/132.3.461.
39. Sacchetti G., Maietti S., Muzzoli M., Scaglianti M., Manfredini S., Radice M., Bruni R. Comparative evaluation of 11 essential oils of different origin as functional antioxidants, antiradicals and antimicrobials in foods. *Food Chem*., 2005, vol. 91, no. 4, pp. 621–632. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.06.031.
40. Craig W.J. Health-promoting properties of common herbs. *Am. J. Clin. Nutr.*, 1999, vol. 70, no. 3, pp. 491S–499S. https://doi.org/10.1093/ajcn/70.3.491s.
41. GDP by country. Worldometer. URL: https://www.worldometers.info/gdp/gdp-by-country/.
42. Maseda A., Iturralde T., Cooper S., Aparicio G. Mapping women's involvement in family firms: A review based on bibliographic coupling analysis. *Int. J. Manage. Rev*., 2021, vol. 24, no. 2, pp. 279–305. https://doi.org/10.1111/ijmr.12278.
43. Van Eck N.J., Waltman L. Software survey: VOSviewer, a computer program for bibliometric mapping. *Scientometrics*, 2010, vol. 84, no. 2, pp. 523–538. https://doi.org/10.1007/s11192-009-0146-3.
44. Prashar A., Sunder M V. A bibliometric and content analysis of sustainable development in small and medium-sized enterprises. *J. Cleaner Prod*., 2020, vol. 245, art. 118665. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118665.
45. Zhao H., Zhang F., Kwon J. Corporate social responsibility research in international business journals: An author co-citation analysis. *Int. Bus. Rev*., 2018, vol. 27, no. 2, pp. 389–400. https://doi.org/10.1016/j.ibusrev.2017.09.006.

Author Information

Siddig Ibrahim Abdelwahab, PhD, Associate Professor, Medical Research Center, Jazan University
E-mail: *sadiqa@jazanu.edu.sa*
ORCID: https://orcid.org/0000-0002-6145-4466

Manal Mohamed Elhassan Taha, PhD, Associate Professor, Medical Research Center, Jazan University
E-mail: *manalroa@yahoo.com*
ORCID: https://orcid.org/0000-0003-0166-8929

Abdalbasit Adam Mariod, PhD, Full Professor, Department of Biology, College of Science, University of Jeddah
E-mail: *basitmariod58@gmail.com*
ORCID: https://orcid.org/0000-0003-3237-7948

Информация об авторах

Сиддиг Ибрагим Абдельвахаб, PhD, ассоциированный профессор, Центр медицинских исследований, Университет Джазана
E-mail: *sadiqa@jazanu.edu.sa*
ORCID: https://orcid.org/0000-0002-6145-4466

Манал Мохамед Эльхассан Таха, PhD, ассоциированный профессор, Центр медицинских исследований, Университет Джазана
E-mail: *manalroa@yahoo.com*
ORCID: https://orcid.org/0000-0003-0166-8929

Абдулбасит Адам Мариод, PhD, профессор, кафедра биологии, Колледж наук, Университет Джидды
E-mail: *basitmariod58@gmail.com*
ORCID: https://orcid.org/0000-0003-3237-7948

Received July 20, 2024
Accepted August 3, 2024

Поступила в редакцию 20.07.2024
Принята к публикации 03.08.2024

Оригинальная статья

УДК 615.07+662.235
https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.1.53-65

Применение метода газовой хроматографии для определения 2-амино-4,6-динитрофенола и оценка его устойчивости в биологическом материале

В.К. Шорманов[1] ✉, Н.Г. Погосян[1], С.Ю. Гармонов[2], В.А. Омельченко[3]

[1] Курский государственный медицинский университет, г. Курск, Россия
[2] Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань, Россия
[3] Экспертно-криминалистический центр ГУ МВД России по Краснодарскому краю, г. Краснодар, Россия

✉*r-wladimir@yandex.ru*

Аннотация

2-Амино-4,6-динитрофенол (пикраминовая кислота) (2-А-4,6-ДНФ) широко применяется в качестве полупродукта в органическом синтезе, красителя в красках для волос, фунгицида в сельском хозяйстве, а также как взрывчатое вещество. 2-А-4,6-ДНФ, как и некоторые родственные соединения (2,4,6-тринитрофенол (2,4,6-ТНФ) и N-метил-N,2,4,6-тетранитроанилин), метаболитом которых он является, обладает токсичным действием на человека и животных. Однако некоторые аспекты определения 2-А-4,6-ДНФ в рамках химико-токсикологического анализа остаются малоизученными. В ходе проведенных исследований установлено, что смесь равных количеств ацетона и ацетонитрила является наилучшим экстрагентом для выделения 2-А-4,6-ДНФ. Изучена и обоснована возможность применения газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС) для определения 2-А-4,6-ДНФ в извлечениях из биоматериала. В условиях разработанной методики определение проводится опосредованно через получение О-ацетильного деривата. Методика применена для оценки стабильности 2-А-4,6-ДНФ в биоматериале. Минимальный срок, в течение которого соединение обнаруживается в биологической среде, составляет 25 сут от момента контаминации (температура хранения 18–22 °С), а максимальный – 45 сут при температуре хранения 1–3 °С.

Ключевые слова: 2-амино-4,6-динитрофенол, выделение, дериватизация, 2-амино-4,6-динитрофенилацетат, идентификация, определение, газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектированием.

Заключение Комитета по этике. Исследование проведено в соответствии со статьей 68 Федерального закона от 21.11.2011 № 323-ФЗ (ред. от 28.12.2024) «Об основах охраны здоровья граждан в Российской Федерации» и порядком проведения судебно-медицинской экспертизы, утвержденного приказом Министерства здравоохранения Российской Федерации от 25.09.2023 г. № 491н.

Для цитирования: *Шорманов В.К., Погосян Н.Г., Гармонов С.Ю., Омельченко В.А.* Применение метода газовой хроматографии для определения 2-амино-4,6-динитрофенола и оценка его устойчивости в биологическом материале // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2025. Т. 167, кн. 1. С. 53–65. https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.1.53-65.

Original article

https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.1.53-65

Application of gas chromatography for determination of 2-amino-4,6-dinitrophenol and evaluation of its stability in biological material

V.K. Shormanov[1] ✉, N.G. Pogosyan[1], S.Yu. Garmonov[2], V.A. Omelchenko[3]

[1] Kursk State Medical University, Kursk, Russia
[2] Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia
[3] Forensic Investigation Center, Main Directorate of the Ministry of Internal Affairs of Russia for the Krasnodar Region, Krasnodar, Russia

✉*r-wladimir@yandex.ru*

Abstract

2-Amino-4,6-dinitrophenol (2-A-4,6-DNP), or picramic acid, is widely used as an intermediate in organic synthesis, a dye in hair coloring products, an agricultural fungicide, and an explosive. Similar to other related compounds (2,4,6-trinitrophenol (2,4,6-TNF) and N-methyl-N,2,4,6-tetranitroaniline), of which it is a metabolite, 2-A-4,6-DNP is toxic to humans and animals. However, certain aspects of its detection in toxicological screening remain poorly understood. In this study, a mixture of acetone and acetonitrile in equal amounts was identified as the most effective extractant for 2-A-4,6-DNP. The application of gas chromatography–mass spectrometry (GC–MS) for detecting 2-A-4,6-DNP in the biological material extracts was analyzed and justified. The proposed method, based on the indirect determination of 2-A-4,6-DNP through O-acetyl derivative quantification, was employed to assess its stability in the biological material. 2-A-4,6-DNP was found to be detectable in the biological medium within 25 (storage temperature 18–22 °C) to 45 (storage temperature 1–3 °C) days after the contamination.

Keywords: 2-amino-4,6-dinitrophenol, isolation, derivatization, 2-amino-4,6-dinitrophenyl acetate, identification, determination, gas chromatography–mass spectrometry

Institutional Review Board Statement. This study was performed under Article 68 of Federal Law No. 323-FZ "On fundamental healthcare principles in the Russian Federation" dated November 21, 2011 (rev. on December 28, 2024) and the standards for forensic investigations established in Order No. 491n issued by the Ministry of Health of the Russian Federation on September 25, 2023.

For citation: Shormanov V.K., Pogosyan N.G., Garmonov S.Yu., Omelchenko V.A. Application of gas chromatography for determination of 2-amino-4,6-dinitrophenol and evaluation of its stability in biological material. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2025, vol. 167, no. 1, pp. 53–65. https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.1.53-65 (In Russian)

Введение

2-Амино-4,6-динитрофенол (пикраминовая кислота, 1-амино-2-гидрокси-3,5-динитробензол, 2,4-динитро-6-аминофенол, 6-амино-2,4-динитрофенол) (2-А-4,6-ДНФ) в кислотной и солевой формах является полупродуктом синтеза азокрасителей и высокоэнергетических

соединений [1–3]. Наряду с этим, он используется в производстве красок для волос и красящих шампуней [4]. 2-А-4,6-ДНФ образуется в процессе биотрансформации таких взрывчатых веществ, как N-метил-N,2,4,6-тетранитроанилин (тетрил) и 2,4,6-тринитрофенол (пикриновая кислота) (2,4,6-ТНФ), и относится к взрывчатым веществам. Описана биологическая активность рассматриваемого соединения, в частности, фунгицидное действие [5, 6]. Осуществляются поиски способов применения 2-А-4,6-ДНФ в агрономических целях [7].

К физическим характеристикам исследуемой субстанции относятся игольчатая или призматическая форма кристаллов, их красная окраска и отсутствие выраженного запаха [8]. Кристаллы 2-А-4,6-ДНФ плавятся при 169 °С [6], относительно мало растворяются в воде (0.065 %), растворяются в гидрофобных (диэтиловый эфир, бензол) и гидрофильных (ледяная уксусная кислота) органических растворителях, хорошо растворяются в этаноле (около 6 г/100 мл) и диметилсульфоксиде (> 10 г/100 мл) [9].

2-А-4,6-ДНФ обладает высокой токсичностью [10]. Полулетальная доза (лабораторные крысы, путь поступления *per os*) составляет 0.11 г/кг [11]. N-метил-N,2,4,6-тетранитроанилин и 2,4,6-ТНФ, метаболитом которых является 2-А-4,6-ДНФ, также высокотоксичны [12]. Имеются данные об острых и хронических формах отравления 2-А-4,6-ДНФ [11]. Использование недоброкачественных косметических продуктов, в частности, коммерческих порошков хны, приводит к развитию дерматозов [13].

Таким образом, 2-А-4,6-ДНФ можно рассматривать как важный объект химико-токсикологического анализа. Вместе с тем, вопросы, связанные с извлечением 2-А-4,6-ДНФ из биоматриц, очисткой и определением, а также устойчивость в биологическом материале практически не рассматриваются. В связи с этим, цель исследования заключается в оценке особенностей определения и стабильности 2-А-4,6-ДНФ в биологическом материале.

1. Экспериментальная часть

1.1. Материалы и методы исследования. В работе использовали 2-А-4,6-ДНФ (≥ 98 %) от Avantor, Inc., США, а также образцы паренхимы печени человека, полученные из большой доли трупного органа.

Для проведения исследования готовили 0.1 % модельные смеси аналита с печеночной тканью, фрагментированной до частиц размером 2–4 мм. Выбор в качестве модели биоматрицы печеночной ткани объясняется тем, что печень – основной барьерный орган для токсикантов, где происходит их обезвреживание, а в случаях смерти от отравления, как правило, отмечается наиболее высокий уровень содержания ядов и их метаболитов. По этой причине рассматривали экстракционные свойства ряда растворителей и их смесей по отношению к печеночной ткани, а затем выбирали наиболее эффективный экстрагент. Модельные смеси перед экспериментом выдерживали 15 мин при 20 ± 2 °С [14, 15].

Настаивание биоматериала с экстрагентом проводили дважды по 45 мин, а объем экстрагента превышал массу биоматериала в два раза. Параллельно проводили исследование для 19 растворителей и двухкомпонентных смесей. Каждую пару извлечений объединяли и отфильтровывали от механических частиц. По 0.3 мл каждого объединенного извлечения наносили на линии стартов хроматографических пластин типа «Sorbfil» (сорбент с УФ-индикатором, размер пластин 10 × 10 см) в виде полосы размером 60 × 0.5 мм. В качестве элюента использовали смесь бензол–ацетон (3 : 7 об.). Критерием идентификации 2-А-4,6-ДНФ служила его абсолютная хроматографическая подвижность (R_f), равная 0.40 ± 0.03. Вещество, обнаруживаемое на хроматограммах при проявлении УФ-облучением (λ = 254 нм),

элюировали из сорбента 5 мл диметилформамида (ДМФА) и исследовали поглощение элюата на спектрофотометре СФ-2000 (ООО «ОКБ СПЕКТР», Россия) в диапазоне длин волн 190–550 нм. По интенсивности поглощения элюата относительно ДМФА при 490 ± 2 нм рассчитывали содержание 2-А-4,6-ДНФ по методу градуировочного графика [14].

Наряду с этим, учитывали результаты выделения 2-А-4,6-ДНФ традиционными для химико-токсикологического анализа способами, описанными в работах [16, 17]. В качестве критерия для выбора наилучшего экстрагента рассматривали степень извлечения. Рабочие условия выделения аналита выбранным экстрагентом устанавливали исходя из продолжительности и кратности инфузии, а также массового отношения «экстрагент–биоматрица».

Для очистки выделяемого 2-А-4,6-ДНФ от эндогенных веществ биоматрицы применяли последовательно экстракцию и полупрепаративную хроматографию на колонке (19 × 1 см) с силикагелем LiChroprep® Si 60 с размером пор 60 Å и размером частиц 40–63 мкм (Merck, Германия) с элюированием смесью ацетон–диэтиловый эфир (6 : 4 об.). Собирали фракции элюата (1 фракция = 2 мл), которые исследовали на присутствие аналита с помощью электронной спектроскопии.

Для предварительной идентификации 2-А-4,6-ДНФ и его дериватов применяли тонкослойную хроматографию (ТСХ) на пластинках ПТСХ-АФ-А УФ. Детектирование соединений проводили в присутствии веществ-свидетелей под воздействием УФ-излучения с $\lambda = 254$ нм. Осуществляли поиск наилучшей подвижной фазы для этого метода исследования. Для рассмотренных соединений определяли величины абсолютных (R_f) и относительных (R_s) хроматографических подвижностей.

Подтверждающими методами идентификации выступали электронная спектроскопия (растворитель ДМФА, λ = 190–550 нм) и газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС). Для этого использовали газовый хроматограф Agilent 6850 от “Agilent Technologies” (США) с капиллярной колонкой с жидкой неполярной фазой и квадрупольным масс-спектрометром 5973 Network. Фрагментацию проводили с помощью электронного удара с энергией 70 эВ, а детектирование – в режиме Scan. Жидкой неполярной фазой являлся 5%-фенил-95%-диметилполисилоксан, нанесенный пленкой толщиной 0.25 мкм в колонке HP-5MS (30 м × 0.25 мм). Подвижная фаза – гелий, подаваемый со скоростью 1.0 мл/мин. Образец вводили в колонку при 70 °С, а через 2 мин температуру повышали до 200 °С (40 °С/мин), затем до 290 °С (12.5 °С/мин) и выдерживали 2 мин для удаления остатков высококипящих соединений. Температура инжектора составляла 250 °С, квадруполя – 150 °С, детектора – 290 °С. Количественную оценку присутствия аналита проводили методом ГХ-МС (по площади пика О-ацетильного деривата 2-А-4,6-ДНФ).

1.2. Получение дериватов. Определение 2-А-4,6-ДНФ методом газовой хроматографии в нативной форме затруднено, так как соединение обладает низкой термостабильностью. Таким образом, необходимо получение деривата, обладающего устойчивостью при испарении. Поэтому рассмотрены ацетилированные производные. Для их получения 100 мг 2-А-4,6-ДНФ растворяли в 10 мл уксусного ангидрида (УА) и выдерживали в различных температурных режимах (20, 60, 100 и 139 °С).

Выдерживание полученного раствора при 20 °С в течение 15 мин приводило к образованию кристаллов игольчатой формы кремового цвета. Полученный осадок отфильтровывали. Фильтр с веществом сушили в токе воздуха комнатной температуры. В остальных случаях раствор нагревали до соответствующей температуры (60, 100 и 139 °С) и выдерживали в

течение 15 мин. Затем остаток УА отгоняли в токе воздуха комнатной температуры [18–20]. Высушенные продукты и сухие остатки индивидуально растворяли в 20 мл этилацетата и нагревали до 75 °С. Затем растворы медленно охлаждали. В процессе охлаждения наблюдали выпадение кристаллов, которые отфильтровывали и сушили. Полученные очищенные соединения использовали для дальнейших исследований.

1.3. Оценка стабильности 2-А-4,6-ДНФ в биологическом материале. С помощью разработанной методики исследована стабильность 2-А-4,6-ДНФ в биоматериале. Для этого оценивали динамику снижения количества аналита в модельных смесях относительно контрольных образцов при параллельном хранении в различных температурных условиях: 2 ± 1 °С, 9 ± 1 °С и 20 ± 2 °С. Масса взятой в каждом опыте (определении) модельной композиции, как и контрольного образца биоматериала, составляла 5 г.

Подготовку модельных смесей для исследования стабильности 2-А-4,6-ДНФ в биоматериале проводили следующим образом: 50 г ткани печени измельчали до частиц размером не более 5 мм (в среднем 2–4 мм) и смешивали с 50 мг 2-А-4,6-ДНФ. Готовили три такие смеси для хранения в разных температурных режимах. Далее периодически через определенные промежутки времени (в 1, 4, 7, 15, 21, 25, 35, 45 и 56 дни) от каждой смеси отбирали по 5 г и определяли 2-А-4,6-ДНФ. Параллельно в контрольных опытах изучали устойчивость 2-А-4,6-ДНФ вне биоматериала в заданных температурных режимах.

1.4. Статистическая обработка результатов. Для каждого определения проводили пять параллельных измерений. Статистическую обработку данных проводили с помощью программного пакета Excel (Microsoft Corp., США). Результаты представляли как среднее значение величины и доверительный интервал. Значение доверительной вероятности составляло 0.95.

2. Результаты и их обсуждение

2.1. Выбор экстрагента. Рассмотренные классические методы извлечения 2-А-4,6-ДНФ оказались низкоэффективными и позволили выделить не более 55 % от номинального содержания вещества. Использование в качестве экстрагента системы ацетон–ацетонитрил (1 : 1 об.) дает возможность обнаружить около 80 % 2-А-4,6-ДНФ при содержании вещества 5 мг в 5 г биоматрицы (ткани печени) и определении методом УФ-спектроскопии. Такие результаты получены в условиях двухэтапного (по 30 мин) настаивания и двойного преобладания массы экстрагирующей смеси над массой биологического объекта. В данном случае 30 мин – это наименьшее время, в течение которого на каждом этапе наблюдалось практически исчерпывающее извлечение 2-А-4,6-ДНФ из биоматрицы.

2.2. Физико-химические свойства синтезированных продуктов ацетилирования. Проведен поиск летучих и в достаточной степени термически устойчивых дериватов, полученных путем введения в молекулу 2-А-4,6-ДНФ ацетильных радикалов по месту первичной аминогруппы и фенольного гидроксила в среде УА при различных температурах. Сравнительные характеристики синтезированных дериватов представлены в табл. 1. Как следует из величин температуры плавления, ацетилирование при температурах 20, 60 и 100 °С приводит, очевидно, к образованию одного и того же соединения (продукт № 1), отличающегося по структуре от деривата, получаемого при температуре 139 °С (продукт № 2).

Табл. 1. Сравнительные характеристики 2-А-4,6-ДНФ и его ацетильных дериватов
Table 1. Comparative characteristics of 2-A-4,6-DNP and its acetyl derivatives

2-А-4,6-ДНФ	Продукт ацетилирования при температурах 20, 60 и 100 °С (продукт № 1)	Продукт ацетилирования при температуре 139 °С (продукт № 2)
Температура плавления, °С		
168±1	198±2	192±2
Максимумы поглощения в электронном спектре (среда – ДМФА), нм (±2)		
330; 422; 490	269; 394; 443	268; 311
Отдельные характеристические частоты в ИК-области, $см^{-1}$		
3473 (ν_{as} NH_2)	3391 (ν_s NH)	3099 (ν_{as} NH_2)
3378 (ν_s NH_2)	3212 (ν OH)	3039 (ν_s NH_2)
3252 (ν OH)	1709 (ν C=O)	1696, 1700 (ν C=O)

В электронном спектре продукта № 1 полосы поглощения расположены намного ближе к длинноволновой области, что является проявлением поглощения динитрофенола и, следовательно, наличия сопряжения между свободным гидроксилом и нитрогруппой в положении 4.

В ИК-спектре продукта № 1 отсутствуют полосы колебаний первичной аминогруппы, но имеется полоса колебаний гидроксильной группы, а в ИК-спектре продукта № 2 отсутствует полоса колебаний гидроксильной группы и имеются полосы колебаний первичной аминогруппы.

Исследование продуктов ацетилирования 2-А-4,6-ДНФ методом ^{1}H ЯМР-спектроскопии подтверждает присутствие ацетильного радикала в молекуле продукта № 1 у атома азота (положение 2), а у продукта № 2 – у атома кислорода (положение 1).

В условиях предлагаемой методики определения методом ГХ-МС на хроматограммах продукта № 1 (N-ацетильный дериват) отсутствуют сигналы вследствие недостаточной летучести и, возможно, термической нестойкости. Продукт № 2 (О-ацетильный дериват, то есть 2-амино-4,6-динитрофенилацетат) проявлял себя как летучее, в достаточной мере термически устойчивое соединение. Поэтому он был выбран в качестве предпочтительной аналитической формы 2-А-4,6-ДНФ для определения методом ГХ-МС.

На рис. 1 и 2 представлены хроматограммы О-ацетильного деривата, полученного после извлечения 2-А-4,6-ДНФ из биоматериала и из стандартного образца 2-А-4,6-ДНФ соответственно.

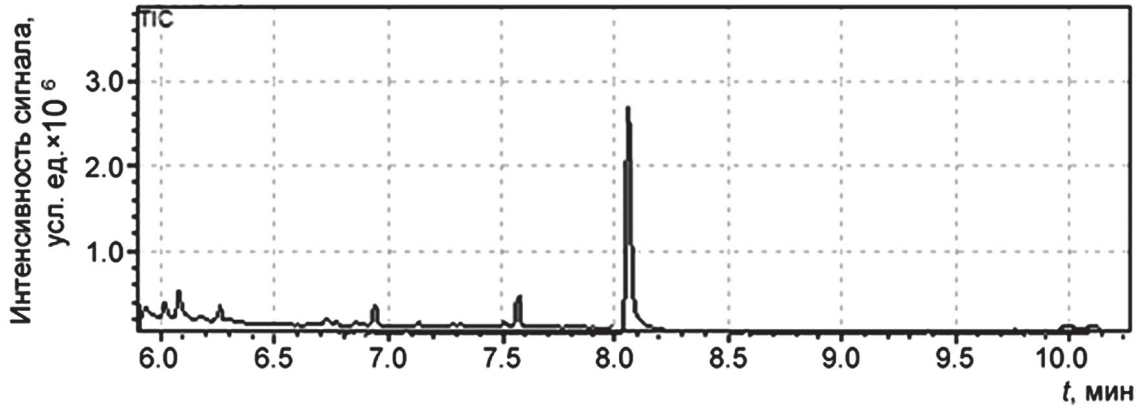


Рис. 1. Хроматограмма 2-амино-4,6-динитрофенилацетата, полученного после извлечения 2-А-4,6-ДНФ из биоматериала

Fig. 1. Chromatogram of 2-amino-4,6-dinitrophenyl acetate obtained after the extraction of 2-A-4,6-DNP from the biological material

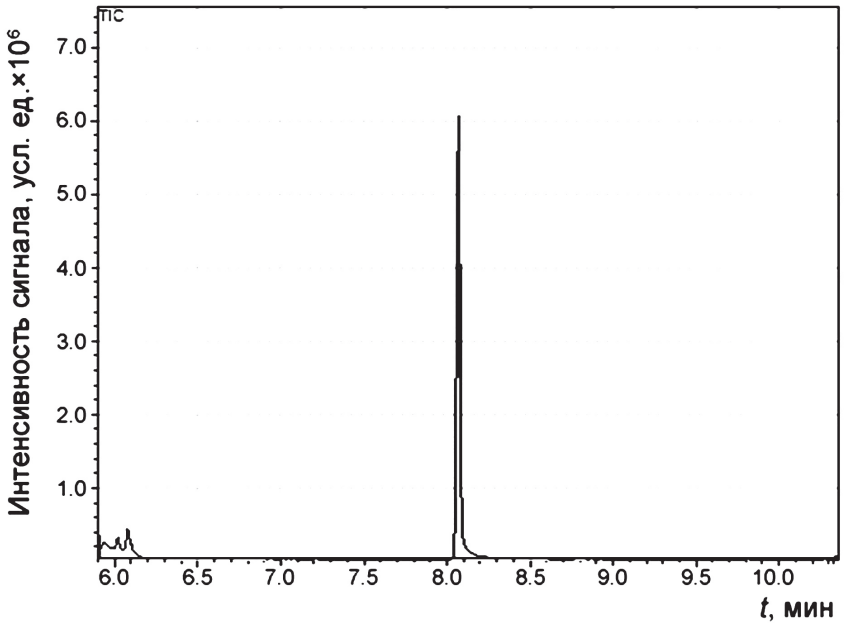


Рис. 2. Хроматограмма 2-амино-4,6-динитрофенилацетата, полученного из стандарта 2-А-4,6-ДНФ (концентрация 80 мкг/мл)

Fig. 2. Chromatogram of 2-amino-4,6-dinitrophenyl acetate obtained from the standard sample of 2-A-4,6-DNP (injected sample concentration 80 μg/mL)

Проведено сравнение характеристик масс-спектров О-ацетильных дериватов, полученных из стандарта 2-А-4,6-ДНФ и после выделения из биоматериала (табл. 2). Массы частиц, присутствующих в обоих масс-спектрах, практически полностью совпадают.

Табл. 2. Характеристики масс-спектров 2-амино-4,6-динитрофенилового эфира уксусной кислоты
Table 2. Characteristics of the mass spectra for 2-amino-4,6-dinitrophenyl acetate

Характеристика масс-спектра О-ацетильного деривата стандарта 2-А-4,6-ДНФ		Характеристика масс-спектра О-ацетильного деривата 2-А-4,6-ДНФ, выделенного из биоматериала	
Обнаруженный ион (*m*/*z*)	Относительная интенсивность сигнала в спектре, %	Обнаруженный ион (*m*/*z*)	Относительная интенсивность сигнала в спектре, %
223	100	223	100
62	52	62	56
90	50	90	48
131	33	131	37
50	21	76	27
193	17	193	22
177	16	177	15
119	11	119	14

2.3. Оптимизация состава подвижной фазы для ТСХ. Результаты выбора оптимальной подвижной фазы для предварительной идентификации и очистки извлечений из биоматериала представлены в табл. 3. Изучены особенности хроматографической подвижности 2-А-4,6-ДНФ и его ацетильных дериватов в тонком слое силикагеля СТХ-1А (внутренний стандарт – 2,4,6-ТНФ). Этот сорбент обладает достаточной избирательностью адсорбцион-

ного действия в отношении ароматических полинитропроизводных и позволяет обеспечить их воспроизводимое определение при незначительном размывании пятен вдоль движения фронта растворителя.

Табл. 3. Хроматографические параметры 2-А-4,6-ДНФ, его ацетилированных производных и 2,4,6-ТНФ (внутренний стандарт) при определении методом ТСХ (погрешность для R_f составляет ±0.03)

Table 3. Chromatographic parameters of 2-A-4,6-DNP, its acetyl derivatives, and 2,4,6-TNF (internal standard) in TLC determination (the error for R_f is ±0.03).

Подвижная фаза (объемное соотношение компонентов)		2-А-4,6-ДНФ		2,4,6-ТНФ		N-ацетильное производное		O-ацетильное производное	
		R_f	R_s	R_f	R_s	R_f	R_s	R_f	R_s
Ацетон	1	0.80	0.89	0.90	1.0	0.86	0.96	0.96	1.1
Диэтиловый эфир	1	0.02	0.50	0.04	1.0	0.01	0.25	0.95	24
Этилацетат	1	0.13	0.19	0.68	1.0	0.05	0.07	0.86	1.3
Дихлорметан	1	0.03	3.0	0.01	1.0	0.01	1.0	0.44	44
Гексан	1	0.00	–	0.00	1.0	0.01	–	0.00	–
Бензол	1	0.02	–	0.00	1.0	0.01	–	0.14	–
Толуол	1	0.01	1.0	0.01	1.0	0.01	1.0	0.12	12
Тетрахлорметан	1	0.00	–	0.00	1.0	0.01	–	0.01	–
Диоксан	1	0.86	1.2	0.73	1.0	0.54	0.74	0.85	1.2
Гексан–тетрахлорметан–диоксан	1 : 2 : 2	0.56	14	0.04	1.0	0.12	3.0	0.77	19
	4 : 2 : 2	0.33	17	0.02	1.0	0.02	1.0	0.62	31
	4 : 4 : 2	0.21	21	0.01	1.0	0.01	1.0	0.57	57
	1 : 1 : 1	0.51	26	0.02	1.0	0.06	3.0	0.75	38
	5 : 4 : 4	0.43	22	0.02	1.0	0.04	2.0	0.67	34
Гексан–диоксан–изопропанол	5 : 5 : 1	0.76	1.8	0.43	1.0	0.15	0.35	0.87	2.0
	7.5 : 5 : 1	0.66	5.1	0.13	1.0	0.10	0.77	0.80	6.2
	10 : 5 : 1	0.46	9.2	0.05	1.0	0.06	1.2	0.65	13
	15 : 5 : 1	0.35	18	0.02	1.0	0.04	2.0	0.54	27
	20 : 5 : 1	0.18	9.0	0.02	1.0	0.01	0.50	0.42	21
Бензол–ацетон	2 : 8	0.55	0.65	0.85	1.0	0.62	0.73	0.90	1.1
	3 : 7	0.40	0.51	0.79	1.0	0.46	0.58	0.86	1.1
	5 : 5	0.14	0.27	0.52	1.0	0.12	0.23	0.86	1.7
	7 : 3	0.05	0.45	0.11	1.0	0.01	0.09	0.84	7.6

Изучение хроматографического поведения рассмотренных соединений позволило установить предпочтительные системы подвижных фаз для целей ТСХ (разделение соединений и их очистка от соэкстрактивных веществ). Системами, удовлетворяющими требованиям по разделению и очистке, являются гексан–диоксан–изопропанол (5 : 5 : 1 и 7.5 : 5 : 1) и бензол–ацетон (2 : 8 и 3 : 7). Среди них оптимальной является смесь бензола и ацетона в соотношении 3 : 7 (об.). При использовании этой подвижной фазы значения R_f (от 0.40 до 0.86) исследуемых соединений наиболее близки к оптимальным (от 0.2 до 0.8) [21].

2.4. Определение 2-А-4,6-ДНФ в ткани печени. Изучена возможность определения различных количеств 2-А-4,6-ДНФ в ткани печени после выдерживания свежеприготовлен-

ной модельной смеси в течение 15 мин (табл. 4). Установлено, что с использованием предлагаемой методики степень открытия 2-А-4,6-ДНФ в модельной биоматрице составляет (86–88) ± (3–4) % для диапазона концентраций аналита 1.25–50.0 мг/25 г.

Табл. 4. Оценка содержания 2-А-4,6-ДНФ в ткани печени (n = 5; P = 0.95)
Table 4. Evaluation of 2-A-4,6-DNP content in liver tissue (n = 5; P = 0.95)

Введено 2-А-4,6-ДНФ (мг в 25 г ткани печени)	Найдено 2-А-4,6-ДНФ, % от внесенного количества				
	$\bar{x}$	s	s_r	$s_{\bar{x}}$	$\Delta\bar{x}$
1.25	86	3.4	0.040	1.5	4
2.50	87	3.2	0.037	1.4	4
10.0	88	2.8	0.032	1.2	3
25.0	88	2.6	0.030	1.2	3
50.0	88	2.5	0.028	1.1	3

3.4. Применение разработанной методики для оценки стабильности 2-А-4,6-ДНФ в биоматериале. Предложенный хроматографический подход использован для оценки стабильности 2-А-4,6-ДНФ в разлагающемся трупном материале (рис. 3). Установлено, что стабильность вещества варьируется в широких пределах в зависимости от температуры хранения биоматериала. Так, при 20 ± 2 °С 2-А-4,6-ДНФ разлагается в течение 25 сут, при 9 ± 1°С – 35 сут, а при 2 ± 1 °С – 45 сут, что свидетельствует о низкой стабильности соединения в условиях воздействия активных компонентов биоматериала (например, ферментов). При этом в контрольных опытах вне биоматрицы показана высокая стабильность 2-А-4-ДНФ. В течение 56 сут его содержание в субстанции практически не меняется и составляет 99.7–100 % с относительной ошибкой среднего результата ±0.9–1 %.

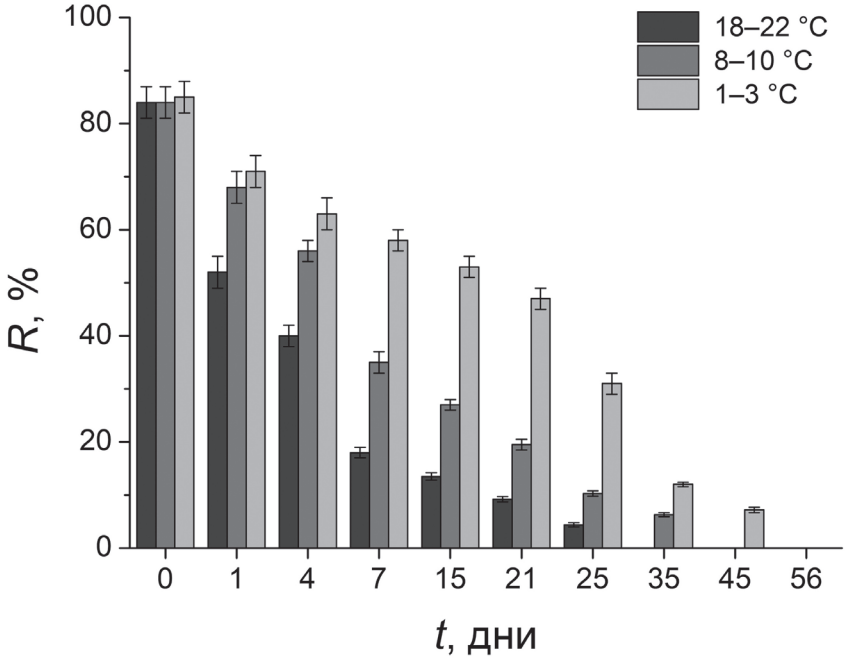


Рис. 3. Динамика деструкции 2-А-4,6-ДНФ в модельной смеси с тканью печени в различных температурных режимах
Fig. 3. Dynamics of 2-A-4,6-DNP destruction in a model mixture with liver tissue at different temperatures

Заключение

Разработан способ определения 2-А-4,6-ДНФ в ткани печени методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием. Валидация методики показывает ее соответствие параметрам линейности, селективности, прецизионности и правильности. Методика позволяет определять 2-А-4,6-ДНФ на уровне (86–88) ± (3–4) % от номинального содержания в биоматрице. С применением разработанной методики оценена стабильность 2-А-4,6-ДНФ в разлагающейся ткани печени и показано, что температурные условия экспозиции биологических образцов оказывают значимое влияние на степень деструкции аналита (изменение температуры хранения от 1–3 °С до 8–10 и 18–22 °С приводит к уменьшению стабильности 2-А-4,6-ДНФ с 45 до 35 и 25 сут соответственно). Полученные результаты имеют перспективы практического применения для решения задач токсикологической и криминалистической экспертизы, а также контроля качества косметической продукции.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Conflicts of Interest. The authors declare no conflicts of interest.

Литература

1. *Керемов А.Ф.* Азометины на основе пикраминовой кислоты и замещенных бензальдегидов // Вестник Дагестанского государственного университета. Серия 1: Естественные науки. 2017. Т. 32, № 4. С. 84–90. https://doi.org/10.21779/2542-0321-2017-32-4-84-90.
2. *Klapötke T.M., Lechner J.T., Stierstorfer J.* Synthesis, characterization and derivatives of iso-picramic acid // Propellants, Explos., Pyrotech. 2022. V. 47, No 3. Art. e202100205. https://doi.org/10.1002/prep.202100205.
3. *Wurzenberger M.H.H., Lechner J.T., Lommel M., Klapötke T.M., Stierstorfer J.* Salts of picramic acid – nearly forgotten temperature-resistant energetic materials // Propellants, Explos., Pyrotech. 2020. V. 45, No 6. P. 898–907. https://doi.org/10.1002/prep.201900402.
4. *Sukakul T., Limphoka P., Boonchai W.* Hair dye allergy and hair dyes in Thai market: A literature review and recommendations // Thai J. Dermatol. 2018. V. 34, No 4. P. 245–265.
5. *Мухторов Л.Г., Песцов Г.В., Никишина М.Б., Иванова Е.В., Атрощенко Ю.М., Кобраков К.И.* Фунгицидная активность 2-амино-4,6-динитрофенола и его производных // Бутлеровские сообщения. 2018. Т. 55, № 7. С. 155–160. https://doi.org/10.37952/ROI-jbc-01/18-55-7-155.
6. *Saleem A., Rafi N., Qasim S., Virk N.H., Ashraf U.* Synthesis of picric acid at domestic scales // Int. J. Innovations Sci. Technol. 2019. V. 1, No 2. P. 62–78. https://doi.org/10.33411/IJIST/20190102022.
7. *Мухторов Л.Г., Пешкова А.М., Кириллова Л.Л., Никишина М.Б., Иванова Е.В., Атрощенко Ю.М., Кобраков К.И.* Изучение биологической активности 2-аминофенола и его нитропроизводных // Бутлеровские сообщения. 2018. Т. 56, № 10. С. 156–160. https://doi.org/10.37952/ROI-jbc-01/18-56-10-156.
8. 2-Amino-4,6-dinitrophenol. Database of Hazardous Materials. Ver. 13.06.2024. URL: https://cameochemicals.noaa.gov/chemical/19770.
9. *O'Neil M.J.* (Ed.) The Merck Index: An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals. Cambridge: R. Soc. Chem. Publ., 2013. 2708 p.
10. *Goodfellow W.L., Jr., Burton D.T., Graves W.C., Hall L.W., Jr., Cooper K.R.* Acute toxicity of picric acid and picramic acid to rainbow trout, *Salmo gairdneri*, and American oyster, *Crassostrea virginica* // J. Am. Water Resour. Assoc. 1983. V. 19, No 4. P. 641–648. https://doi.org/10.1111/j.1752-1688.1983.tb02782.x.
11. *Becker L.C., Bergfeld W.F., Belsito D.V., Klaassen C.D., Marks J.G., Jr., Shank R.C., Slaga T.J., Snyder P.W., Andersen F.A.* Amended safety assessment of sodium picramate and picramic acid // Int. J. Toxicol. 2009. V. 28, No 6 (Suppl 2). P. 205S–216S. https://doi.org/10.1177/1091581809354650.

12. *Adams V.H.* Chapter 10 – Wildlife toxicity assessment for *N*-methyl-*N*-2,4,6-tetranitroaniline (tetryl) // Williams M.A., Reddy G., Quinn M.J., Jr., Johnson M.S. (Eds.) Wildlife Toxicity Assessments for Chemicals of Military Concern. Elsevier, 2015. P. 205–216. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800020-5.00010-7.
13. *Nicoletti M., Frezza C., Tomassini L., Serafini M., Bianco A.* Detection of picramic acid and picramate in henné products by NMR Spectroscopy // Nat. Prod. Res. 2019. V. 33, No 14. P. 2073–2078. https://doi.org/10.1080/14786419.2018.1485676.
14. *Шорманов В.К., Погосян Н.Г., Омельченко В.А.* Изучение особенностей определения и характера локализации 2-амино-4,6-динитрофенола в организме теплокровных при летальных отравлениях // Судебно-медицинская экспертиза. 2024. Т. 67, № 3. С. 39–44. https://doi.org/10.17116/sudmed20246703139.
15. *Илларионова Е.А., Чмелевская Н.В., Гончикова Ю.А.* Химико-токсикологическое определение ламивудина в биологических объектах // Судебно-медицинская экспертиза. 2020. Т. 63. № 1. С. 42–46. https://doi.org/10.17116/sudmed20206301142.
16. *Останин М.А., Чернова А.П., Шорманов В.К., Елизарова М.К.* Применение классических методов для изолирования 2-метоксигидроксибензола (гваякола) из биологического материала // Курский научно-практический вестник «Человек и его здоровье». 2019. № 2. С. 102–110. https://doi.org/10.21626/vestnik/2019-2/12.
17. *Ремезова И.П., Лазарян Д.С., Воронков А.В., Авраменко Н.С., Максименко Т.И., Санжиева Д.Ю.* Химико-токсикологический анализ сертиндола // Судебно-медицинская экспертиза. 2016. Т. 59, № 1. С. 35–39. https://doi.org/10.17116/sudmed201659135-39.
18. *Расулов Ч.К., Гейдарли Г.З., Гасанова Г.Дж., Гурбанова С.Ш.* Ацилирование фенолов уксусной кислотой и ее ангидридом (мини-обзор) // Известия ТулГУ. Естественные науки. 2023. № 4. С. 18–27. https://doi.org/10.24412/2071-6176-2023-4-18-27.
19. *Кочергин П.М., Александрова Е.В., Корсунский В.С.* Химические превращения 6-(1-метил-4-нитроимидазолил-5)тиопурина (азатиоприна) // Химия гетероциклических соединений. 2000. № 3. С. 372–379.
20. *Герасимов Д.А., Шорманов В.К., Северин А.П., Омельченко В.А.* Синтез из нимесулида основных продуктов его метаболизма // Вестник технологического университета. 2018. Т. 21, № 4. С. 7–12.
21. *Сумина Е.Г., Штыков С.Н., Угланова В.З., Кулакова Н.В.* Тонкослойная хроматография. Теоретические основы и практическое применение. Саратов: Издательство Саратовского государственного университета, 2012. 128 с.

References

1. Keremov A.F. Azomethines based on picramic acid and substituted benzaldehydes. *Vestn. Dagest. Gos. Univ. Ser. 1: Estestv. Nauki*, 2017, vol. 32, no. 4, pp. 84–90. https://doi.org/10.21779/2542-0321-2017-32-4-84-90. (In Russian)
2. Klapötke T.M., Lechner J.T., Stierstorfer J. Synthesis characterization and derivatives of iso-picramic acid. *Propellants, Explos., Pyrotech.*, 2022, vol. 47, no. 3, art. e202100205. https://doi.org/10.1002/prep.202100205.
3. Wurzenberger M.H.H., Lechner J.T., Lommel M., Klapötke T.M., Stierstorfer J. Salts of picramic acid – nearly forgotten temperature-resistant energetic materials. *Propellants, Explos., Pyrotech.*, 2020, vol. 45, no. 6, pp. 898–907. https://doi.org/10.1002/prep.201900402.
4. Sukakul T., Limphoka P., Boonchai W. Hair dye allergy and hair dyes in Thai market: A literature review and recommendations. *Thai J. Dermatol.*, 2018, vol. 34, no. 4, pp. 245–265.
5. Mukhtorov L.G., Pestsov G.V., Nikishina M.B., Ivanova E.V., Atroshchenko Yu.M., Kobrakov K.I. Fungicidal activity of 2-amino-4,6-dinitrophenol and its derivatives. *Butlerovskie Soobshch.*, 2018, vol. 55, no. 7, pp. 155–160. https://doi.org/10.37952/ROI-jbc-01/18-55-7-155. (In Russian)

6. Saleem A., Rafi N., Qasim S., Virk N.H., Ashraf U. Synthesis of picric acid at domestic scales. *Int. J. Innovations Sci. Technol.*, 2019, vol. 1, no. 2, pp. 62–78. https://doi.org/10.33411/IJIST/20190102022.
7. Mukhtorov L.G., Peshkova A.M., Kirillova L.L, Nikishina M.B., Ivanova E.V., Atroshchenko Yu.M., Kobrakov K.I. Biological activity of 2-aminophenol and its nitro derivatives. *Butlerovskie Soobshch.*, 2018, vol. 56, no. 10, pp. 156–160. https://doi.org/10.37952/ROI-jbc-01/18-56-10-156. (In Russian)
8. 2-Amino-4,6-dinitrophenol. Database of Hazardous Materials. Ver. 13.06.2024. URL: https://cameochemicals.noaa.gov/chemical/19770.
9. O'Neil M.J. (Ed.) *The Merck Index: An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals*. Cambridge, R. Soc. Chem. Publ., 2013. 2708 p.
10. Goodfellow W.L., Jr., Burton D.T., Graves W.C., Hall L.W., Jr., Cooper K.R. Acute toxicity of picric acid and picramic acid to rainbow trout, *Salmo gairdneri*, and American oyster, *Crassostrea virginica*. *J. Am. Water Resour. Assoc.*, 1983, vol. 19, no. 4, pp. 641–648. https://doi.org/10.1111/j.1752-1688.1983.tb02782.x.
11. Becker L.C., Bergfeld W.F., Belsito D.V., Klaassen C.D., Marks J.G., Jr., Shank R.C., Slaga T.J., Snyder P.W., Andersen F.A. Amended safety assessment of sodium picramate and picramic acid. *Int. J. Toxicol.*, 2009, vol. 28, no. 6 (suppl. 2), pp. 205S–216S. https://doi.org/10.1177/1091581809354650.
12. Adams V.H. Chapter 10 – Wildlife toxicity assessment for *N*-methyl-*N*-2,4,6-tetranitroaniline (tetryl). In: Williams M.A., Reddy G., Quinn M.J., Jr., Johnson M.S. (Eds.) *Wildlife Toxicity Assessments for Chemicals of Military Concern*. Elsevier, 2015. pp. 205–216. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800020-5.00010-7.
13. Nicoletti M., Frezza C., Tomassini L., Serafini M., Bianco A. Detection of picramic acid and picramate in henné products by NMR Spectroscopy. *Nat. Prod. Res.*, 2019, vol. 33, no. 14, pp. 2073–2078. https://doi.org/10.1080/14786419.2018.1485676.
14. Shormanov V.K., Pogosyan N.G., Omelchenko V.A. The study of the features of the determination and nature of the localization of 2-amino-4,6-dinitrophenol in the body of warm-blooded animals in case of lethal poisoning. *Sud.-Med. Ekspert.*, 2024, vol. 67, no. 3, pp. 39–44. https://doi.org/10.17116/sudmed20246703139. (In Russian)
15. Illarionova E.A., Chmelevskaya N.V., Gonchikova Yu.A. Chemical and toxicological analysis of lamivudine in biological samples. *Sud.-Med. Ekspert.*, 2020, vol. 63, no. 1, pp. 42–46. https://doi.org/10.17116/sudmed20206301142. (In Russian)
16. Ostanin M.A., Chernova A.P., Shormanov V.K., Elizarova M.K. Application of classical methods for isolating 2-methoxyhydroxybenzene (guaiacol) from biological materials. *Kursk. Nauchno-Prakt. Vestn. "Chel. Ego Zdorov'e"*, 2019, no. 2, pp. 102–110. https://doi.org/10.21626/vestnik/2019-2/12. (In Russian)
17. Remezova I.P., Lazaryan D.S., Voronkov A.V., Avramenko N.S., Maksimenko T.I., Sanzhieva D.Yu. Chemical and toxicological analysis of sertindole. *Sud.-Med. Ekspert.*, 2016, vol. 59, no. 1, pp. 35–39. https://doi.org/10.17116/sudmed201659135-39. (In Russian)
18. Rasulov Ch.K., Heydarli G.Z., Gasanova G.J., Gurbanova S.Sh. Acylation of phenols with acetic acid and its anhydride (a mini review). *Izv. TulGU. Estestv. Nauki*, 2023, no. 4, pp. 18–27. https://doi.org/10.24412/2071-6176-2023-4-18-27. (In Russian)
19. Kochergin P.M., Aleksandrova E.V., Korsunskii V.S. Chemical transformations of 6-[(1-methyl-4-nitro-5-imidazolyl)-thio]purine (azathioprine). *Chem. Heterocycl. Compd*., 2000, vol. 36, no. 3, pp. 311–318. https://doi.org/10.1007/BF02256869.
20. Gerasimov D.A., Shormanov V.K., Severin A.P., Omelchenko V.A. Synthesis from nimesulide of the basic products of its metabolism. *Vestn. Tekhnol. Univ.*, 2018, vol. 21, no. 4, pp. 7–12. (In Russian)
21. Sumina E.G., Shtykov S.N., Uglanova V.Z., Kulakova N.V. *Tonkosloinaya khromatografiya. Teoreticheskie osnovy i prakticheskoe primenenie* [Thin-Layer Chromatography. Theoretical Foundations and Practical Application]. Saratov, Izd. Sarat. Gos. Univ., 2012. 128 p. (In Russian)

Информация об авторах

Владимир Камбулатович Шорманов, доктор фармацевтических наук, профессор, профессор кафедры фармацевтической, токсикологической и аналитической химии, Курский государственный медицинский университет

E-mail: *r-wladimir@yandex.ru*

ORCID: https://orcid.org/0000-0001-8872-0691

Норайр Гургенович Погосян, аспирант кафедры фармацевтической, токсикологической и аналитической химии, Курский государственный медицинский университет

E-mail: *nulla1@ya.ru*

ORCID: https://orcid.org/0000-0003-0276-1711

Сергей Юрьевич Гармонов, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры аналитической химии, сертификации и менеджмента качества, Казанский национальный исследовательский технологический университет

E-mail: *serggar@mail.ru*

Владимир Александрович Омельченко, кандидат фармацевтических наук, начальник Экспертно-криминалистического центра, Главное управление МВД России по Краснодарскому краю

E-mail: *eku_adis@krn.mvd.ru*

ORCID: https://orcid.org/0000-0002-0504-3478

Author Information

Vladimir K. Shormanov, Dr. Sci. (Pharmaceutics), Full Professor, Department of Pharmaceutical, Toxicological, and Analytical Chemistry, Kursk State Medical University

E-mail: *r-wladimir@yandex.ru*

ORCID: https://orcid.org/0000-0001-8872-0691

Norayr G. Pogosyan, Postgraduate Student, Department of Pharmaceutical, Toxicological and Analytical Chemistry, Kursk State Medical University

E-mail: *nulla1@ya.ru*

ORCID: https://orcid.org/0000-0003-0276-1711

Sergey Yu. Garmonov, Dr. Sci. (Chemistry), Full Professor, Department of Analytical Chemistry, Certification, and Quality Management, Kazan National Research Technological University

E-mail: *serggar@mail.ru*

Vladimir A. Omelchenko, Cand. Sci. (Pharmaceutics), Head of Forensic Investigation Center, Main Directorate of the Ministry of Internal Affairs of Russia for the Krasnodar Region

E-mail: *eku_adis@krn.mvd.ru*

ORCID: https://orcid.org/0000-0002-0504-3478

Поступила в редакцию 29.06.2024 Received June 29, 2024

Принята к публикации 14.10.2024 Accepted October 14, 2024

Оригинальная статья

УДК 57.042
https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.1.66-86

Влияние тролокса, рибоксина (инозина) и индралина на индуцированный воздействием рентгеновского излучения окислительный стресс в клетках линии A549

Л.А. Ромодин✉

Государственный научный центр Российской Федерации – Федеральный медицинский биофизический центр имени А.И. Бурназяна, г. Москва, Россия

✉*rla2904@mail.ru*

Аннотация

На основании анализа значений интенсивности флуоресценции красителя дихлорфлуоресцеина (ДХФ) в клетках аденокарциномы легкого человека линии A549 оценено общее влияние тролокса, рибоксина (инозина), винной кислоты и индралина при суммарном воздействии на клетки в течение 2 ч до облучения, во время облучения и 1 ч после облучения рентгеновским излучением в дозе 8 Гр на выраженность процессов окислительного стресса. Тролокс в концентрациях до 1 мМ существенно снижает радиационно-индуцированный окислительный стресс, однако при переходе к 2 мМ концентрации степень его подавления уменьшается. Для рибоксина наблюдается менее выраженное, но значимое, подавление окислительного стресса лишь при микромолярных концентрациях, а не при 1 и 2 мМ, что можно объяснить способностью многих антиоксидантов в больших концентрациях менять биологический эффект на прооксидантный. Показано, что винная кислота в микромолярных концентрациях проявляет антиоксидантные свойства. Наибольший интерес вызывает рост выраженности процессов окислительного стресса при действии на облученные клетки 1.9 мМ индралина. Поскольку индралин оказывает радиопротекторный эффект в организме за счет свойств сигнальной молекулы, вызывая тканевую гипоксию, то можно говорить о вариативности эффектов индралина на клеточном и организменном уровнях.

Ключевые слова: рентгеновское изучение, тролокс, инозин, рибоксин, индралин, окислительный стресс.

Благодарности. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-24-00383, https://rscf.ru/project/23-24-00383/.

Автор работы выражает благодарность и признательность Игнатову Максиму Александровичу, младшему научному сотруднику лаборатории Радиационной биофизики ФГБУ ГНЦ ФМБЦ им. А.И. Бурназяна, за предоставленную возможность работы с клетками линии A549.

Для цитирования: *Ромодин Л.А.* Влияние тролокса, рибоксина (инозина) и индралина на индуцированный воздействием рентгеновского излучения окислительный стресс в клетках линии A549 // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2025. Т. 167, кн. 1. С. 66–86. https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.1.66-86.

Original article

https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.1.66-86

Effect of trolox, riboxin (inosine), and indralin on X-ray induced oxidative stress in A549 cells

L.A. Romodin ✉

State Research Center – Burnasyan Federal Medical Biophysical Center of Federal Medical Biological Agency, Moscow, Russia

✉*rla2904@mail.ru*

Abstract

Using dichlorofluorescein (DCF) fluorescence intensity, the oxidative stress in human lung adenocarcinoma A549 cells pretreated with trolox, riboxin (inosine), tartaric acid, and indralin was measured 2 h before, during, and 1 h after the X-ray radiation at a dose of 8 Gy. Trolox at concentrations up to 1 mM significantly reduced the oxidative stress from radiation exposure, with a less pronounced effect at 2 mM. Riboxin also suppressed the oxidative stress, though to a lesser extent, at micromolar concentrations, but showed no significant antioxidant activity at 1 and 2 mM, which can be attributed to the potential pro-oxidative impact of many antioxidants at high concentrations. Tartaric acid possessed antioxidant properties at micromolar concentrations. Of particular interest is that indralin at 1.9 mM increased the level of oxidative stress in the irradiated cells. Therefore, the effects of indralin, known for its radioprotective action due to the properties of a signaling molecule causing tissue hypoxia, can differ at cellular and organismal levels.

Keywords: X-ray radiation, trolox, inosine, riboxin, indralin, oxidative stress

Acknowledgments. This study was supported by the Russian Science Foundation (project no. 23-24-00383, https://rscf.ru/project/23-24-00383/).

Maksim A. Ignatov (Junior Researcher, Laboratory of Radiation Biophysics, State Research Center – Burnasyan Federal Medical Biophysical Center of Federal Medical Biological Agency) is gratefully acknowledged for providing the A549 cells used in the work.

For citation: Romodin L.A. Effect of trolox, riboxin (inosine), and indralin on X-ray induced oxidative stress in A549 cells. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2025, vol. 167, no. 1, pp. 66–86. https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.1.66-86. (In Russian)

Введение

Важнейшую роль в молекулярном механизме биологического действия ионизирующего излучения играет запуск свободно-радикальных реакций, переводящих клетку в состояние, называемое окислительным стрессом [1]. Поэтому при разработке схем фармакологической защиты от последствий облучения большое внимание следует уделять оценке влияния известных и перспективных радиозащитных препаратов на выраженность окислительного

стресса. В случае терапии онкологических заболеваний перевод раковых клеток в состояние окислительного стресса позволяет вызвать их гибель [2], но при этом желательно обеспечить антиоксидантную защиту здоровых клеток [3, 4].

Существуют различные механизмы влияния радиозащитных веществ на выраженность окислительного стресса, вызванного действием ионизирующего излучения. М.В. Васин предложил классификацию радиозащитных препаратов [5, 6], согласно которой вещества, прямым или косвенным образом угнетающие свободнорадикальные реакции и окислительный стресс, можно отнести к радиопротекторам или радиомодуляторам, в зависимости от механизма радиозащитного действия.

Собственно радиопротектором называют радиозащитный препарат, оказывающий действие непосредственно в момент облучения и способный защитить при облучении в сверхлетальной дозе [5, 6]. Некоторые радиопротекторы, например, цистамин, оказывают защитное действие за счет наличия в составе молекулы сульфгидрильных групп, взаимодействующих с активными формами кислорода (АФК) или восстанавливающих окисленный глутатион [5, 7].

Другая большая группа радиопротекторов оказывает защитное действие за счет создания гипоксии в тканях [5, 8]. Снижение содержания кислорода в клетке существенно замедляет развитие каскадных свободнорадикальных реакций [1]. Гипоксия в тканях создается за счет сужения сосудов. По такому принципу действует, например, нафазолин [9], взаимодействующий с α1-адренорецепторами, что приводит к сокращению стенок артериол [10]. Сужение сосудов с последующей гипоксией реализуется для производных изотиомочевины, являющихся блокаторами NO-синтаз [11].

Указанные выше вещества оказывают радиозащитное действие при воздействии сверхлетальных доз излучения. Однако они обладают высокой химической токсичностью в сочетании с относительной кратковременностью защитного эффекта [5, 12, 13], что является недостатком всех радиопротекторов.

У радиозащитных препаратов из группы радиомодуляторов токсичность существенно ниже, что обусловливает возможность их многократного применения. Механизм радиозащитного действия таких препаратов заключается в повышении общей устойчивости организма к воздействию ионизирующего излучения [5, 6]. При этом радиомодуляторы способны оказывать защитный эффект и при их применении после облучения [5]. Среди представителей этой группы радиозащитных препаратов немало антиоксидантов [6], на которые в последнее время вновь стали возлагать большие надежды [13, 14], поскольку они рассматриваются как средства, смягчающие последствия воздействия ионизирующего излучения. Так, описаны радиозащитные свойства куркумина [15–17], аскорбиновой кислоты [18] и ее моноглюкозида [19]. Радиозащитный эффект зеленого пигмента растений хлорофилла [20] и продукта его омыления, хлорофиллина [21–23], связывают с их антиоксидантными свойствами, в частности, способности ингибировать процессы перекисного окисления липидов [24].

В настоящей работе рассмотрено влияние тролокса, рибоксина (инозина) и индралина (рис. 1), используемого в виде смеси с L(+)-винной кислотой в соотношении, близком к эквимолярному, на выраженность индуцированного воздействием рентгеновского излучения окислительного стресса на модели адсорбционной культуры клеток аденокарциномы легкого человека линии A549.

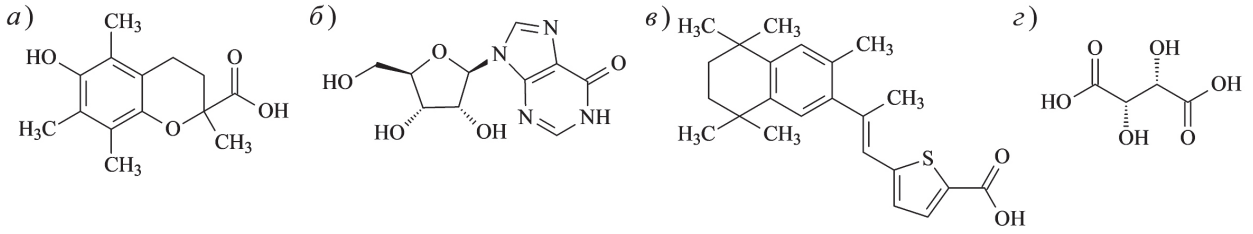


Рис. 1. Структуры тролокса (*а*), рибоксина (инозин) (*б*), индралина (*в*) и винной кислоты (*г*)
Fig. 1. Structural formulas of trolox (*a*), riboxin (inosine) (*b*), indralin (*c*), and tartaric acid (*d*)

Тролокс – водорастворимая форма витамина Е – является эталонным антиоксидантом [25, 26]. Кроме того, тролокс снижает степень негативных последствий воздействия ионизирующего [26] и неионизирующего [27] излучений.

Рибоксин, в англоязычной литературе чаще именуемый инозином, – рибонуклеозид, содержащий гипоксантин – неканоническое азотистое основание, играющее важную биологическую роль. Она заключается в расширении репертуара триплетов, которые может распознавать модифицированная тРНК, содержащая на 5'-стороне антикодона инозин и распознающая синонимичные кодоны мРНК с A-, C- или U-3'-концами. Это глубоко изменяет баланс между использованием кодонов и количеством тРНК в организмах, в которых распространена модификация. С другой стороны, в мРНК рибоксин изменяет информационное содержание транскриптов и может модифицировать трехмерную структуру двухцепочечных областей, влияя, тем самым, на взаимодействие с РНК-связывающими белками. Механизмами сплайсинга и трансляции рибоксин чаще интерпретируется как гуанозин, влияя на локализацию транскрипта, сплайсинг и точность трансляции. Совокупное влияние на функции мРНК и тРНК делает рибоксин основным модулятором эффективности и точности трансляции, что способствует разнообразию протеомов среди видов [28]. Кроме того, он действует как центральный промежуточный продукт в пуриновых анаболических и катаболических путях [28], играет важную роль в передаче сигналов и энергетике клеток [29, 30].

Описаны радиозащитные свойства рибоксина [31, 32], однако их молекулярный механизм в полной мере не выяснен. М.В. Васин и И.Г. Ушаков [31] объясняют радиозащитное действие тем, что нуклеозиды являются естественными метаболитами, общим свойством которых является способность усиливать анаболические процессы по механизму субстратного регулирования, что приводит к интенсификации синтеза белка и нуклеиновых кислот и ускорению процессов репарации радиационных повреждений ДНК. Авторы работы [33] сообщают об антиоксидантных свойствах рибоксина, которые и обусловливают его радиозащитный эффект.

Радиозащитный эффект тролокса и рибоксина сопоставлен с таковым для индралина – эталонного радиопротектора в России [34]. В качестве критерия сравнения рассмотрено снижение уровня АФК в клетках. Введение индралина за 5–15 минут до облучения значительно повышает выживаемость животных. Однако радиозащитный эффект индралина, как и любого сильного радиопротектора, длится недолго, а препарат обладает высокой химической токсичностью. Так, $ЛД_{50}$ индралина при внутримышечном и пероральном введении мышам составляет 620 и 882 мкг/г массы тела соответственно [34]. А согласно данным работы [35], $ЛД_{50}$ для индралина при внутримышечном введении мышам равна 337.3 мкг/г массы тела. Высокая токсичность существенно ограничивает применение индралина в клинической практике.

Токсичность рибоксина на порядок ниже, чем у индралина: $ЛД_{50}$ при внутрибрюшинном введении мышам составляет 3175 мкг/г [36]. Что касается тролокса, то он признан технически нетоксичным по результатам оценки острой токсичности при внутрибрюшинном введении мышам максимально возможной, ввиду низкой растворимости в воде, дозы тролокса, равной 675 мкг/г массы тела [37]. При этом не была зафиксирована гибель животных в экспериментальной группе, а также не наблюдались какие-либо изменения в их состоянии и самочувствии по сравнению с особями контрольной группы, не подвергнутой воздействию тролокса.

Поскольку индралин не растворяется в воде, для использования его водных растворов готовят его смесь с винной кислотой [38], соотношение компонентов в которой близко к эквимолярному. Поэтому в настоящем исследовании для дифференциации эффектов индралина и винной кислоты дополнительно рассмотрено воздействие на клетки винной кислоты в концентрациях, аналогичных концентрациям винной кислоты в опытных пробах с индралином.

В литературе отсутствуют сведения о радиозащитных свойствах винной кислоты. Хотя в работе [39] показана способность винной кислоты повышать скорость выведения стронция с мочой, что позволяет предполагать возможные радиозащитные свойства винной кислоты при внутреннем облучении, то есть потенциальное снижение негативных последствий нахождения организма в среде, содержащей радиоактивный стронций. Однако это направление исследований не относится к теме работы, направленной на оценку радиопротекторных свойств веществ в условиях внешнего облучения системы.

Целью настоящего исследования является оценка влияния тролокса, рибоксина (инозина) и индралина, используемого в виде смеси с L(+)-винной кислотой в соотношении, близком к эквимолярному, на выраженность окислительного стресса, индуцированного воздействием рентгеновского излучения в дозе 8 Гр, на модели адсорбционной культуры клеток аденокарциномы легкого человека линии A549.

1. Материалы и методы

Эксперимент проводили в черном плоскодонном 96-луночном планшете с использованием клеточной линии аденокарциномы легкого человека A549 (American Type Culture Collection, США). Облучение клеток проводили на рентгеновской установке РУСТ-М1 (ООО «Диагностика-М», Россия) при анодном напряжении 200 кВ, мощности дозы 0.85 Гр/мин, алюминиевом фильтре 1.5 мм. Доза облучения составляла 8 Гр, поскольку эта доза не вызывает мгновенную гибель клеток, но при этом индуцирует выраженный окислительный стресс [1].

Окислительный стресс оценивали по соотношению интенсивностей флуоресценции дихлорфлуоресцеина (ДХФ) ($\lambda_{возб}$ = 480 нм, $\lambda_{эмиссии}$ = 520 нм) и Hoechst-33342 ($\lambda_{возб}$ = 355 нм, $\lambda_{эмиссии}$ = 460 нм) с использованием планшетного флуориметра FLUOstar Omega (BMG LABTECH, Германия). В качестве референсных проб выступали пробы с неокрашенными клетками, находящимися в питательной среде на протяжении всех этапов эксперимента, предшествующих работе на планшетном флуориметре.

В ячейки планшета вносили 100 мкл среды RPMI 1640 без сыворотки, которую готовили добавлением 146 мг L-глутамина (ООО «ПанЭко», Россия), смеси 25000 ед. пенициллина и 25 мг стрептомицина (ООО «ПанЭко», Россия) к 500 мл среды Gibco™ RPMI Medium 1640 1x (Invitrogen, США), концентрация клеток линии A549 во внесённой среде состав-

ляла 250000 клеток/мл. Планшеты инкубировали 12 ч при 37 °С в CO_2-инкубаторе, после чего в ячейки вносили по 100 мкл 0.2, 1, 2 или 4 мМ растворов тролокса (Sigma-Aldrich, США), рибоксина (ОАО «Дальхимфарм», Россия), винной кислоты (Macklin, Китай) или смеси индралина (НПЦ «Фармзащита», Россия) и винной кислоты, в которой концентрации компонентов составляли 0.19, 0.95, 1.9, 3.8 мМ для индралина и 0.2, 1, 2, 4 мМ для винной кислоты. В контрольные пробы вносили по 100 мкл среды.

Затем планшеты инкубировали в течение 2 ч при 37 °С и подвергали воздействию рентгеновского излучения в дозе 8 Гр. Планшеты с контрольными пробами, не подвергнутыми воздействию излучения, инкубировали 30 мин при комнатной температуре. После этого из каждой пробы отбирали 180 мкл среды и вносили 30 мкл 6.7 мкМ 2',7'-дихлородигидрофлуоресцеин диацетата, полученный смешиванием 300 мкл 200 мкМ 2',7'-дихлородигидрофлуоресцеин диацетата (Life Technologies Inc. (Invitrogen), США) с 8700 мкл фосфатно-солевого буферного раствора. После внесения красителя планшеты инкубировали 30 мин при 37 °С. Затем в пробы вносили по 50 мкл 2 мкг/мл раствора Hoechst-33342 (ThermoFisher Scientific Inc., США) и инкубировали 10 мин.

Затем из проб отбирали по 90 мкл среды и вносили по 90 мкл бессывороточной RPMI 1640 и по 100 мкл растворов исследуемых веществ в тех же количествах, что указано выше, после чего планшеты снова инкубировали 1 ч при 37 °С.

Из всех проб, включая референсные, отбирали по 190 мкл среды, вносили по 50 мкл фосфатно-солевого буферного раствора и регистрировали интенсивность флуоресценции при $\lambda_{возб}$ = 355 нм и $\lambda_{эмиссии}$ = 460 нм (коэффициент усиления 1300), а затем при $\lambda_{возб}$ = 480 нм, $\lambda_{эмиссии}$ = 520 нм (коэффициент усиления 2300). В качестве пробы сравнения использовали пробу, в которую вносили только клетки в среде без добавления тролокса, рибоксина, винной кислоты или смеси индралина с винной кислотой. Полученное значение интенсивности флуоресценции в пробе сравнения вычитали из значений для других проб. Для каждой пробы выполняли 8 параллельных опытов.

Статистическую обработку данных проводили с использованием *t*-критерия Стьюдента. Результаты представлены как среднее арифметическое значение ± предельная ошибка среднего при доверительной вероятности 95 %.

2. Результаты исследований

Для оценки выраженности окислительного стресса в клетках А549 использовано отношение интенсивностей флуоресценции ДХФ, характеризующей содержание АФК в пробах [40–42] и Hoechst-33342, отражающей содержание клеток в пробе, так как Hoechst-33342 флуоресцирует после связывания с ДНК [43]. Полученные значения средней выраженности процессов окислительного стресса в клетке иллюстрирует рис. 2. Среди рассматриваемых веществ тролокс (рис. 2, *а*) в наибольшей степени снижает содержание АФК в клетках А549. Однако привлекает внимание тот факт, что в облученных клетках, начиная с 1 мМ концентрации тролокса, наблюдается увеличение содержание АФК по сравнению с клетками, подвергнутыми воздействию тролокса в меньших концентрациях. И при воздействии 2 мМ тролокса выраженность окислительного стресса в клетках статистически значимо превосходит таковую в интактных клетках. В пробах, не подвергнутых воздействию излучения, тролокс при всех исследованных концентрациях статистически значимо снижает содержание АФК относительно интактных клеток.

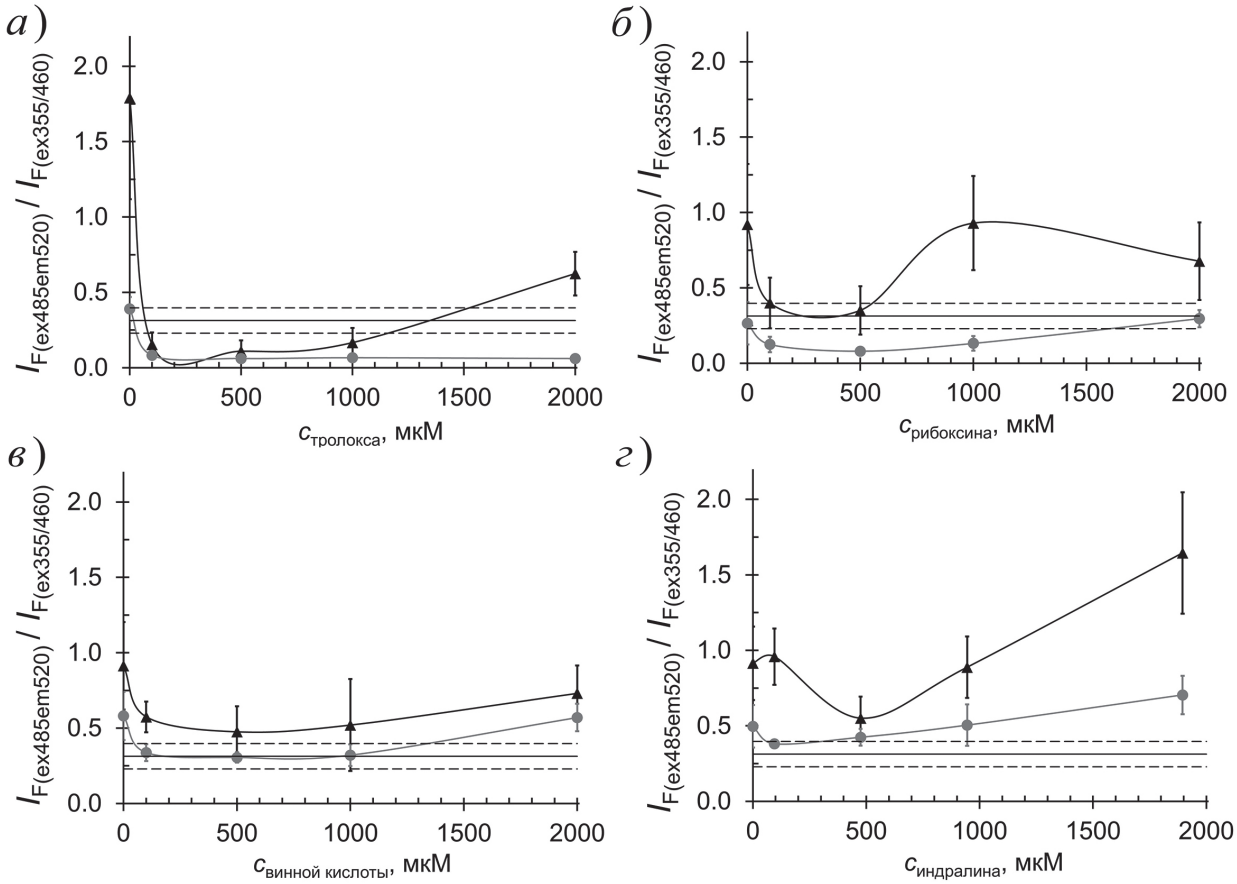


Рис. 2. Влияние тролокса (*а*), рибоксина (*б*), винной кислоты (*в*) и индралина в смеси с винной кислотой (*г*) на выраженность процессов окислительного стресса (по соотношению интенсивностей флуоресценции ДХФ и Hoechst-33342) в культуре клеток аденокарциномы легкого человека A549 при воздействии рентгеновского излучения в дозе 8 Гр (черные линии, треугольные маркеры) и в отсутствие такого воздействия (серые линии, круглые маркеры). Горизонтальные сплошная и пунктирные линии – среднее значение для проб с клетками, не подвергнутых воздействию излучения и рассматриваемых соединений

Fig. 2. The effect of trolox (*a*), riboxin (*b*), tartaric acid (*c*), and indralin mixed with tartaric acid (*d*) on the levels of oxidative stress (as quantified by the ratio of DCF and Hoechst-33342 fluorescence intensity) in human lung adenocarcinoma A549 cells exposed to the X-ray radiation at a dose of 8 Gy (black lines, triangular markers) and not (gray lines, circular markers). The horizontal solid and dotted lines show the average value for the samples with cells that were not irradiated or treated with the substances under study

Следует отметить более высокое по сравнению с другими соединениями значение относительной флуоресценции ДХФ, то есть выраженности окислительного стресса, для контрольного опыта в эксперименте с тролоксом (рис. 2, *а*). Такой эффект может быть вызван некоторой неоднородностью поля в облучательной установке. Однако в целом величина отличается от аналогичного параметра для других рассматриваемых соединений статистически незначимо.

Рибоксин при концентрациях 100 и 500 мкМ подавляет вызванный облучением окислительный стресс (рис. 2, *б*), но при воздействии более высоких концентраций уровень АФК возвращается к значениям, соответствующим таковым для контрольной пробы после облучения. Примечательно, что в пробах, не подвергнутых воздействию ионизирующего излучения, рибоксин в концентрациях 0.1–1 мМ статистически значимо снижает содержание

АФК в клетках по сравнению с интактными пробами, а при воздействии 2 мМ рибоксина параметр близок по величине к характерному для интактных клеток.

Винная кислота при концентрации 2 мМ вызывает статистически значимое повышение содержания АФК в клетках (рис. 2, *в*). В случае облучения проб небольшие концентрации винной кислоты обеспечивают некоторое снижение проявлений окислительного стресса.

Повышение содержания АФК в необлученных клетках в присутствии относительно больших концентраций индралина (рис. 2, *г*) можно объяснить соответствующим влиянием винной кислоты, так как ее концентрации идентичны для проб, представленных на рис. 2, *в* и *г*. При воздействии на клетки рентгеновского излучения в дозе 8 Гр наблюдается некоторое уменьшение содержания АФК в клетках, подвергнутых воздействию смеси индралина и винной кислоты с примерной концентрацией компонентов 470 и 500 мкМ соответственно. Однако при воздействии на клетки облучения и примерно 2 мМ смеси индралина с винной кислотой (1.9 и 2 мМ соответственно) содержание АФК в пробах статистически значимо превосходит значение для клеток, подвергнутых только воздействию радиации. При этом в случае воздействия винной кислотой без добавления индралина наблюдаемый эффект статистически значимо ниже, чем в присутствии индралина. Поэтому можно утверждать, что комбинированное воздействие ионизирующего излучения и индралина на клетки А549 создает более выраженный окислительный стресс, чем воздействие только излучения. Этот эффект представляет большой интерес, так как индралин является признанным радиопротектором с одними из самых сильных радиозащитных свойств среди используемых во всем мире радиопротекторов [34, 44, 45].

2. Обсуждение результатов

Проведена оценка общего влияния тролокса, рибоксина, винной кислоты и индралина на процессы окислительного стресса в клетках А549 при воздействии рентгеновского излучения в дозе 8 Гр. С учетом условий проведения эксперимента (клетки инкубировали с изучаемыми соединениями до, во время и после облучения) наблюдаемые эффекты могут быть обусловлены влиянием рассматриваемых соединений на различные восстановительные процессы, протекающие в клетках, на отдельных стадиях эксперимента, то есть до или после облучения, а также суммарным эффектом от воздействия тролокса, рибоксина, винной кислоты и индралина.

Как известно [46], высеивание клеток в лунки планшета одновременно с добавлением изучаемых соединений приводит к существенному, причем в разной степени, угнетению ростовых свойств (совокупность адгезивных и пролиферативных свойств) клеток А549. Поэтому воздействие исследуемых соединений на клетки начинали после полноценного прикрепления последних ко дну лунок планшета. Последующее инкубирование в течение 2 ч до начала облучения обеспечивает включение тролокса, рибоксина, винной кислоты и индралина в нормальный для данной клеточной линии метаболизм.

Тролокс при всех изученных концентрациях существенно снижает содержание АФК в необлученных клетках по сравнению с интактными. При этом значимых отличий между эффектом от 100 и 2000 мкМ тролокса не наблюдается. Поэтому можно говорить, что тролокс уже в концентрации 100 мкМ практически полностью элиминирует АФК из клеток. В целом это согласуется с литературными данными [47] о способности тролокса на определенное время полностью блокировать свободнорадикальные реакции ферментативного перекисного окисления липидов. Наличие такого латентного периода позволяет отнести тролокс к

сильным антиоксидантам согласно классификации, предложенной Е.Б. Бурлаковой с соавторами [48].

Относительно высокое содержание АФК в облученных клетках, обработанных 2 мМ тролоксом, меньше, чем в облученном контроле. Таким образом, можно сделать вывод, что тролокс ведет себя как антиоксидант.

В целом проявление прооксидантного эффекта при высоких концентрациях является типичным для низкомолекулярных антиоксидантов [49–51]. В эксперименте на клетках линии HeLa показано повышение выраженности окислительного стресса под воздействием тролокса в концентрациях, начиная с 20–40 мкМ, после суточной инкубации клеток в присутствии тролокса [52]. При этом меньшие концентрации тролокса снижали содержание АФК в клетках HeLa относительно интактной пробы. Для культуры эндотелиальных клеток пупочной вены человека наблюдается повышение выраженности окислительного стресса в присутствии высоких концентраций тролокса [53]. Применительно к настоящему исследованию, проявление прооксидантного эффекта для 2 мМ тролокса наблюдается только в облученных клетках, что можно объяснить следующим образом. Рентгеновское излучение вызывает повышенное образование свободных радикалов, которые взаимодействуют с тролоксом с образованием и накоплением феноксильных радикалов. Отсутствие их «утилизации» за счет системы естественной антиоксидантной защиты клеток, представленной, например, глутатионом [52, 53], приводит клетки в состояние окислительного стресса.

Кроме того, не исключено, что воздействие рентгеновского излучения приводит к высвобождению железа из внутриклеточного ферритина и других молекул, содержащих ионы железа, например, гемовых белков, а тролокс быстро восстанавливает Fe^{3+} до Fe^{2+}, которое участвует в реакции с пероксидом водорода (реакция Фентона) [54, 55], образующимся за счет последующих реакций при радиолизе воды [56].

Учитывая особенности временного воздействия тролокса, рибоксина, винной кислоты и индралина на клетки (до, во время и после облучения), наблюдаемые радиозащитные эффекты могут быть обусловлены воздействием соединений в момент облучения (тогда их можно считать радиопротекторами) или же после облучения (тогда их правильнее считать радиомодуляторами). На основании полученных и литературных данных можно сделать некоторые предположения.

Так, в работе [26] показано, что тролокс при воздействии на клетки до или во время облучения не оказывает защитное действие, а эффективен лишь при обработке клеток после облучения. То есть тролокс нивелирует радиационно-индуцированный окислительный стресс не ранее, чем на химической стадии биологического действия ионизирующего излучения. Поэтому тролокс некорректно относить к радиопротекторам, оказывающим эффект на стадии физико-химических реакций [6], но его вполне можно отнести к радиомодуляторам.

Рибоксин нивелирует радиационно-индуцированный окислительный стресс только при микромолярных концентрациях, а также снижает содержание АФК в необлученных клетках по сравнению с интактными (если $c_{\text{рибоксина}} \leq 1$ мМ). Для 2 мМ рибоксина такого эффекта не наблюдается. Если считать, что рибоксин проявляет свойства классических антиоксидантов, что предполагают авторы работы [33], то усиление окислительного стресса при воздействии высоких концентраций рибоксина, как и для тролокса, обусловлено прооксидантным эффектом.

Описано повышение содержания антиоксидантных ферментов и глутатиона у крыс после внутрибрюшинного введения рибоксина в течение 15 дней [57]. Он участвует в про-

цессах передачи наследственной информации и синтеза белка [28], что, вполне вероятно, может проявляться и в уменьшении содержания АФК под действием микромолярных концентраций рибоксина. Известно [58], что рибоксин, применяемый после облучения, повышает устойчивость лабораторных животных. А его пероральный прием совместно с сорбентом альгисорбом может снизить степень инкорпорации радионуклида ^{239}Pu через кишечник. При этом использование рибоксина смягчает проявление лучевого синдрома относительно группы животных, получавших только сорбент и соль ^{239}Pu [59].

Повышение выраженности окислительного стресса с ростом концентрации винной кислоты можно объяснить увеличением кислотности среды, что выводит клетки из состояния гомеостаза. При этом микромолярные концентрации винной кислоты снижают выраженность окислительного стресса. Поэтому можно говорить о некоторых антиоксидантных свойствах винной кислоты в контексте радиационно-индуцированного окислительного стресса.

Индралин, применяемый в настоящем исследовании в смеси с винной кислотой в молярной соотношении 1 : 1.06, при концентрации 1.9 мМ вызывает статистически значимое превышение показателя выраженности окислительного стресса в клетках A549, подвергнутых воздействию рентгеновского излучения. Кажущееся противоречие, заключающееся в том, что эталонный радиопротектор индралин [34, 44, 45] фактически проявляет на культуре клеток свойство радиосенсибилизатора, объясняется достаточно просто.

Индралин можно считать гуморальным фактором – сигнальной молекулой, взаимодействующей с α1-адренорецептором, что приводит в спазму артериол [34], который, в свою очередь, вызывает уменьшение кровоснабжения радиочувствительных органов, формируя в них состояние гипоксии. При этом происходит снижение так называемого кислородного эффекта, то есть недостаток кислорода не дает полноценно развиваться каскаду радиационно-индуцированных свободнорадикальных реакций [34, 55]. Поэтому в эксперименте на модели культуры клеток индралин не может проявлять радиозащитное действие. Однако повышение содержания АФК в клетках в присутствии 1.9 мМ индралина говорит о его способности вызывать определенные эффекты на клеточном уровне, которые будут способствовать более выраженному окислительному стрессу. Например, активация α1-адренорецепторов приводит к выходу катионов кальция из внутриклеточных депо, что повышает их концентрацию в цитоплазме [60]. Это может привести к активации НАДФН-оксидазы, что способствует росту содержания АФК [61–63]. Возможно, подобный радиосенсибилизирующий эффект на некоторые типы клеток индралин может оказывать и в организме. Однако это свойство менее выражено, чем радиопротекторный эффект индралина за счет сокращения стенок артериол при введении его в организм [34].

Наблюдаемый эффект роста выраженности радиационно-индуцированного окислительного стресса в клеточной культуре под действием индралина вызывает интерес. К сожалению, в литературе отсутствуют данные по воздействию индралина на культуры клеток. На основании информации об индралине как радиопротекторе можно предполагать следующий механизм действия.

Активация α1-адренорецепторов их агонистами, такими как индралин, может приводить к повышению активности НАДФН-оксидазы и генерации АФК в различных типах клеток. Механизм активации НАДФН-оксидазы через α1-адренорецепторы реализуется посредством запуска внутриклеточных сигнальных каскадов, таких как активация фосфолипазы *C*, повышение уровня кальция в цитозоле, активация протеинкиназы *C* и других посредников,

которые в итоге приводят к сборке и активации НАДФН-оксидазного комплекса [34, 63]. А НАДФН-оксидаза способствует образованию супероксид анион-радикала [63].

Чувствительность используемого для детектирования окислительного стресса флуоресцентного зонда ДХФ к супероксид анион-радикалу на несколько порядков ниже, чем к гидроксильному радикалу [64, 65], концентрация которого, хоть и повышается с ростом таковой для супероксидного радикала, но все же ниже, чем в случае радиолиза воды. При этом концентрация образующегося супероксид анион-радикала достаточно высока, чтобы запустить реакцию Габера–Вайсса, в ходе которой образуется гидроксильный радикал [48, 55]. Для осуществления данной реакции необходим пероксид водорода, который образуется в достаточно большом количестве при действии радиации [1]. Поэтому активация НАДФН-оксидазы при высоких концентрациях индралина и последующее образование относительно большого количества супероксида на фоне действия излучения может вызвать окислительный стресс в клетках. В организме этот эффект может быть выражен в меньшей степени за счет вызываемой индралином острой гипоксии в тканях [34]. Поэтому результаты, полученные на модели культуры клеток, нельзя экстраполировать на организм в целом: при воздействии на организм смесь индралина и винной кислоты обладает ярко выраженными радиопротекторными свойствами [38], обусловленными описанной выше сигнальной ролью индралина [34].

Установленный впервые эффект усиления радиационно-индуцированного окислительного стресса при воздействии индралина непосредственно на облученные клетки открывает перспективы для дальнейших исследований биологических эффектов радиозащитных препаратов различных классов и их механизмов действия.

Снижение выраженности радиационно-индуцированного окислительного стресса под воздействием смеси 474 мкМ индралина и 500 мкМ винной кислоты, вероятно, обусловлено антиоксидантными свойствами винной кислоты, за счет которых может снижаться концентрация гидроксильных и пероксильных радикалов, а также пероксида водорода. Однако следует иметь в виду, что клинически используемая форма индралина – таблетки для перорального приема [45], а исследуемая водная смесь индралина и винной кислоты соответствует инъекционной форме, применяемой в лабораторных исследованиях для не перорального введения индралина экпериментальным животным [38]. Поэтому, строго говоря, установленные эффекты не корректно относить исключительно к индралину.

Поскольку в качестве экспериментальной модельной системы рассмотрена культура раковых клеток, то полученные данные можно использовать для дальнейших исследований в области лучевой терапии новообразований. Основная проблема использования радиозащитных препаратов во время лучевой терапии онкологических заболеваний связана с проявляемым защитным эффектом не только по отношению к соматическим клеткам, но и клеткам новообразований, что снижает эффективность лучевой терапии. Однако известны примеры препаратов (амифостин [66], куркумин [15, 17, 41, 67]), которые оказывают защитный эффект только на здоровые ткани или даже могут теоретически вызвать противоположные эффекты в нормальных и раковых клетках. Разнонаправленные концентрационно-зависимые эффекты рибоксина открывают перспективы для будущих исследований возможности его использования не только в качестве радиозащитного препарата, но также и средства повышения эффективности лучевой терапии. То же самое, но с некоторыми оговорками, относится и к индралину. Для более достоверных выводов необходимы аналогичные исследования для других типов клеток, в том числе соматических.

Заключение

Таким образом, по данным флуоресцентного анализа с применением красителя ДХФ в клетках аденокарциномы легкого человека линии А549 установлено подавление окислительного стресса, вызванного облучением проб рентгеновским излучением в дозе 8 Гр, под действием тролокса и рибоксина. При этом степень выраженности окислительного стресса увеличивается при повышении концентрации соединений, что, вероятно, обусловлено интенсификацией реакции Фентона между образовавшимся пероксидом водорода и высвобождающимися из клеточных депо ионами железа за счет действия излучения.

Воздействие на клетки линии А549 смесью индралина и винной кислоты в близком к эквимолярному соотношении не приводит к значимому снижению выраженности окислительного стресса, хотя винная кислота и обладает некоторыми антиоксидантными свойствами. При этом влияние смеси 2 мМ винной кислоты и 1.9 мМ индралина на клетки А549 суммарно на всех этапах (до, во время и после облучения) приводит к статистически значимому росту выраженности процессов окислительного стресса по сравнению с контрольной пробой, подвергшейся облучению, что позволяет говорить о радиосенсибилизирующих свойствах.

Обнаруженные свойства радиосенсибилизатора в эксперименте на клеточной культуре у соединения, проявляющего выраженные радиопротекторные свойства на организменном уровне, требуют дальнейшего изучения. Это направление исследований является перспективным с точки зрения повышения эффективности лучевой терапии. Расширение круга клеточных линий, в том числе включение в рассмотрение соматических клеток, является первоочередной задачей.

Конфликт интересов. Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Conflicts of Interest. The author declares no conflicts of interest.

Литература

1. *Кузин А.М.* Структурно-метаболическая теория в радиобиологии. М.: Наука, 1986. 282 с.
2. *Pinthus J.H., Bryskin I., Trachtenberg J., Luz J.-P., Singh G., Fridman E., Wilson B.C.* Androgen induces adaptation to oxidative stress in prostate cancer: Implications for treatment with radiation therapy // Neoplasia. 2007. V. 9, No 1. P. 68–80. https://doi.org/10.1593/neo.06739.
3. *Kim A., Yonemoto C., Feliciano C.P., Shashni B., Nagasaki Y.* Antioxidant nanomedicine significantly enhances the survival benefit of radiation cancer therapy by mitigating oxidative stress-induced side effects // Small. 2021. V. 17, No 21. Art. e2008210. https://doi.org/10.1002/smll.202008210.
4. *Nuszkiewicz J., Woźniak A., Szewczyk-Golec K.* Ionizing radiation as a source of oxidative stress – the protective role of melatonin and vitamin D // Int. J. Mol. Sci. 2020. V. 21, No 16. Art. 5804. https://doi.org/10.3390/ijms21165804.
5. *Васин М.В.* Противолучевые лекарственные средства. М.: Книга-Мемуар, 2020. 239 с.
6. *Васин М.В.* Классификация противолучевых средств как отражение современного состояния и перспективы развития радиационной фармакологии // Радиационная биология. Радиоэкология. 2013. Т. 53, № 5. С. 459–467. https://doi.org/10.7868/S0869803113050160.
7. *Jókay I., Kelemenics K., Gyuris Á., Minárovits J.* S-methylthio-cysteine and cystamine are potent stimulators of thiol production and glutathione synthesis // Life Sci. 1998. V. 62, No 2. P. PL/27–PL/33. https://doi.org/10.1016/s0024-3205(97)01066-7.
8. *Рождественский Л.М.* Классификация противолучевых средств в аспекте их фармакологического сигнала и сопряженности со стадией развития лучевого поражения // Радиационная биология. Радиоэкология. 2017. Т. 57, № 2. С. 117–135. https://doi.org/10.7868/S0869803117020126.

9. *Пономарев Д.Б., Ремизов Д.В., Кондаков А.Ю., Драчёв И.С., Тихомиров П.В., Кудряшов В.С.* Экспериментальное исследование эффективности сочетанного применения нафазолина и филграстима при комбинированном радиационном поражении // Радиационная биология. Радиоэкология. 2022. Т. 62, № 4. С. 416–423. https://doi.org/10.31857/S0869803122040099.

10. *Chou A.-K., Chiu C.-C., Zhu G.-C., Wang J.-J., Chen Y.-W., Hung C.-H.* Naphazoline and oxymetazoline are superior to epinephrine in enhancing the cutaneous analgesia of lidocaine in rats // Fundam. Clin. Pharmacol. 2023. V. 37, No 2. P. 296–304. https://doi.org/10.1111/fcp.12853.

11. *Филимонова М.В., Шевченко Л.И., Макарчук В.М., Сабурова А.С., Солдатова О.В., Шитова А.А., Косаченко А.О., Рыбачук В.А., Сабуров В.О., Филимонов А.С.* Противолучевые эффекты Т1082 – фосфата 1-изобутаноил-2-изопропилизотиомочевины, в сравнении с его аналогом Т1023 // Радиационная биология. Радиоэкология. 2021. Т. 61, № 6. С. 632–644. https://doi.org/10.31857/S0869803121060059.

12. *Рождественский Л.М.* Проблемы разработки отечественных противолучевых средств в кризисный период: поиск актуальных направлений развития // Радиационная биология. Радиоэкология. 2020. Т. 60, № 3. С. 279–290. https://doi.org/10.31857/S086980312003011X.

13. *Shivappa P., Bernhardt G.V.* Natural radioprotectors on current and future perspectives: A mini-review // J. Pharm. BioAllied Sci. 2022. V. 14, No 2. P. 57–71. https://doi.org/10.4103/jpbs.jpbs_502_21.

14. *Raj S., Manchanda R., Bhandari M., Alam M.S.* Review on natural bioactive products as radioprotective therapeutics: Present and past perspective // Curr. Pharm. Biotechnol. 2022. V. 23, No 14. P. 1721–1738. https://doi.org/10.2174/1389201023666220110104645.

15. *Jafarpour S.M., Safaei M., Mohseni M., Salimian M., Aliasgharzadeh A., Farhood B.* The radioprotective effects of curcumin and trehalose against genetic damage caused by I-131 // Indian J. Nucl. Med. 2018. V. 33, No 2. P. 99–104. https://doi.org/10.4103/ijnm.IJNM_158_17.

16. *Kolivand S., Amini P., Saffar H., Rezapoor S., Motevaseli E., Najafi M., Nouruzi F., Shabeeb D., Musa A.E.* Evaluating the radioprotective effect of curcumin on rat's heart tissues // Curr. Radiopharm. 2019. V. 12, No 1. P. 23–28. https://doi.org/10.2174/1874471011666180831101459.

17. *Nosrati H., Danafar H., Rezaeejam H., Gholipour N., Rahimi-Nasrabadi M.* Evaluation radioprotective effect of curcumin conjugated albumin nanoparticles // Bioorg. Chem. 2020. V. 100. Art. 103891. https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2020.103891.

18. *González E., Cruces M.P., Pimentel E., Sánchez P.* Evidence that the radioprotector effect of ascorbic acid depends on the radiation dose rate // Environ. Toxicol. Pharmacol. 2018. V. 62. P. 210–214. https://doi.org/10.1016/j.etap.2018.07.015.

19. *Mathew D., Nair C.K.K., Jacob J.A., Biswas N., Mukherjee T., Kapoor S., Kagiya T.V.* Ascorbic acid monoglucoside as antioxidant and radioprotector // J. Radiat. Res. 2007. V. 48, No 5. P. 369–376. https://doi.org/10.1269/jrr.07007.

20. *Поздеев А.В., Лысенко Н.П.* Повышение радиационной устойчивости организма млекопитающих при применении препаратов хлорофилла в условиях радиоактивного загрязнения окружающей среды // Изв. Междунар. академии аграрного образования. 2018. Вып. 42–2. С. 60–62.

21. *Morales-Ramírez P., Mendiola-Cruz M.T. In vivo* radioprotective effect of chlorophyllin on sister chromatid exchange induction in murine spermatogonial cells // Mutat. Res., Genet. Toxicol. 1995. V. 344, Nos 1–2. P. 73–78. https://doi.org/10.1016/0165-1218(95)90041-1.

22. *Morales-Ramírez P., García-Rodríguez M.C. In vivo* effect of chlorophyllin on γ-ray-induced sister chromatid exchange in murine bone marrow cells // Mutat. Res., Genet. Toxicol. 1994. V. 320, No 4. P. 329–334. https://doi.org/10.1016/0165-1218(94)90085-x.

23. *Kumar S.S., Shankar B., Sainis K.B.* Effect of chlorophyllin against oxidative stress in splenic lymphocytes *in vitro* and *in vivo* // Biochim. Biophys. Acta, Gen. Subj. 2004. V. 1672, No 2. P. 100–111. https://doi.org/10.1016/j.bbagen.2004.03.002.

24. *Ромодин Л.А.* Хлорофиллин ингибирует липидную пероксидацию, запускаемую реакцией Фентона // Биофизика. 2024. Т. 69, № 1. С. 5–9. https://doi.org/10.31857/S0006302924010013.

25. *Зерний Е.Ю., Головастова М.О., Бакшеева В.Е., Кабанова Е.И., Ишутина И.Е., Ганчарова О.С., Гусев А.Е., Савченко М.С., Лобода А.П., Сотникова Л.Ф., Замятнин А.А. (мл.), Филиппов П.П., Сенин И.И.* Изменения биохимических свойств слезной жидкости при развитии хронической формы синдрома сухого глаза в посленаркозный период // Биохимия. 2017. Т. 82, № 1. С. 137–148.

26. *Meclain D.E., Kalinich J.F., Ramakrishnan N.* Trolox inhibits apoptosis in irradiated MOLT-4 lymphocytes // FASEB J. 1995. V. 9, No 13. P. 1345–1354. https://doi.org/10.1096/fasebj.9.13.7557025.

27. *Ding S.-S., Sun P., Zhang Z., Liu X., Tian H., Huo Y.-W., Wang L.-R., Han Y., Xing J.-P.* Moderate dose of trolox preventing the deleterious effects of Wi-Fi radiation on spermatozoa *in vitro* through reduction of oxidative stress damage // Chin. Med. J. 2018. V. 131, No 4. P. 402–412. https://doi.org/10.4103/0366-6999.225045.

28. *Srinivasan S., Torres A.G., Ribas de Pouplana L.* Inosine in biology and disease // Genes. 2021. V. 12, No 4. Art. 600. https://doi.org/10.3390/genes12040600.

29. *Niemann B., Haufs-Brusberg S., Puetz L., Feickert M., Jaeckstein M.Y., Hoffmann A., Zurkovic J., Heine M., Trautmann E.-M., Müller C.E., Tönjes A., Schlein C., Jafari A., Eltzschig H.K., Gnad T., Blüher M., Krahmer N., Kovacs P., Heeren J., Pfeifer A.* Apoptotic brown adipocytes enhance energy expenditure via extracellular inosine // Nature. 2022. V. 609, No 7926. P. 361–368. https://doi.org/10.1038/s41586-022-05041-0.

30. *Pfeifer A., Mikhael M., Niemann B.* Inosine: Novel activator of brown adipose tissue and energy homeostasis // Trends Cell Biol. 2024. V. 34, No 1. P. 72–82. https://doi.org/10.1016/j.tcb.2023.04.007.

31. *Васин М.В., Ушаков И.Б.* Потенциальные пути повышения устойчивости организма к поражающему действию ионизирующего излучения с помощью радиомитигаторов // Успехи современной биологии. 2019. Т. 139, № 3. С. 235–253. https://doi.org/10.1134/S0042132419030098.

32. *Гудков С.В., Штаркман И.Н., Черников А.В., Усачева А.М., Брусков В.И.* Гуанозин и инозин (рибоксин) элиминируют долгоживущие белковые радикалы, образующиеся при воздействии рентгеновского излучения // Доклады академии наук. 2007. Т. 413, № 2. С. 264–267.

33. *Гудков С.В., Гудкова О.Ю., Штаркман И.Н., Гапеев А.Б., Чемерис Н.К., Брусков В.И.* Гуанозин и инозин как природные генопротекторы для клеток крови мышей при воздействии рентгеновского излучения // Радиационная биология. Радиоэкология. 2006. Т. 46, № 6. С. 713–718.

34. *Ильин Л.А., Рудный Н.М., Суворов Н.Н., Чернов Г.А., Антипов В.В., Васин М.В., Давыдов Б.И., Михайлов П.П.* Индралин – радиопротектор экстренного действия. Противолучевые свойства, фармакология, механизм действия, клиника. М.: Вторая типография Министерства здравоохранения Российской Федерации, 1994. 436 с.

35. *Васин М.В., Антипов В.В., Комарова С.Н., Семенова Л.А., Галкин А.А.* Противолучевые свойства индралина при совместном применении с цистамином и мексамином // Радиационная биология. Радиоэкология. 2011. Т. 51, № 2. С. 243–246.

36. *Eliseev V.V., Marikhina B.L.* Comparative study of antihypoxic properties of some nucleosides and nucleotides // Pharm. Chem. J. 1986. V. 20, No 3. P. 160–162. https://doi.org/10.1007/BF00758559.

37. *Ромодин Л.А., Никитенко О.В., Бычкова Т.М., Зрилова Ю.А., Родионова Е.Д., Бочаров Д.А.* Оценка острой токсичности хлорофиллина и тролокса для возможности изучения их радиопротекторных свойств // Бюллетень экспериментальной биологии и медицины. 2024. Т. 177, № 1. С. 53–56. https://doi.org/10.47056/0365-9615-2024-177-1-53-56.

38. *Сычева Л.П., Лисина Н.И., Щеголева Р.А., Рождественский Л.М.* Антимутагенное действие противолучевых препаратов в эксперименте на мышах // Радиационная биология. Радиоэкология. 2019. Т. 59, № 4. С. 388–393. https://doi.org/10.1134/S086980311904012X.

39. *Ortega A., Gómez M., Domingo J.L., Corbella J.* The removal of strontium from the mouse by chelating agents // Arch. Environ. Contam. Toxicol. 1989. V. 18, No 4. P. 612–616. https://doi.org/10.1007/BF01055029.

40. *Rani S., Sahoo R.K., Kumar V., Chaurasiya A., Kulkarni O., Mahale A., Katke S., Kuche K., Yadav V., Jain S., Nakhate K.T., Ajazuddin, Gupta U.* *N*-2-hydroxypropylmethacrylamide–polycaprolactone polymeric micelles in co-delivery of proteasome inhibitor and polyphenol:

Exploration of synergism or antagonism // Mol. Pharm. 2023. V. 20, No 1. P. 524–544. https://doi.org/10.1021/acs.molpharmaceut.2c00752.

41. *Emami F., Aliomrani M., Tangestaninejad S., Kazemian H., Moradi M., Rostami M.* Copper-curcumin-bipyridine dicarboxylate complexes as anticancer candidates // Chem. Biodiversity. 2022. V. 19, No 10. Art. e202200202. https://doi.org/10.1002/cbdv.202200202.
42. *Shanmugasundaram D., Roza J.M.* Assessment of anti-inflammatory and antioxidant activity of quercetin–rutin blend (SophorOx™) – an *invitro* cell based assay // J. Complementary. Integr. Med. 2022. V. 19, No 3. P. 637–644. https://doi.org/10.1515/jcim-2021-0568.
43. *Gill M.E., Kohler H., Peters A.H.F.M.* Isolation of mouse germ cells by FACS using Hoechst 33342 and SYTO16 double staining // Barchi M., De Felici M. (Eds.) Germ Cell Development: Methods and Protocols. Ser.: Methods in Molecular Biology. V. 2770. New York, NY: Humana Press, 2024. P. 53–62. https://doi.org/10.1007/978-1-0716-3698-5_5.
44. *Васин М.В., Ильин Л.А., Ушаков И.Б.* Феномен противолучевой защиты индралином крупных животных (собак) и его экстаполяция на человека // Медицинская радиобиология и радиационная безопасность. 2022. Т. 67, № 3. С. 5–12. https://doi.org/10.33266/1024-6177-2022-67-3-5-12.
45. *Васин М.В.* Препарат Б-190 (индралин) в свете истории формирования представлений о механизме действия радиопротекторов // Радиационная биология. Радиоэкология. 2020. Т. 60, № 4. С. 378–395. https://doi.org/10.31857/S0869803120040128.
46. *Ромодин Л.А., Яшкина Е.И., Московский А.А.* Флуориметрическая оценка влияния рибоксина, медного хлорофиллина, тролокса и растворимой формы индралина на ростовые свойства клеток А549 в культуре // Медицинская радиология и радиационная безопасность. 2024. Т. 69, № 3. С. 26–34. https://doi.org/10.33266/1024-6177-2024-69-3-26-34.
47. *Ромодин Л.А., Владимиров Ю.А.* Дигидрокверцетин и тролокс как ингибиторы липопероксидазной активности комплекса цитохрома С с кардиолипином // Вестник новых медицинских технологий. 2021. Т. 28, № 1. С. 69–71. https://doi.org/10.24412/1609-2163-2021-1-69-71.
48. *Бурлакова Е.Б., Алесенко А.В., Молочкина Е.М., Пальмина Н.П., Храпова Н.Г.* Биоантиоксиданты в лучевом поражении и злокачественном росте. М.: Наука, 1975. 213 с.
49. *Скулачев В.П.* Что такое «феноптоз» и как с ним бороться? // Биохимия. 2012. Т. 77, № 7. С. 863–868.
50. *Mendes-da-Silva R.F., Lopes-de-Morais A.A.C., Bandim-da-Silva M.E., Cavalcanti G. de A., Rodrigues A.R.O., Andrade-da-Costa B.L. da S., Guedes R.C.A.* Prooxidant *versus* antioxidant brain action of ascorbic acid in well-nourished and malnourished rats as a function of dose: A cortical spreading depression and malondialdehyde analysis // Neuropharmacology. 2014. V. 86. P. 155–160. https://doi.org/10.1016/j.neuropharm.2014.06.027.
51. *Otanwa O.O., Ndidi U.S., Ibrahim A.B., Balogun E.O., Anigo K.M.* Prooxidant effects of high dose ascorbic acid administration on biochemical, haematological and histological changes in *Cavia porcellus* (Guinea pigs): A Guinea pig experimental model // Pan Afr. Med. J. 2023. V. 46. Art. 18. https://doi.org/10.11604/pamj.2023.46.18.36098.
52. *Giordano M.E., Caricato R., Lionetto M.G.* Concentration dependence of the antioxidant and prooxidant activity of Trolox in HeLa cells: Involvement in the induction of apoptotic volume decrease // Antioxidants. 2020. V. 9, No 11. Art. 1058. https://doi.org/10.3390/antiox9111058.
53. *Wattamwar P.P., Hardas S.S., Butterfield D.A., Anderson K.W., Dziubla T.D.* Tuning of the prooxidant and antioxidant activity of trolox through the controlled release from biodegradable poly(trolox ester) polymers // J. Biomed. Mater. Res., Pt. A. 2011. V. 99A, No 2. P. 184–191. https://doi.org/10.1002/jbm.a.33174.
54. *Li X., Cheng Y., Yang Z., Ji Q., Huan M., Ye W., Liu M., Zhang B., Liu D., Zhou S.* Glioma-targeted oxaliplatin/ferritin clathrate reversing the immunosuppressive microenvironment through hijacking Fe^{2+} and boosting Fenton reaction // J. Nanobiotechnol. 2024. V. 22, No 1. Art. 93. https://doi.org/10.1186/s12951-024-02376-w.

55. *Владимиров Ю.А., Арчаков А.И.* Перекисное окисление липидов в биологических мембранах. М.: Наука, 1972. 252 с.

56. *Кабакчи С.А., Архипов О.П., Лукашенко М.Л.* Особенности радиолиза воды и водных растворов H_2 и O_2 при действии смешанного n,γ-излучения с высокой долей нейтронного компонента // Химия высоких энергий. 2013. Т. 47, № 4. С. 251–255. https://doi.org/10.7868/S002311971304008X.

57. *Ruhal P., Dhingra D.* Inosine improves cognitive function and decreases aging-induced oxidative stress and neuroinflammation in aged female rats // Inflammopharmacology. 2018. V. 26, No 5. P. 1317–1329. https://doi.org/10.1007/s10787-018-0476-y.

58. *Hou B., Xu Z.-W., Yang C.-W., Gao Y., Zhao S.-F., Zhang C.-G.* Protective effects of inosine on mice subjected to lethal total-body ionizing irradiation // J. Radiat. Res. 2007. V. 48, No 1. P. 57–62. https://doi.org/10.1269/jrr.06067.

59. *Вернигорова Л.А., Жорова Е.С., Попов Б.А., Парфенова И.М.* Совместное профилактическое применение рибоксина и альгисорба при поступлении в желудочно-кишечный тракт крыс ^{239}Pu // Радиационная биология. Радиоэкология. 2005. Т. 45, № 2. С. 201–206.

60. *Thebault S., Roudbaraki M., Sydorenko V., Shuba Y., Lemonnier L., Slomianny C., Dewailly E., Bonnal J.-L., Mauroy B., Skryma R., Prevarskaya N.* α1-Adrenergic receptors activate Ca^{2+}-permeable cationic channels in prostate cancer epithelial cells // J. Clin. Invest. 2003. V. 111, No 11. P. 1691–1701. https://doi.org/10.1172/JCI16293.

61. *Patel M., Li Q.-Y., Chang L.-Y., Crapo J., Liang L.-P.* Activation of NADPH oxidase and extracellular superoxide production in seizure-induced hippocampal damage // J. Neurochem. 2005. V. 92, No 1. P. 123–131. https://doi.org/10.1111/j.1471-4159.2004.02838.x.

62. *Hu Y., Xu Z., Pan Q., Ma L.* Casein kinase 1 gamma regulates oxidative stress response via interacting with the NADPH dual oxidase complex // PLoS Genet. 2023. V. 19, No 4. Art. e1010740. https://doi.org/10.1371/journal.pgen.1010740.

63. *Chen Y., Zou Z., Găman M.-A., Xu L., Li J.* NADPH oxidase mediated oxidative stress signaling in FLT3-ITD acute myeloid leukemia // Cell Death Discovery. 2023. V. 9, No 1. Art. 208. https://doi.org/10.1038/s41420-023-01528-5.

64. *Zielonka J., Kalyanaraman B.* "ROS-generating mitochondrial DNA mutations can regulate tumor cell metastasis" – a critical commentary // Free Radical Biol. Med. 2008. V. 45, No 9. P. 1217–1219. https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2008.07.025.

65. *Kalyanaraman B., Darley-Usmar V., Davies K.J.A., Dennery P.A., Forman H.J., Grisham M.B., Mann G.E., Moore K., Roberts L.J. 2nd, Ischiropoulos H.* Measuring reactive oxygen and nitrogen species with fluorescent probes: Challenges and limitations // Free Radical Biol. Med. 2012. V. 52, No 1. P. 1–6. https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2011.09.030.

66. *Singh V.K., Seed T.M.* The efficacy and safety of amifostine for the acute radiation syndrome // Expert Opin. Drug Saf. 2019. V. 18, No 11. P. 1077–1090. https://doi.org/10.1080/14740338.2019.1666104.

67. *Sritharan S., Sivalingam N.* Curcumin induced apoptosis is mediated through oxidative stress in mutated p53 and wild type p53 colon adenocarcinoma cell lines // J. Biochem. Mol. Toxicol. 2021. V. 35, No 1. Art. e22616. https://doi.org/10.1002/jbt.22616.

References

1. Kuzin A.M. *Strukturno-metabolicheskaya teoriya v radiobiologii* [Structural and Metabolic Theory in Radiobiology]. Moscow, Nauka, 1986. 282 p. (In Russian)

2. Pinthus J.H., Bryskin I., Trachtenberg J., Luz J.-P., Singh G., Fridman E., Wilson B.C. Androgen induces adaptation to oxidative stress in prostate cancer: Implications for treatment with radiation therapy. *Neoplasia*, 2007, vol. 9, no. 1, pp. 68–80. https://doi.org/10.1593/neo.06739.

3. Kim A., Yonemoto C., Feliciano C.P., Shashni B., Nagasaki Y. Antioxidant nanomedicine significantly enhances the survival benefit of radiation cancer therapy by mitigating oxidative stress-induced side effects. *Small*, 2021, vol. 17, no. 21, art. e2008210. https://doi.org/10.1002/smll.202008210.

4. Nuszkiewicz J., Woźniak A., Szewczyk-Golec K. Ionizing radiation as a source of oxidative stress – the protective role of melatonin and vitamin D. *Int. J. Mol. Sci.*, 2020, vol. 21, no. 16, art. 5804. https://doi.org/10.3390/ijms21165804.
5. Vasin M.V. *Protivoluchevye lekarstvennye sredstva* [Anti-Radiation Drugs]. Moscow, Kniga-Memuar, 2020. 239 p. (In Russian)
6. Vasin M.V. Classification of radioprotective agents as the reflection of the current state and prospects for the development of radiation pharmacology. *Radiats. Biol. Radioekol.*, 2013, vol. 53, no. 5, pp. 459–467. https://doi.org/10.7868/S0869803113050160. (In Russian)
7. Jókay I., Kelemenics K., Gyuris Á., Minárovits J. S-methylthio-cysteine and cystamine are potent stimulators of thiol production and glutathione synthesis. *Life Sci.*, 1998, vol. 62, no. 2, pp. PL/27–PL/33. https://doi.org/10.1016/s0024-3205(97)01066-7.
8. Rozhdestvensky L.M. Classification of radioprotective agents based on their pharmacological effects and association with radiation injury progression. *Radiats. Biol. Radioekol.*, 2017, vol. 57, no. 2, pp. 117–135. https://doi.org/10.7868/S0869803117020126. (In Russian)
9. Ponomarev D.B., Remizov D.V., Kondakov A.Yu., Drachyov I.S., Tikhomirov P.V., Kudryashov V.S. Experimental study of the effectiveness of the naphazoline and co-administration of filgrastim in combined radiation injury. *Biol. Bull.*, 2023, vol. 50, no. 11, pp. 3054–3060. https://doi.org/10.1134/S1062359023110183.
10. Chou A.-K., Chiu C.-C., Zhu G.-C., Wang J.-J., Chen Y.-W., Hung C.-H. Naphazoline and oxymetazoline are superior to epinephrine in enhancing the cutaneous analgesia of lidocaine in rats. *Fundam. Clin. Pharmacol.*, 2023, vol. 37, no. 2, pp. 296–304. https://doi.org/10.1111/fcp.12853.
11. Filimonova M.V., Shevchenko L.I., Makarchuk V.M., Saburova A.S., Soldatova O.V., Shitova A.A., Kosachenko A.O., Rybachuk V.A., Saburov V.O., Filimonov A.S. Radioprotective effects of T1082 – phosphate 1-isobutanoyl-2-isopropylisothiurea in comparison with its analogue T1023. *Radiats. Biol. Radioekol.*, 2021, vol. 61, no. 6, pp. 632–644. https://doi.org/10.31857/S0869803121060059. (In Russian)
12. Rozhdestvensky L.M. Challenges in the design of Russian radiation protection means in the crisis period: The search for key directions of development. *Biol. Bull.*, 2020, vol. 47, no. 12, pp. 1659–1668. https://doi.org/10.1134/S1062359020120080.
13. Shivappa P., Bernhardt G.V. Natural radioprotectors on current and future perspectives: A mini-review. *J. Pharm. BioAllied Sci.*, 2022, vol. 14, no. 2, pp. 57–71. https://doi.org/10.4103/jpbs.jpbs_502_21.
14. Raj S., Manchanda R., Bhandari M., Alam M.S. Review on natural bioactive products as radioprotective therapeutics: Present and past perspective. *Curr. Pharm. Biotechnol.*, 2022, vol. 23, no. 14, pp. 1721–1738. https://doi.org/10.2174/1389201023666220110104645.
15. Jafarpour S.M., Safaei M., Mohseni M., Salimian M., Aliasgharzadeh A., Farhood B. The radioprotective effects of curcumin and trehalose against genetic damage caused by I-131. *Indian J. Nucl. Med.*, 2018, vol. 33, no. 2, pp. 99–104. https://doi.org/10.4103/ijnm.IJNM_158_17.
16. Kolivand S., Amini P., Saffar H., Rezapoor S., Motevaseli E., Najafi M., Nouruzi F., Shabeeb D., Musa A.E. Evaluating the radioprotective effect of curcumin on rat's heart tissues. *Curr. Radiopharm.*, 2019, vol. 12, no. 1, pp. 23–28. https://doi.org/10.2174/1874471011666180831101459.
17. Nosrati H., Danafar H., Rezaeejam H., Gholipour N., Rahimi-Nasrabadi M. Evaluation radioprotective effect of curcumin conjugated albumin nanoparticles. *Bioorg. Chem.*, 2020, vol. 100, art. 103891. https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2020.103891.
18. González E., Cruces M.P., Pimentel E., Sánchez P. Evidence that the radioprotector effect of ascorbic acid depends on the radiation dose rate. *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, 2018, vol. 62, pp. 210–214. https://doi.org/10.1016/j.etap.2018.07.015.
19. Mathew D., Nair C.K.K., Jacob J.A., Biswas N., Mukherjee T., Kapoor S., Kagiya T.V. Ascorbic acid monoglucoside as antioxidant and radioprotector. *J. Radiat. Res.*, 2007, vol. 48, no. 5, pp. 369–376. https://doi.org/10.1269/jrr.07007.

20. Pozdeev A.V., Lysenko N.P. Enhancing the radiation resistance in mammalian bodies using chlorophyll supplements under the conditions of radioactive contamination. *Izv. Mezhdunar. Akad. Agrar. Obraz.*, 2018, no. 42–2, pp. 60–62. (In Russian)
21. Morales-Ramírez P., Mendiola-Cruz M.T. In vivo radioprotective effect of chlorophyllin on sister chromatid exchange induction in murine spermatogonial cells. *Mutat. Res., Genet. Toxicol.*, 1995, vol. 344, nos. 1–2, pp. 73–78. https://doi.org/10.1016/0165-1218(95)90041-1.
22. Morales-Ramírez P., García-Rodríguez M.C. In vivo effect of chlorophyllin on γ-ray-induced sister chromatid exchange in murine bone marrow cells. *Mutat. Res., Genet. Toxicol.*, 1994, vol. 320, no. 4, pp. 329–334. https://doi.org/10.1016/0165-1218(94)90085-x.
23. Kumar S.S., Shankar B., Sainis K.B. Effect of chlorophyllin against oxidative stress in splenic lymphocytes *in vitro* and *in vivo*. *Biochim. Biophys. Acta., Gen. Subj.*, 2004, vol. 1672, no. 2, pp. 100–111. https://doi.org/10.1016/j.bbagen.2004.03.002.
24. Romodin L.A. Chlorophyllin inhibits lipid peroxidation triggered by the Fenton reaction. *Biophysics*, 2024, vol. 69, no. 1, pp. 1–5. https://doi.org/10.1134/S0006350924700015.
25. Zernii E.Yu., Golovastova M.O., Baksheeva V.E., Kabanova E.I., Ishutina I.E., Gancharova O.S., Gusev A.E., Savchenko M.S., Loboda A.P., Sotnikova L.F., Zamyatnin A.A., Jr., Philippov P.P., Senin I.I. Alterations in tear biochemistry associated with postanesthetic chronic dry eye syndrome. *Biochemistry*, 2016, vol. 81, no. 12, pp. 1549–1557. https://doi.org/10.1134/S0006297916120166n.
26. Meclain D.E., Kalinich J.F., Ramakrishnan N. Trolox inhibits apoptosis in irradiated MOLT-4 lymphocytes. *FASEB J.*, 1995, vol. 9, no. 13, pp. 1345–1354. https://doi.org/10.1096/fasebj.9.13.7557025.
27. Ding S.-S., Sun P., Zhang Z., Liu X., Tian H., Huo Y.-W., Wang L.-R., Han Y., Xing J.-P. Moderate dose of trolox preventing the deleterious effects of Wi-Fi radiation on spermatozoa *in vitro* through reduction of oxidative stress damage. *Chin. Med. J.*, 2018, vol. 131, no. 4, pp. 402–412. https://doi.org/10.4103/0366-6999.225045.
28. Srinivasan S., Torres A.G., Ribas de Pouplana L. Inosine in biology and disease. *Genes*, 2021, vol. 12, no. 4, art. 600. https://doi.org/10.3390/genes12040600.
29. Niemann B., Haufs-Brusberg S., Puetz L., Feickert M., Jaeckstein M.Y., Hoffmann A., Zurkovic J., Heine M., Trautmann E.-M., Müller C.E., Tönjes A., Schlein C., Jafari A., Eltzschig H.K., Gnad T., Blüher M., Krahmer N., Kovacs P., Heeren J., Pfeifer A. Apoptotic brown adipocytes enhance energy expenditure via extracellular inosine. *Nature*, 2022, vol. 609, no. 7926, pp. 361–368. https://doi.org/10.1038/s41586-022-05041-0.
30. Pfeifer A., Mikhael M., Niemann B. Inosine: Novel activator of brown adipose tissue and energy homeostasis. *Trends Cell Biol.*, 2024, vol. 34, no. 1, pp. 72–82. https://doi.org/10.1016/j.tcb.2023.04.007.
31. Vasin M.V., Ushakov I.B. Potential ways to increase body resistance to damaging action of ionizing radiation with radiomitigators. *Biol. Bull. Rev.*, 2019, vol. 9, no. 6, pp. 503–519. https://doi.org/10.1134/S2079086419060082.
32. Gudkov S.V., Shtarkman I.N., Chernikov A.V., Usacheva A.M., Bruskov V.I. Guanosine and inosine (riboxin) eliminate the long-lived protein radicals induced X-ray radiation. *Dokl. Biochem. Biophys.*, 2007, vol. 413, no. 1, pp. 50–53. https://doi.org/10.1134/S1607672907020032.
33. Gudkov S.V., Gudkova O.Yu., Shtarkman I.N., Gapeev A.B., Chemeris N.K., Bruskov V.I. Guanosine and inosine as natural gene protectors for mice blood cells exposed to X-rays. *Radiats. Biol. Radioekol.*, 2006, vol. 46, no. 6, pp. 713–718. (In Russian)
34. Il'in L.A., Rudnyi N.M., Suvorov N.N., Chernov G.A., Antipov V.V., Vasin M.V., Davydov B.I., Mikhailov P.P. *Indralin – radioprotektor ekstrennogo deistviya. Protivoluchevye svoistva, farmakologiya, mekhanizm deistviya, klinika* [Indralin as Emergency Radioprotector. Antiradiation Properties, Pharmacology, Mechanism of Action, and Clinical Characteristics]. Moscow, Vtoraya Tip. Minist. Zdravookhr. Ross. Fed., 1994. 436 p. (In Russian)
35. Vasin M.V., Antipov V.V., Komarova S.N., Semenova L.A., Galkin A.A. Radioprotective properties of indralin combined with cystamine and mexamine. *Biophysics*, 2011, vol. 56, no. 5, pp. 914–916. https://doi.org/10.1134/S000635091105023X.

36. Eliseev V.V., Marikhina B.L. Comparative study of antihypoxic properties of some nucleosides and nucleotides. *Pharm. Chem. J.*, 1986, vol. 20, no. 3, pp. 160–162. https://doi.org/10.1007/BF00758559.

37. Romodin L.A., Nikitenko O.V., Bychkova T.M., Zrilova Yu.A., Rodionova E.D., Bocharov D.A. Assessment of the acute toxicity of chlorophyllin and trolox for the possibility of studying their radioprotective properties. *Bull. Exp. Biol. Med.*, 2024, vol. 177, no. 1, pp. 44–46. https://doi.org/10.1007/s10517-024-06128-6.

38. Sycheva L.P., Lisina N.I., Shchegoleva R.A., Rozhdestvensky L.M. Antimutagenic effect of antiradiation drugs in an experiment on mice. *Biol. Bull.*, 2020, vol. 47, no. 11, pp. 1536–1540. https://doi.org/10.1134/S106235902011014X.

39. Ortega A., Gómez M., Domingo J.L., Corbella J. The removal of strontium from the mouse by chelating agents. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 1989, vol. 18, no. 4, pp. 612–616. https://doi.org/10.1007/BF01055029.

40. Rani S., Sahoo R.K., Kumar V., Chaurasiya A., Kulkarni O., Mahale A., Katke S., Kuche K., Yadav V., Jain S., Nakhate K.T., Ajazuddin, Gupta U. *N*-2-hydroxypropylmethacrylamide–polycaprolactone polymeric micelles in co-delivery of proteasome inhibitor and polyphenol: Exploration of synergism or antagonism. *Mol. Pharm.*, 2023, vol. 20, no. 1, pp. 524–544. https://doi.org/10.1021/acs.molpharmaceut.2c00752.

41. Emami F., Aliomrani M., Tangestaninejad S., Kazemian H., Moradi M., Rostami M. Copper-curcumin-bipyridine dicarboxylate complexes as anticancer candidates. *Chem. Biodiversity*, 2022, vol. 19, no. 10, art. e202200202. https://doi.org/10.1002/cbdv.202200202.

42. Shanmugasundaram D., Roza J.M. Assessment of anti-inflammatory and antioxidant activity of quercetin–rutin blend (SophorOx™) – an *invitro* cell based assay. *J. Complementary Integr. Med.*, 2022, vol. 19, no. 3, pp. 637–644. https://doi.org/10.1515/jcim-2021-0568.

43. Gill M.E., Kohler H., Peters A.H.F.M. Isolation of mouse germ cells by FACS using Hoechst 33342 and SYTO16 double staining. In: Barchi M., De Felici M. (Eds.) *Germ Cell Development: Methods and Protocols.* Ser.: Methods in Molecular Biology. V. 2770. New York, NY, Humana Press, 2024. pp. 53–62. https://doi.org/10.1007/978-1-0716-3698-5_5.

44. Vasin M.V., Ilyin L.A., Ushakov I.B. The phenomenon of radiation protection of large animals (dogs) with indralin and its extrapolation to humans. *Med. Radiobiol. Radiats. Bezop.*, 2022, vol. 67, no. 3, pp. 5–12. https://doi.org/10.33266/1024-6177-2022-67-3-5-12. (In Russian)

45. Vasin M.V. B-190 (indralin) in light of the history of the formation of ideas about the mechanism of action of radioprotectors. *Biol. Bull.*, 2021, vol. 48, no. 11, pp. 2045–2059. https://doi.org/10.1134/S1062359021110091.

46. Romodin L.A., Yashkina E.I., Moskovskij A.A. Fluorimetric evaluation of the effect of riboxin, copper chlorophyllin, trolox and the soluble form of indralin on the growth properties of A549 cells in culture. *Med. Radiobiol. Radiats. Bezop.*, 2024, vol. 69, no. 3, pp. 26–34. https://doi.org/10.33266/1024-6177-2024-69-3-26-34. (In Russian)

47. Romodin L.A., Vladimirov Yu.A. Dihydroquercetin and trolox as inhibitors of lipoperoxidase activity of the complex of cytochrome C with cardiolipin. *Vestn. Med. Tekhnol.*, 2021, vol. 28, no. 1, pp. 69–71. https://doi.org/10.24412/1609-2163-2021-1-69-71. (In Russian)

48. Burlakova E.B., Alesenko A.V., Molochkina A.V., Pal'mina N.P., Khrapova N.G. *Bioantioksidanty v luchevom porazhenii i zlokachestvennom roste* [Bioantioxidants in Radiation Damage and Malignant Growth]. Moscow, Nauka, 1975. 213 p. (In Russian)

49. Skulachev V. P. What is "phenoptosis" and how to fight it? *Biochemistry*, 2012, vol. 77, no. 7, pp. 689–706. https://doi.org/10.1134/S0006297912070012.

50. Mendes-da-Silva R.F., Lopes-de-Morais A.A.C., Bandim-da-Silva M.E., Cavalcanti G. de A., Rodrigues A.R.O., Andrade-da-Costa B.L. da S., Guedes R.C.A. Prooxidant *versus* antioxidant brain action of ascorbic acid in well-nourished and malnourished rats as a function of dose: A cortical

spreading depression and malondialdehyde analysis. *Neuropharmacology*, 2014, vol. 86, pp. 155–160. https://doi.org/10.1016/j.neuropharm.2014.06.027.

51. Otanwa O.O., Ndidi U.S., Ibrahim A.B., Balogun E.O., Anigo K.M. Prooxidant effects of high dose ascorbic acid administration on biochemical, haematological and histological changes in *Cavia porcellus* (Guinea pigs): A Guinea pig experimental model. *Pan Afr. Med. J.*, 2023, vol. 46, art. 18. https://doi.org/10.11604/pamj.2023.46.18.36098.
52. Giordano M.E., Caricato R., Lionetto M.G. Concentration dependence of the antioxidant and prooxidant activity of Trolox in HeLa cells: Involvement in the induction of apoptotic volume decrease. *Antioxidants*, 2020, vol. 9, no. 11, art. 1058. https://doi.org/10.3390/antiox9111058.
53. Wattamwar P.P., Hardas S.S., Butterfield D.A., Anderson K.W., Dziubla T.D. Tuning of the pro-oxidant and antioxidant activity of trolox through the controlled release from biodegradable poly(trolox ester) polymers. *J. Biomed. Mater. Res., Pt. A*, 2011, vol. 99A, no. 2, pp. 184–191. https://doi.org/10.1002/jbm.a.33174.
54. Li X., Cheng Y., Yang Z., Ji Q., Huan M., Ye W., Liu M., Zhang B., Liu D., Zhou S. Glioma-targeted oxaliplatin/ferritin clathrate reversing the immunosuppressive microenvironment through hijacking Fe^{2+} and boosting Fenton reaction. *J. Nanobiotechnol.*, 2024, vol. 22, no. 1, art. 93. https://doi.org/10.1186/s12951-024-02376-w.
55. Vladimirov Yu.A., Archakov A.I. *Perekisnoe okislenie lipidov v biologicheskikh membranakh* [Lipid Peroxidation in Biological Membranes]. Moscow, Nauka, 1972. 252 p. (In Russian)
56. Kabakchi S.A., Arkhipov O.P., Lukashenko M.L. Specific features of the radiolysis of water and aqueous solutions of H_2 and O_2 by mixed *n*,γ-radiation with a high portion of the neutron component. *High Energy Chem.*, 2013, vol. 47, no. 4, pp. 147–151. https://doi.org/10.1134/S0018143913040061.
57. Ruhal P., Dhingra D. Inosine improves cognitive function and decreases aging-induced oxidative stress and neuroinflammation in aged female rats. *Inflammopharmacology*, 2018, vol. 26, no. 5, pp. 1317–1329. https://doi.org/10.1007/s10787-018-0476-y.
58. Hou B., Xu Z.-W., Yang C.-W., Gao Y., Zhao S.-F., Zhang C.-G. Protective effects of inosine on mice subjected to lethal total-body ionizing irradiation. *J. Radiat. Res.*, 2007, vol. 48, no. 1, pp. 57–62. https://doi.org/10.1269/jrr.06067.
59. Vernigorova L.A., Zhorova E.S., Popov B.A., Parfenova I.M. Combined prophylactic administration of riboxin and algisorbum at ^{239}Pu intake into gastrointestinal tract of rats. *Radiats. Biol. Radioekol.*, 2005, vol. 45, no. 2, pp. 201–206. (In Russian)
60. Thebault S., Roudbaraki M., Sydorenko V., Shuba Y., Lemonnier L., Slomianny C., Dewailly E., Bonnal J.-L., Mauroy B., Skryma R., Prevarskaya N. α1-Adrenergic receptors activate Ca^{2+}-permeable cationic channels in prostate cancer epithelial cells. *J. Clin. Invest.*, 2003, vol. 111, no. 11, pp. 1691–1701. https://doi.org/10.1172/JCI16293.
61. Patel M., Li Q.-Y., Chang L.-Y., Crapo J., Liang L.-P. Activation of NADPH oxidase and extracellular superoxide production in seizure-induced hippocampal damage. *J. Neurochem.*, 2005, vol. 92, no. 1, pp. 123–131. https://doi.org/10.1111/j.1471-4159.2004.02838.x.
62. Hu Y., Xu Z., Pan Q., Ma L. Casein kinase 1 gamma regulates oxidative stress response via interacting with the NADPH dual oxidase complex. *PLoS Genet.*, 2023, vol. 19, no. 4, art. e1010740. https://doi.org/10.1371/journal.pgen.1010740.
63. Chen Y., Zou Z., Găman M.-A., Xu L., Li J. NADPH oxidase mediated oxidative stress signaling in FLT3-ITD acute myeloid leukemia. *Cell Death Discovery*, 2023, vol. 9, no. 1, art. 208. https://doi.org/10.1038/s41420-023-01528-5.
64. Zielonka J., Kalyanaraman B. "ROS-generating mitochondrial DNA mutations can regulate tumor cell metastasis" – a critical commentary. *Free Radical Biol. Med.*, 2008, vol. 45, no. 9, pp. 1217–1219. https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2008.07.025.
65. Kalyanaraman B., Darley-Usmar V., Davies K.J.A., Dennery P.A., Forman H.J., Grisham M.B., Mann G.E., Moore K., Roberts L.J. 2nd, Ischiropoulos H. Measuring reactive oxygen and nitrogen

species with fluorescent probes: Challenges and limitations. *Free Radical Biol. Med.*, 2012, vol. 52, no. 1, pp. 1–6. https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2011.09.030.

66. Singh V.K., Seed T.M. The efficacy and safety of amifostine for the acute radiation syndrome. *Expert Opin. Drug Saf.*, 2019, vol. 18, no. 11, pp. 1077–1090. https://doi.org/10.1080/14740338.2019.1666104.
67. Sritharan S., Sivalingam N. Curcumin induced apoptosis is mediated through oxidative stress in mutated p53 and wild type p53 colon adenocarcinoma cell lines. *J. Biochem. Mol. Toxicol.*, 2021, vol. 35, no. 1, art. e22616. https://doi.org/10.1002/jbt.22616.

Информация об авторах

Леонид Александрович Ромодин, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, ФГБУ «Государственный научный центр Российской Федерации – Федеральный медицинский биофизический центр имени А.И. Бурназяна» ФМБА России

E-mail: *rla2904@mail.ru*

ORCID: https://orcid.org/0000-0001-8978-1250

Author Information

Leonid A. Romodin, Cand. Sci. (Biology), Senior Researcher, State Research Center – Burnasyan Federal Medical Biophysical Center of Federal Medical Biological Agency

E-mail: *rla2904@mail.ru*

ORCID: https://orcid.org/0000-0001-8978-1250

Поступила в редакцию 06.06.2024 Received June 6, 2024

Принята к публикации 15.07.2024 Accepted July 15, 2024

Оригинальная статья

УДК 57.044
https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.1.87-100

Особенности транслокации меди и цинка в надземную и подземную части овса в условиях искусственно загрязненных почвогрунтов

А.С. Петухов ✉, Т.А. Кремлева, Н.А. Хритохин, Г.А. Петухова

Тюменский государственный университет, г. Тюмень, Россия

✉*a.s.petukhov@utmn.ru*

Аннотация

Работа посвящена оценке особенностей транслокации меди (Cu) и цинка (Zn) в овес посевной из модельно загрязненной органогенной и минеральной почв при индивидуальном внесении металлов. Для этого использованы сульфаты металлов в количествах (в пересчете на металл) 0, 50, 100, 200, 500 мг/кг для Cu и 0, 100, 200, 500, 1000 мг/кг для Zn. Содержание металлов в надземной и подземной частях овса, а также кислоторастворимой и подвижной форм в почве определяли методами атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектроскопии. Установлено, что проращивание овса в загрязненной почве приводит к большему накоплению металлов в 1.5–70 раз относительно контрольных образцов. Миграция металлов более выражена в минеральной почве. Транслокация Zn в овес проявляется в большей степени по сравнению с Cu. Барьерная функция подземной части овса усиливается по мере роста степени загрязнения почвы. Внесение в минеральную почву 500 и 1000 мг/кг Zn приводит к утрате барьерной функции корней, при этом овес становится аккумулятором Zn. Корневая система овса является индикатором загрязнения почвы, а надземная часть – исключателем Cu и индикатором накопления Zn в органогенной почве.

Ключевые слова: тяжелые металлы, почва, транслокация, аккумуляция, медь, цинк, овес посевной.

Для цитирования: *Петухов А.С., Кремлева Т.А., Хритохин Н.А., Петухова Г.А.* Особенности транслокации меди и цинка в надземную и подземную части овса в условиях искусственно загрязненных почвогрунтов // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2025. Т. 167, кн. 1. С. 87–100. https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.1.87-100.

Original article

https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.1.87-100

Copper and zinc translocation to the above- and underground parts of cultivated oat in model polluted soils

A.S. Petukhov ✉, T.A. Kremleva, N.A. Khritokhin, G.A. Petukhova

University of Tyumen, Tyumen, Russia

✉*a.s.petukhov@utmn.ru*

Abstract

The translocation of copper (Cu) and zinc (Zn) into cultivated oat from model polluted organogenic and mineral soils was examined, with each metal tested separately. The metals were mixed into the soil samples as sulfates at the following concentrations (on a metal basis): 0, 50, 100, 200, and 500 mg/kg for Cu; 0, 100, 200, 500, and 1000 mg/kg for Zn. Using atomic absorption and atomic emission spectroscopy, the contents of Cu and Zn in the above- and underground parts of oat plants were measured, along with the acid-soluble and mobile compounds of these heavy metals in the soil types studied. Oat plants that germinated in the polluted soils accumulated Cu and Zn at levels 1.5 to 70 times higher compared to the control ones. Both metals exhibited higher migration rates in mineral soil. The translocation of Zn was more pronounced than that of Cu. As the level of soil pollution increased, the barrier function of oat roots intensified. The addition of 500 and 1000 mg/kg Zn to mineral soil disrupted the barrier function of oat roots, causing the plant to behave as a Zn accumulator. Thus, oat roots serve as an indicator of soil pollution with Cu and Zn, and its aboveground biomass functions as a Cu excluder and an indicator of Zn accumulation in organogenic soil.

Keywords: heavy metals, soil, translocation, accumulation, copper, zinc, cultivated oat

For citation: Petukhov A.S., Kremleva T.A., Khritokhin N.A., Petukhova G.A. Copper and zinc translocation to the above- and underground parts of cultivated oat in model polluted soils. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2025, vol. 167, no. 1, pp. 87–100. https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.1.87-100. (In Russian)

Введение

Загрязнение окружающей среды тяжелыми металлами (ТМ) является актуальной экологической проблемой. Источники поступления ТМ связаны с основными направлениями хозяйственной деятельности, включая сельское хозяйство, металлургическую промышленность, транспорт, электроэнергетику [1]. В среднем около 11 % почв территории России имеет высокий уровень загрязнения ТМ [2]. Поступление ТМ в почву приводит к их накоплению растениями и передаче по пищевым цепочкам к человеку [3].

Медь (Cu) и цинк (Zn) являются одними из самых распространенных ТМ и жизненно важных микроэлементов для растений [3]. В то же время аккумуляция Cu и Zn приводит к снижению содержания пигментов, подавлению роста, развитию окислительных процессов, а также вытеснению других биогенных катионов из биомолекул [4, 5]. Содержание Cu и Zn

в почвах превышает ПДК в различных регионах России: г. Тюмени [6], Челябинской области [7], г. Перми [8], Башкортостане [9, 10].

Одним из наиболее экономически эффективных способов очистки почв от ТМ является фиторемедиация. Однако изучение механизмов транслокации всех ТМ из реальных образцов почвы является сложной многопараметрической задачей. Проведение модельных экспериментов с различной степенью загрязнения почвы металлами при их индивидуальном внесении позволяет изучить потенциал фиторемедиации различных травянистых растений. Согласно классификации А. Бэйкера растения подразделяют на аккумуляторы, исключатели и индикаторы содержания ТМ в почве [11].

Овес посевной (*Avena sativa* L., 1753) является одной из наиболее распространенных и хозяйственно важных сельскохозяйственных культур. Он обладает высокой всхожестью, а также активно используется как объект в биотестировании. Целью работы является оценка особенностей транслокации Cu и Zn в овес посевной (корневую и надземную части растения) из модельно загрязненных органогенной и минеральной почв при индивидуальном внесении различных концентраций металлов.

1. Материал и методы исследования

Исследование проводили с использованием семян овса посевного (*Avena sativa*), которые проращивали в органогенной (торфосодержащая грунтовая смесь) и минеральной (речной песок) почвах с различным уровнем загрязнения Cu и Zn. Некоторые агрохимические характеристики исходных почв приведены в табл. 1. Выбор грунтов обусловлен различным содержанием органического вещества, а, следовательно, и различными механизмами миграции и сорбции металлов в почве.

Табл. 1. Характеристики исходных почв в модельном эксперименте
Table 1. Initial soil characteristics in the model experiment

Тип почвы	pH	Гумус, %	K_2O, мг/кг	$N(NH_4^+)$, мг/кг	$N(NO_3^-)$, мг/кг	P_2O_5, мг/кг
Органогенная	6.6 ± 02	16.80 ± 0.05	108 ± 16	14 ± 5	78 ± 22	236 ± 48
Минеральная	7.9 ± 0.2	0.25 ± 0.06	241 ± 36	29 ± 14	18 ± 9	89 ± 18

Металлы вносили непосредственно перед началом вегетационного эксперимента в виде сульфатов $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ в количествах (в пересчете на металл) 0, 50, 100, 200, 500 мг/кг для Cu и 0, 100, 200, 500, 1000 мг/кг для Zn. Выбор металлов и вносимых концентраций обусловлен их широким распространением в почвах России в диапазоне этих содержаний [5–8].

Каждый эксперимент состоял из 10 параллельных опытов (вегетационных сосудов) по 30 семян. Эксперимент проводили в течение 14 сут, растения находились в условиях равной температуры, увлажненности и инсоляции. Продолжительность вегетации обусловлена получением максимальной биомассы в условиях лабораторного эксперимента согласно ГОСТ Р ИСО 22030-2009 [12].

В пробах почв определяли содержание кислоторастворимой и подвижной форм металлов с помощью экстракции 5 М HNO_3 [13] и ацетатно-аммонийным буфером pH = 4.8 [14] соответственно. Извлечение металлов из подземной и надземной частей овса посевного проводили 5 М HNO_3. Пробоподготовку проводили в двух параллельных опытах. Содер-

жание металлов определяли методами атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой с использованием спектрометров ContrAA 700 (Analytik Jena GmbH, Германия) и PlasmaQuant PQ 9000 (Analytik Jena GmbH, Германия) соответственно на базе Центра коллективного пользования «Рациональное природопользование и физико-химические исследования» Тюменского государственного университета.

Подвижность металлов в почве определяли как отношение содержаний подвижной и кислоторастворимой форм. Акропетальный коэффициент рассчитывали как отношение содержания ТМ в подземной части овса к их содержанию в надземной части, а фактор биоконцентрации – как отношение содержания металла в надземной части овса к содержанию кислоторастворимой формы в почве.

Статистическую обработку результатов проводили по стандартной методике с расчетом доверительного интервала при $P = 0.95$ и коэффициента детерминации (R^2) в программе Statistica 12.

2. Результаты и их обсуждение

Результаты определения содержания Cu в почве позволяют говорить об отсутствии металла в исходной органогенной (< 8 мг/кг) и минеральной (< 1 мг/кг) почвах (рис. 1). Подвижность Cu в органогенной почве составляет 7–72 % и возрастает по мере увеличения степени загрязнения. В минеральной почве подвижность Cu составляет минимум 54 %, а в целом ацетатно-аммонийный буфер и 5 М HNO_3 характеризуются сопоставимой экстрагирующей способностью. Вероятно, это связано с низким содержанием в минеральной почве органического вещества, связывающего Cu в прочные хелатные комплексы. Кроме того, это обусловлено внесением металла в водорастворимой форме, что является моделированием аварийного поступления ТМ в окружающую среду. Приблизительно то же содержание меди было ранее зарегистрировано в почвах г. Перми (10–1309 мг/кг) и г. Витебска (7–135 мг/кг) [8, 15]. Подвижность Cu в почве из района горно-металлургического комбината в Армении составляет 11–17 % [16].

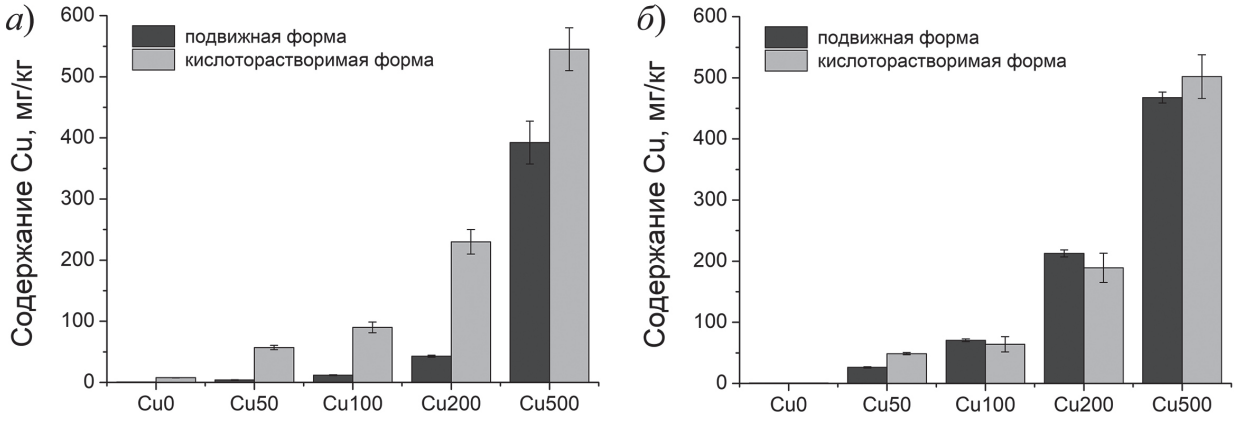


Рис. 1. Содержание Cu в органогенной (*а*) и минеральной (*б*) почвах после проращивания овса посевного. Планки погрешности обозначают доверительный интервал при $p \leq 0.05$

Fig. 1. Cu content in organogenic (*a*) and mineral (*b*) soils following cultivated oat germination. Error bars represent the confidence intervals at $p \leq 0.05$

Содержание Zn в исходных органогенной и минеральной почвах равно 7 и 33 мг/кг соответственно (рис. 2). Выявлена практически 100%-ная подвижность Zn как в органогенной, так и в минеральной почвах, что может быть обусловлено внесением Zn в виде водорас-

творимого сульфата и слабой комплексообразующей способностью Zn (например, по сравнению с Cu). Модельное загрязнение почвы Zn сопоставимо с содержанием Zn в почвах придорожной зоны в Московской области [17] и его концентрацией в почвах на территории бывших отработанных рудников в Башкортостане [9].

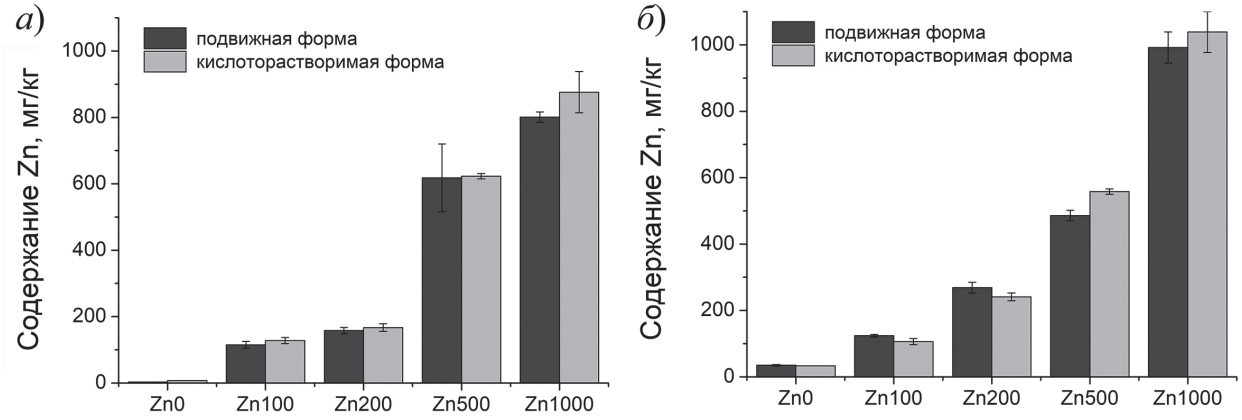


Рис. 2. Содержание Zn в органогенной (*а*) и минеральной (*б*) почвах после проращивания овса посевного

Fig. 2. Zn content in organogenic (*a*) and mineral (*b*) soils following cultivated oat germination

Проращивание овса посевного в загрязненной Cu почве приводит к аккумуляции металла в растении по сравнению с контролем (рис. 3). В условиях органогенной почвы относительная аккумуляция составляет 1.5–2.5 раза для надземной части и 6–66 раз для подземной части. В минеральной почве транслокация Cu более выражена: 1.8–3.1 раза для надземной части и 15–70 раз для подземной части. Большая транслокация Cu из минеральной почвы, вероятно, связана с более легким гранулометрическим составом и отсутствием хелатообразования с гумусовыми кислотами, как в случае органогенной почвы. Более выраженная миграция Cu в минеральной почве коррелирует с большей подвижностью Cu в почве (рис. 1). В предыдущих экспериментах при внесении 110 мг/кг Cu в почву ее содержание в надземной части овса составляло 10 мг/кг [18], что соответствует полученным нами результатам. Приблизительно в таких же концентрациях накапливается Cu в ячмене при проращивании его в урбаноземах г. Владикавказа [19]. Кроме того, установленное содержание Cu в овсе согласуется с аналогичными данными для полыни, произрастающей в Воронежской области [20].

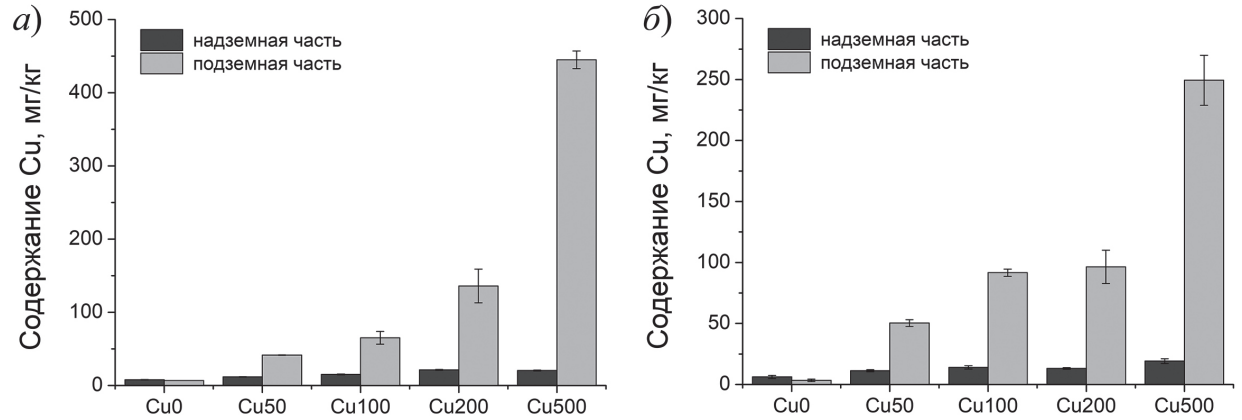


Рис. 3. Содержание Cu в овсе посевном, выращенном в органогенной (*а*) и минеральной (*б*) почвах

Fig. 3. Cu content in cultivated oat grown in organogenic (*a*) and mineral (*b*) soils

Значение акропетального коэффициента для растений, выращенных в почве, загрязненной Cu, больше единицы (табл. 2). Это свидетельствует о том, что подземная часть растений выполняет защитную функцию и задерживает в себе большую часть металлов. Барьерная функция корней усиливается по мере загрязнения почвы: распределение Cu между надземной и подземной частями становится все более неравномерным (отличие в 3–4 раза для низкого уровня загрязнения (Cu50) и 13–22 раза для высокого (Cu500)). Защитная функция корней сохраняется и в условиях облегченной транслокации в минеральной почве, однако в условиях высокого загрязнения миграция металла в надземную часть становится более выраженной по сравнению с органогенной почвой, что свидетельствует о пределе адаптации растений.

Табл. 2. Значение акропетального коэффициента для овса посевного, выращенного в загрязненной Cu почве

Table 2. Acropetal coefficient for cultivated oat grown in Cu-polluted soil

Уровень загрязнения	Органогенная почва	Минеральная почва
Cu0	0.86	0.55
Cu50	3.51	4.46
Cu100	4.26	6.55
Cu200	6.39	7.34
Cu500	21.7	13.0

Транслокация Zn в системе «почва – растение» более выражена, чем в случае загрязнения почвы Cu (рис. 4). В органогенной почве накопление Zn относительно контроля составляет 1.8–4.7 раза для надземной части и 4–27 раз для подземной части. Аккумуляция Zn в овсе из минеральной почвы проявляется в большей степени: 1.7–71 раз для надземной части и 2.4–37 раз для подземной части.

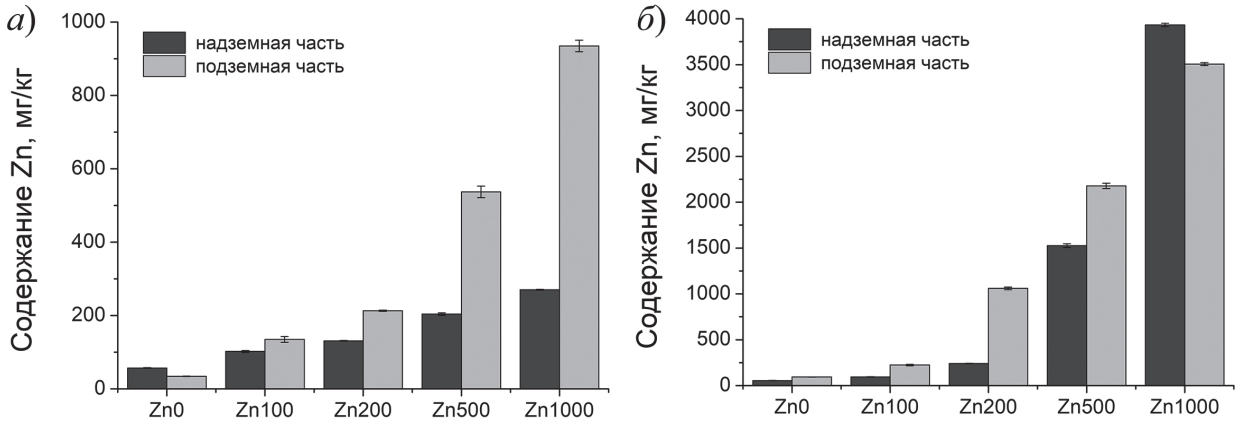


Рис. 4. Содержание Zn в овсе посевном, выращенном в загрязненных органогенной (*а*) и минеральной (*б*) почвах

Fig. 4. Zn content in cultivated oat grown in polluted organogenic (*a*) and mineral (*b*) soils

В ранее проведенном эксперименте при внесении в чернозем 100 мг/кг Cu и Zn (по отдельности) наблюдалась аккумуляция в ячмене до 10 раз и в 2.5–4 раза соответственно [21]. В работе [22] содержание Zn во всех пробах близко к максимально допустимому уровню для трав или превышает его. Это свидетельствует о том, что загрязнение почвы 100 мг/кг Zn

приводит к экологическому риску миграции Zn по пищевым цепочкам к животным. В другом исследовании при загрязнении почвы 170 мг/кг Zn содержание металла в надземной части овса после однолетнего эксперимента составило 443 мг/кг [23]. Содержание Zn в корнях ячменя при выращивании его в почвах г. Владикавказа достигало 1820 мг/кг [19], что сопоставимо с полученными нами данными для овса посевного. Накопление Zn надземной частью овса посевного соответствует содержанию Zn в овощах, выращенных в почве из района цинкоплавильного цеха [24] и горно-металлургического комбината [16].

Рассчитанные значения акропетального коэффициента указывают на то, что большая часть Zn задерживается корневой системой овса (табл. 3). Однако, в отличие от накопления Cu, распределение Zn в растении оказалось более равномерным. Максимальное значение акропетального коэффициента равно 4.39. Равномерное распределение Zn в растении может быть связано с менее затрудненной по сравнению с Cu транслокацией Zn и его миграцией внутри растения, а также с физиологической ролью Zn в растительном организме. Барьерная функция корней в эксперименте с органогенной почвой усиливается по мере роста степени загрязнения почвы. Но в условиях облегченной транслокации металлов в минеральной почве барьерная функция корней начинает утрачивать свое значение при внесении 500 и 1000 мг/кг Zn в почву. Подобный эффект наблюдается и при транслокации Cu, однако в случае Zn он оказался более выражен (значение акропетального коэффициента менее единицы в условиях высокого загрязнения Zn). Большая (по сравнению с Zn) склонность Cu к накоплению в подземной части овса посевного зарегистрирована в ранее проведенном исследовании [18], а также в работе [25] для лекарственных растений из района Среднеуральского медеплавильного завода.

Табл. 3. Значение акропетального коэффициента для овса посевного, выращенного в загрязненной Zn почве

Table 3. Acropetal coefficient for cultivated oat grown in Zn-polluted soil

Уровень загрязнения	Органогенная почва	Минеральная почва
Zn0	0.60	1.71
Zn100	1.33	2.37
Zn200	1.63	4.39
Zn500	2.63	1.43
Zn1000	3.46	0.89

Значение фактора биоконцентрации уменьшается по мере роста степени загрязнения минеральной почвы Cu, а также органогенной почвы Cu и Zn (табл. 4). Это связано с активацией защитных систем растений в условиях загрязнения окружающей среды ТМ и исключением поступления металлов в побеги. Однако при внесении 500 мг/кг и 1000 мг/кг Zn в минеральную почву наблюдается увеличение значения фактора биоконцентрации по сравнению с контролем, что свидетельствует об истощении защитных механизмов овса и сопровождается интенсивным переносом Zn в зеленую часть растения. Значение фактора биоконцентрации в эксперименте с Zn выше по сравнению с таковым для Cu, что свидетельствует о большей склонности Zn к транслокации.

Табл. 4. Значение фактора биоконцентрации для овса посевного, выращенного в почве, загрязненной Cu и Zn

Table 4. Bioconcentration factor for cultivated oat grown in Cu- and Zn-polluted soils

Уровень загрязнения	Органогенная почва	Минеральная почва
Cu0	1.05	9.10
Cu50	0.21	0.23
Cu100	0.17	0.22
Cu200	0.09	0.07
Cu500	0.04	0.04
Zn0	7.76	1.64
Zn100	0.80	0.89
Zn200	0.78	1.00
Zn500	0.33	2.73
Zn1000	0.31	3.78

Регрессионный анализ полученных результатов позволил установить линейные зависимости между содержанием Cu и Zn в надземной и подземной частях овса посевного и содержанием подвижной и кислоторастворимой форм металлов в почве (R^2 = 0.33–0.98). Более тесная линейная связь с содержанием металлов в почве (как органогенной, так и минеральной) наблюдается для подземной части (R^2 = 0.92–0.98) (рис. 5). По классификации А. Бэйкера подземную часть овса посевного можно рассматривать как индикатор загрязнения почвы металлами.

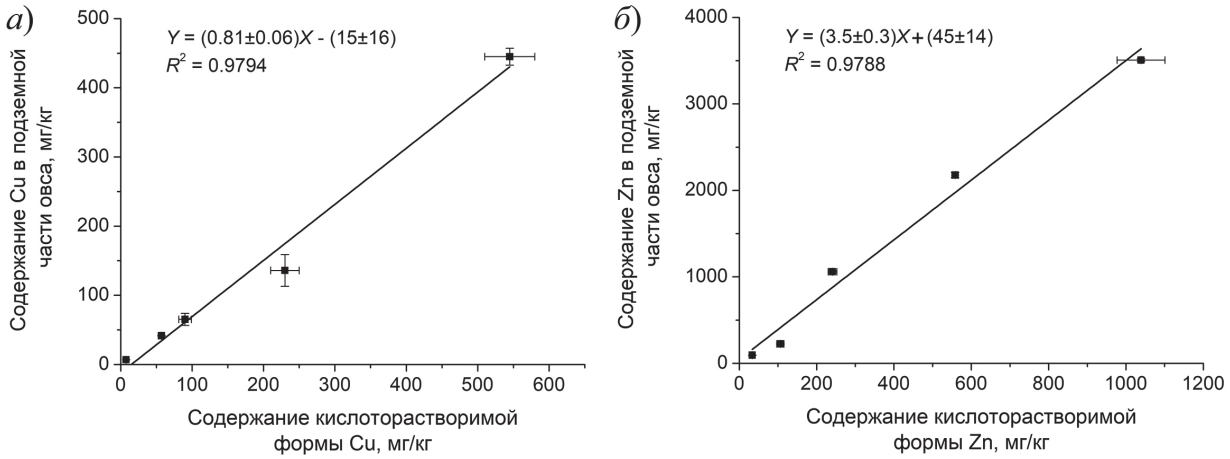


Рис. 5. Регрессионные зависимости между содержанием металлов в растении и почве: (*а*) Cu в подземной части овса и кислоторастворимая форма Cu в органогенной почве; (*б*) Zn в подземной части овса и кислоторастворимая форма Zn в минеральной почве

Fig. 5. Regression relationships between the metal contents in oat plants and soils: (*a*) Cu in oat roots and acid-soluble Cu in organogenic soil; (*b*) Zn in oat roots and acid-soluble Zn in mineral soil

В случае надземной части овса взаимосвязь содержания Zn в растении с его содержанием в органогенной почве наиболее удовлетворительно описывается линейной регрессией (R^2 = 0.98–0.99), что свидетельствует о возможности применения овса как индикатора загрязнения среды Zn (рис. 6, *а*). Однако в эксперименте с минеральной почвой, несмотря на высокую степень линейной корреляции (R^2 = 0.98–0.99), графическая зависимость более

удовлетворительно описывается параболой, что позволяет рассматривать овес как исключатель Zn. Тем не менее овес утрачивает свою способность препятствовать аккумуляции Zn при содержании последнего в почве более 200 мг/кг (рис. 6, *б*).

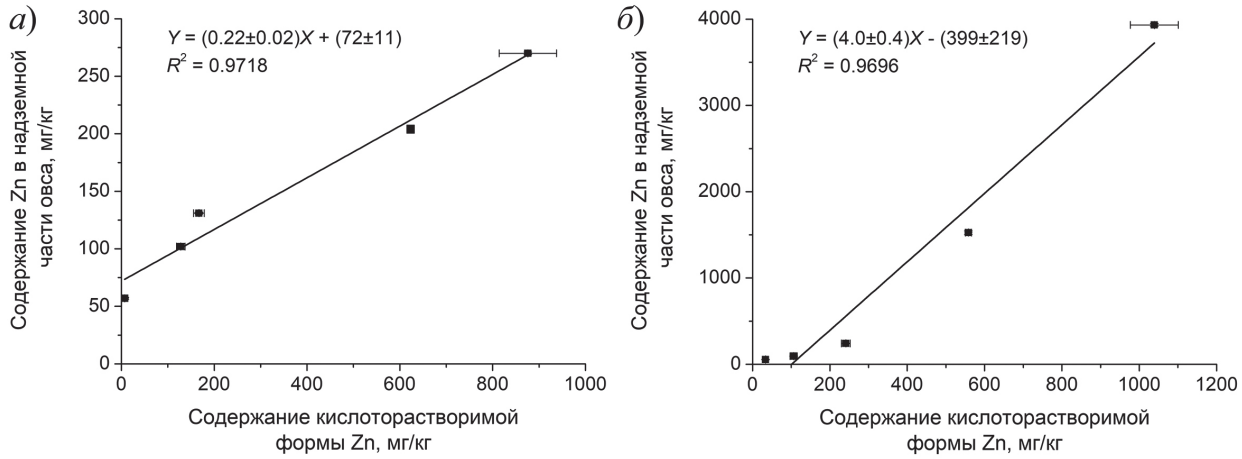


Рис. 6. Регрессионная зависимость между содержанием Zn в надземной части овса и содержанием кислоторастворимой формы Zn в органогенной (*а*) и минеральной (*б*) почвах

Fig. 6. Regression relationship between Zn content in the aboveground part of oat plants and acid-soluble Zn content in organogenic (*a*) and mineral (*b*) soils

Графическая зависимость накопления Cu в надземной части от содержания в почве менее удовлетворительно описывается с помощью линейной регрессии в силу меньшей транзитивности Cu по сравнению с Zn (рис. 7). При включении в регрессионную модель точки Cu500 функция имеет логарифмический или показательный характер, что напоминает график для растения – аккумулятора ТМ. Однако в силу невысокой аккумуляции Cu в надземной части относительно контроля, овес можно классифицировать скорее как исключатель Cu, что подтверждается выходом графика на «плато» при внесении 500 мг/кг Cu. В случае исключения точки Cu500 из регрессионной модели для органогенной почвы получаемая зависимость имеет линейный характер. Это свидетельствует о том, что овес можно рассматривать как индикатор загрязнения почвы Cu при содержании металла менее 200 мг/кг почвы.

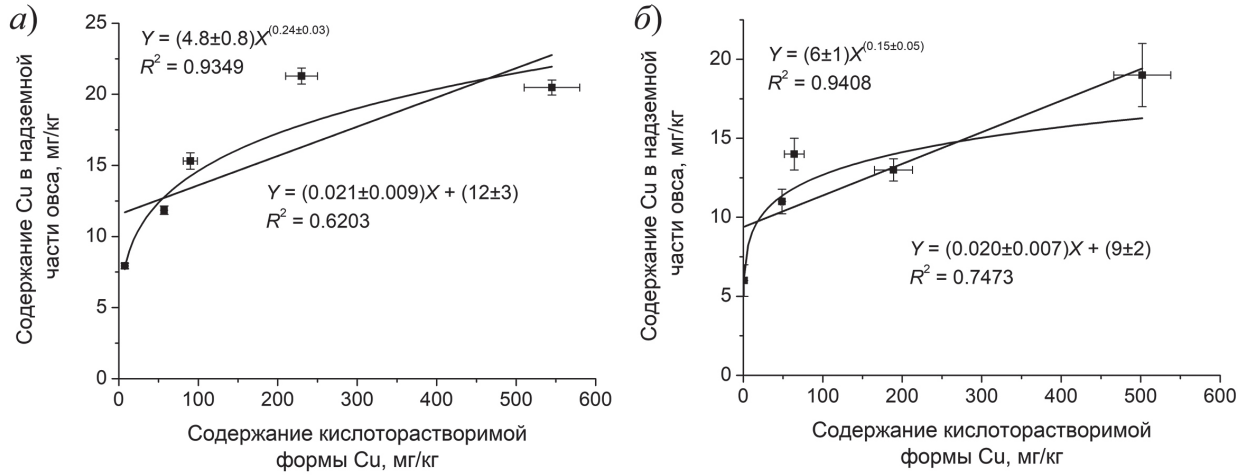


Рис. 7. Регрессионная зависимость между содержанием Cu в надземной части овса и содержанием кислоторастворимой формы Cu в органогенной (*а*) и минеральной (*б*) почвах

Fig. 7. Regression relationship between Cu content in the aboveground part of oat plants and acid-soluble Cu content in organogenic (*a*) and mineral (*b*) soils

Полученные регрессионные уравнения позволяют приблизительно оценивать и прогнозировать содержание металла в овсе или других злаковых сельскохозяйственных культурах по степени загрязнения почвы Cu и Zn. Угловой коэффициент линейной зависимости больше для подземной части, что указывает на ее более высокую аккумулирующую способность и чувствительность к загрязнению. Однако в условиях облегченной транслокации Zn в минеральной среде значение углового коэффициента практически не отличается для надземной и подземной частей овса.

Абсолютная степень извлечения металлов из почвы надземной частью проростков овса за двухнедельный вегетационный период составляет 2×10^{-3}–0.4 % для Cu и 0.04–1.1 % для Zn. Учет металлов, оставшихся в подземной части овса, увеличивает степень извлечения до 0.04–1.0 % для Cu и 0.27–2.2 % для Zn. Исходя из короткого периода вегетации, овес можно считать перспективным фитомелиорантом почв, загрязненных Cu и Zn в диапазоне внесенных концентраций.

Заключение

Аккумуляция Cu и Zn овсом посевным после проращивания его в загрязненной почве значительно выше, чем в контрольных образцах, и более выражена для Zn. Подземная часть овса является индикатором загрязнения почвы Cu и Zn в условиях минеральной почвы, а надземная часть – только Zn в условиях органогенной почвы. Овес рекомендуется в качестве перспективного фитомелиоранта почв, загрязненных Cu в концентрации 50–500 мг/кг и Zn в концентрации 100–1000 мг/кг.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Conflicts of Interest. The authors declare no conflicts of interest.

Литература

1. *Zwolak A., Sarzyńska E., Szpyrka E., Stawarczyk K.* Sources of soil pollution by heavy metals and their accumulation in vegetables: A review // Water, Air, Soil Pollut. 2019. V. 230, No 7. Art. 164. https://doi.org/10.1007/s11270-019-4221-y.
2. *Barsova N., Yakimenko O., Tolpeshta I., Motuzova G.* Current state and dynamics of heavy metal soil pollution in Russian Federation – a review // Environ. Pollut. 2019. V. 249. P. 200–207. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.03.020.
3. *Rai P.K., Lee S.S., Zhang M., Tsang Y.F., Kim K.-H.* Heavy metals in food crops: Health risks, fate, mechanisms and management // Environ. Int. 2019. V. 125. P. 365–385. https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.01.067.
4. *Tsonev T., Lidon F.J.C.* Zinc in plants – an overview // Emirates J. Food Agric. 2012. V. 24, No 4. P. 322–333.
5. *Rehman M., Liu L., Wang Q., Saleem M.H., Bashir S., Ullah S., Peng D.* Copper environmental toxicology, recent advances, and future outlook: A review // Environ. Sci. Pollut. Res. 2019. V. 26, No 18. P. 18003–18016. https://doi.org/10.1007/s11356-019-05073-6.
6. *Konstantinova E., Minkina T., Sushkova S., Konstantinov A., Rajput V.D., Sherstnev A.* Urban soil geochemistry of an intensively developing Siberian city: A case study of Tyumen, Russia // J. Environ. Manag. 2019. V. 239. P. 366–378. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.03.095.
7. *Семенова И.Н., Биктимерова Г.Я., Ильбулова Г.Р., Исанбаева Г.Т.* Содержание тяжелых металлов в почве окрестностей карьеров Челябинской области // Современные проблемы науки и образования. 2015. № 2, ч. 1. URL: https://science-education.ru/ru/article/view?id=18973.

8. *Vodyanitskii Yu.N., Savichev A.T.* Chapter V. Heavy metals contamination of soils in the Ural region, Russia // Dunn M. (Ed.) Contaminated Soils: Sources, Properties and Impacts. Ser.: Air, Water and Soil Pollution Science and Technology. Hauppauge, NY: Nova Sci. Publ., Inc., 2016. P. 121–140.
9. *Газизова Л.Р., Янтурин С.И., Ягафарова Г.А.* Тяжелые металлы в почвах на территории бывших отработанных рудников // Вестник ОГУ. 2009. № 6 (100). С. 552–553.
10. *Kuramshina N., Rebezov M., Kuramshin E., Krasnogorskaya N., Tretyak L., Somova Yu., Dolmatova I., Zaitseva T., Grigoryeva I., Bakirova L.* Heavy metals contamination of soil in urban areas of Southern Ural region of Russia // Int. J. Eng. Technol. 2018. V. 7, No 4.42. P. 14–18.
11. *Baker A.J.M.* Accumulators and excluders – strategies in the response of plants to heavy metals // J. Plant Nutr. 1981. V. 3, No 1–4. P. 643–654. https://doi.org/10.1080/01904168109362867.
12. ГОСТ Р ИСО 22030-2009. Качество почвы. Биологические методы. Хроническая фитотоксичность в отношении высших растений. М.: Стандартинформ, 2010. 16 с.
13. Руководящий документ РД 52.18.191-2018. Массовая доля кислоторастворимых форм металлов в пробах почв, грунтов и донных отложений. Методика измерений методом атомно-абсорбционной спектрометрии. Обнинск: Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации, 2019. 35 с.
14. Руководящий документ РД 52.18.289-90. Методика выполнения измерений массовой доли подвижных форм металлов (меди, свинца, цинка, никеля, кадмия, кобальта, хрома, марганца) в пробах почвы атомно-абсорбционным анализом: М.: Государственный комитет СССР по гидрометеорологии, 1990. 30 с.
15. *Иванов В.С., Черкасова О.А.* Роль промышленных предприятий в формировании загрязнения почвенного покрова кобальтом, медью, свинцом // Вестник Витебского государственного медицинского университета. Гигиена и экология. 2011. Т. 10, Вып. 3. С. 143–150.
16. *Сукиасян А.Р., Джангирян Т.А., Унанян С.А., Киракосян А.А.* Транслокация тяжёлых металлов в растения из почв вблизи Алавердского горно-металлургического комбината // Теоретическая и прикладная экология. 2023. № 3. С. 120–128. https://doi.org/10.25750/1995-4301-2023-3-120-128.
17. *Леонидова Т.В., Сидоренкова Н.К., Блохина Н.В., Харитонов И.Д.* Содержание тяжелых металлов в придорожной зоне автомобильных трасс // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2019. № 1. С. 146–149. https://doi.org/10.17513/mjpfi.12657.
18. *Петухов А.С., Хритохин Н.А., Петухова Г.А., Кремлева Т.А.* Транслокация Cu, Zn, Fe, Mn, Pb и Cd в ткани овса посевного (*Avena sativa*) // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2019. № 1. С. 65–72.
19. *Скугорева С.Г., Фокина А.И., Домрачева Л.И.* Токсичность тяжёлых металлов для растений ячменя, почвенной и ризосферной микрофлоры // Теоретическая и прикладная экология. 2016. № 2. С. 32–45.
20. *Дьякова Н.А.* Накопление тяжелых металлов и мышьяка лекарственным растительным сырьем полыни горькой // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2020. Т. 20, Вып. 4. С. 359–367. https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-4-445-453
21. *Минкина Т.М., Мотузова Г.В., Назаренко О.Г., Крыщенко В.С., Самохин А.П., Манджиева С.С.* Накопление тяжелых металлов растениями ячменя на черноземе и каштановой почве // Агрохимия. 2009. № 10. С. 53–63.
22. Временный максимально-допустимый уровень (МДУ) содержания некоторых химических элементов и госсипола в кормах для сельскохозяйственных животных и кормовых добавках 123-4/281-8-87. М.: Государственный агропромышленный комитет СССР, Главное управление ветеринарии, 1987. 25 с.
23. *Елькина Г.Я.* Реакция растений на полиэлементное загрязнение подзолистых почв тяжелыми металлами // Агрохимия. 2017. № 7. С. 78–85. https://doi.org/10.7868/S0002188117070110.

24. *Roy M., McDonald L.M.* Metal uptake in plants and health risk assessments in metal-contaminated smelter soils // Land Degrad. Dev. 2015. V. 26, No 8. P. 785–792. https://doi.org/10.1002/ldr.2237.

25. *Трубина М.Р., Воробейчик Е.Л.* Содержание тяжелых металлов в лекарственных растениях в зоне аэротехногенного воздействия Среднеуральского медеплавильного завода // Растительные ресурсы. 2013. Т. 49, № 2. С. 203–222.

References

1. Zwolak A., Sarzyńska E., Szpyrka E., Stawarczyk K. Sources of soil pollution by heavy metals and their accumulation in vegetables: A review. *Water, Air, Soil Pollut.*, 2019, vol. 230, no. 7, art. 164. https://doi.org/10.1007/s11270-019-4221-y.

2. Barsova N., Yakimenko O., Tolpeshta I., Motuzova G. Current state and dynamics of heavy metal soil pollution in Russian Federation – a review. *Environ. Pollut.*, 2019, vol. 249, pp. 200–207. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.03.020.

3. Rai P.K., Lee S.S., Zhang M., Tsang Y.F., Kim K.-H. Heavy metals in food crops: Health risks, fate, mechanisms and management. *Environ. Int.*, 2019, vol. 125, pp. 365–385. https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.01.067.

4. Tsonev T., Lidon F.J.C. Zinc in plants – an overview. *Emirates J. Food Agric.*, 2012, vol. 24, no. 4, pp. 322–333.

5. Rehman M., Liu L., Wang Q., Saleem M.H., Bashir S., Ullah S., Peng D. Copper environmental toxicology, recent advances, and future outlook: A review. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2019, vol. 26, no. 18, pp. 18003–18016. https://doi.org/10.1007/s11356-019-05073-6.

6. Konstantinova E., Minkina T., Sushkova S., Konstantinov A., Rajput V.D., Sherstnev A. Urban soil geochemistry of an intensively developing Siberian city: A case study of Tyumen, Russia. *J. Environ. Manag.*, 2019, vol. 239, pp. 366–378. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.03.095.

7. Semenova I.N., Biktimerova G.Ya., Il'bulova G.R., Isanbaeva G.T. Heavy metal content in soils surrounding quarries in the Chelyabinsk region. *Sovrem. Probl. Nauki Obraz.*, 2015, no. 2, pt. 1. URL: https://science-education.ru/ru/article/view?id=18973. (In Russian)

8. Vodyanitskii Yu.N., Savichev A.T. Chapter V. Heavy metals contamination of soils in the Ural region, Russia. In: Dunn M. (Ed.) *Contaminated Soils: Sources, Properties and Impacts*. Ser.: Air, Water and Soil Pollution Science and Technology. Hauppauge, NY, Nova Sci. Publ., Inc., 2016. pp. 121–140.

9. Gazizova L.R., Yanturin S.I., Yagafarova G.A. Heavy metals in soils of abandoned mines. *Vestn. OGU*, 2009, no. 6 (100), pp. 552–553. (In Russian)

10. Kuramshina N., Rebezov M., Kuramshin E., Krasnogorskaya N., Tretyak L., Somova Yu., Dolmatova I., Zaitseva T., Grigoryeva I., Bakirova L. Heavy metals contamination of soil in urban areas of Southern Ural region of Russia. *Int. J. Eng. Technol.*, 2018, vol. 7, no. 4.42, pp. 14–18.

11. Baker A.J.M. Accumulators and excluders – strategies in the response of plants to heavy metals. *J. Plant Nutr.*, 1981, vol. 3, nos. 1–4, pp. 643–654. https://doi.org/10.1080/01904168109362867.

12. State Standard R ISO 22030-2009. Soil quality. Biological methods. Chronic phytotoxicity for higher plants. Moscow, Standartinform, 2010. 16 p. (In Russian)

13. Guiding Document 52.18.191-2018. Mass fraction of acid-soluble forms of metals in soils, grounds, and bottom sediments. Measurements by atomic absorption spectrometry. Obninsk, Minist. Prir. Resur. Ekol. Ross. Fed., 2019. 35 p. (In Russian)

14. Guiding Document 52.18.289-90. Measuring the mass fraction of mobile forms of metals (copper, lead, zinc, nickel, cadmium, cobalt, chromium, manganese) in soil samples using atomic absorption analysis. Moscow, Gos. Kom. SSSR Gidrometeorol., 1990. 30 p. (In Russian)

15. Ivanov V.S., Cherkasova O.A. The role of industrial enterprises in polluting soil with cobalt, copper, and lead. *Vestn. Vitebsk. Gos. Med. Univ. Gig. Ekol.*, 2011, vol. 10, no. 3, pp. 143–150. (In Russian)

16. Sukiasyan A.R., Jhangiryan T.A., Hunanyan S.A., Kirakosyan A.A. Translocation of heavy metals into plants from the soil near the Alaverdi Copper Smelting Plant. *Teor. Prikl. Ekol.*, 2023, no. 3, pp. 120–128. https://doi.org/10.25750/1995-4301-2023-3-120-128. (In Russian)
17. Leonidova T.V., Sidorenkova N.K., Blokhina N.A., Kharitonov I.D. The content of heavy metals in roadside soils along highways. *Mezhdunar. Zh. Prikl. Fundam. Issled.*, 2019, no. 1, pp. 146–149. https://doi.org/10.17513/mjpfi.12657. (In Russian)
18. Petukhov A.S., Khritokhin N.A., Petukhova G.A., Kremleva T.A. Translocation of Cu, Zn, Fe, Mn, Pb and Cd in the cultivated oat (*Avena sativa*). *Vestn. Voronezh. Gos. Univ. Ser.: Khim. Biol. Farm.*, 2019, no. 1, pp. 65–72. (In Russian)
19. Skugoreva S.G., Fokina A.I., Domracheva L.I. Heavy metal toxicity and barley plants, soil and rhizosphere microflora. *Teor. Prikl. Ekol.*, 2016, no. 2, pp. 32–45. (In Russian)
20. Dyakova N.A. Accumulation of heavy metals and arsenic in medicinal plant raw materials of common wormwood. *Izv. Sarat. Univ. Nov. Ser. Khim. Biol. Ekol.*, 2020, vol. 20, no. 4, pp. 359–367. https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-4-445-453. (In Russian)
21. Minkina T.M., Motuzova G.V., Nazarenko O.G., Kryshchenko V.S., Samokhin A.P., Mandzhieva S.S. Accumulation of heavy metals by barley plants in chernozem and chestnut soils. *Agrokhimiya*, 2009, no. 10, pp. 53–63. (In Russian)
22. MPL 123-4/281-8-87. Temporary maximum permissible levels (MPL) of certain chemical elements and gossypol in farm animal feed and feed additives. Moscow, Gos. Agroprom. Kom. SSSR, Gl. Upr. Vet., 1987. 25 p. (In Russian)
23. El'kina G.Ya. Response of plants to multielement contamination of podzolic soils with heavy metals. *Agrokhimiya*, 2017, no. 7, pp. 78–85. https://doi.org/10.7868/S0002188117070110. (In Russian)
24. Roy M., McDonald L.M. Metal uptake in plants and health risk assessments in metal-contaminated smelter soils. *Land Degrad. Dev.*, 2015, vol. 26, no. 8, pp. 785–792. https://doi.org/10.1002/ldr.2237.
25. Trubina M.R., Vorobeichik E.L. Heavy metal content in medicinal plants affected by aerotechnogenic pollution from the Middle Urals Copper Smelter. *Rastit. Resur.*, 2013, vol. 49, no. 2, pp. 203–222. (In Russian)

Информация об авторах

Александр Сергеевич Петухов, кандидат химических наук, ассистент кафедры органической и экологической химии, Тюменский государственный университет

E-mail: *a.s.petukhov@utmn.ru*
ORCID: https://orcid.org/0000-0003-2906-174X

Татьяна Анатольевна Кремлева, доктор химических наук, профессор кафедры органической и экологической химии, Тюменский государственный университет

E-mail: *t.a.kremleva@utmn.ru*
ORCID: https://orcid.org/0000-0001-9229-4912

Николай Александрович Хритохин, кандидат химических наук, доцент, профессор кафедры неорганической и физической химии, Тюменский государственный университет

E-mail: *n.a.khritokhin@utmn.ru*
ORCID: https://orcid.org/0000-0002-8157-8677

Галина Александровна Петухова, доктор биологических наук, доцент, профессор кафедры экологии и генетики, Тюменский государственный университет

E-mail: *g.a.petukhova@utmn.ru*
ORCID: https://orcid.org/0000-0003-0580-2283

Author Information

Alexander S. Petukhov, Cand. Sci. (Chemistry), Assistant Professor, Department of Organic and Ecological Chemistry, University of Tyumen
E-mail: *a.s.petukhov@utmn.ru*
ORCID: https://orcid.org/0000-0003-2906-174X

Tatyana A. Kremleva, Dr. Sci. (Chemistry), Full Professor, Department of Organic and Ecological Chemistry, University of Tyumen
E-mail: *t.a.kremleva@utmn.ru*
ORCID: https://orcid.org/0000-0001-9229-4912

Nikolay A. Khritokhin, Cand. Sci. (Chemistry), Professor, Department of Inorganic and Physical Chemistry, University of Tyumen
E-mail: *n.a.khritokhin@utmn.ru*
ORCID: https://orcid.org/0000-0002-8157-8677

Galina A. Petukhova, Dr. Sci. (Biology), Professor, Department of Ecology and Genetics, University of Tyumen
E-mail: *g.a.petukhova@utmn.ru*
ORCID: https://orcid.org/0000-0003-0580-2283

Поступила в редакцию 28.04.2024 Received April 28, 2024
Принята к публикации 25.07.2024 Accepted July 25, 2024

Оригинальная статья

УДК 504.3.054
https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.1.101-115

Применение статистических методов в биомониторинге состояния урбанизированной воздушной среды (на примере г. Благовещенска, Приамурье)

В.И. Радомская[1] ✉, Д.В. Юсупов[2], Л.М. Павлова[1]

[1] Институт геологии и природопользования ДВО РАН, г. Благовещенск, Россия
[2] Амурский государственный университет, г. Благовещенск, Россия

✉*radomskaya@ascnet.ru*

Аннотация

Проведена оценка атмосферных выпадений Sc, Cr, Fe, Co, Zn, As, Rb, Sr, Sb, Ba, Hf, Hg, Th и U в г. Благовещенске (Амурская область) с помощью листьев тополя бальзамического *(P. balsamifera* L.) в качестве биогеохимического индикатора. Непромытые, высушенные образцы листьев озоляли и определяли в золе содержание элементов методом инструментального нейтронно-активационного анализа. Для определения Hg в сухой биомассе использована атомно-абсорбционная спектроскопия. Установлены локальные фоновые и аномальные содержания элементов в листьях тополя бальзамического с применинем Q-Q-графиков и методов статистической обработки данных. Показано, что минеральная пыль является основным источником загрязнения воздушной среды территории Благовещенска литофильными и сидерофильными химическими элементами.

Ключевые слова: воздушная среда, биогеохимический мониторинг, тополь, зола, методы статистического анализа.

Благодарности. Авторы выражают благодарность А.Ф. Судыко (Национальный исследовательский Томский политехнический университет) за проведение нейтронно-активационного анализа образцов.

Для цитирования: *Радомская В.И., Юсупов Д.В., Павлова Л.М.* Применение статистических методов в биомониторинге состояния урбанизированной воздушной среды (на примере г. Благовещенска, Приамурье) // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2025. Т. 167, кн. 1. С. 101–115. https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.1.101-115.

Original article

https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.1.101-115

Using statistical methods for biomonitoring of urban air quality (a case study from Blagoveshchensk, Amur region)

V.I. Radomskaya[1] ✉, D.V. Yusupov[2], L.M. Pavlova[1]

[1] Institute of Geology and Nature Management, Far East Branch, Russian Academy of Sciences, Blagoveshchensk, Russia
[2] Amur State University, Blagoveshchensk, Russia

✉*radomskaya@ascnet.ru*

Abstract

The atmospheric deposition of Sc, Cr, Fe, Co, Zn, As, Rb, Sr, Sb, Ba, Hf, Hg, Th, and U in Blagoveshchensk (Amur region) was examined using balsam poplar leaves (*P. balsamifera* L.) as a straightforward biogeochemical indicator. The unwashed, dried leaf samples were ashed. The amounts of elements in the resulting ash were determined by instrumental neutron activation analysis. Hg was quantified from the dry biomass by atomic absorption spectrometry. The local background and abnormal levels of all elements in the poplar leaves were identified using Q-Q plots and statistical methods. From the results obtained, it is evident that mineral dust is the main source of air pollution in Blagoveshchensk by litho- and siderophiles.

Keywords: air environment, biogeochemical monitoring, poplar, ash, methods of statistical analysis

Acknowledgments. A.F. Sudyko (Tomsk Polytechnic University) is gratefully acknowledged for his assistance in performing the neutron activation analysis of leaf samples.

For citation: Radomskaya V.I., Yusupov D.V., Pavlova L.M. Using statistical methods for biomonitoring of urban air quality (a case study from Blagoveshchensk, Amur region). *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2025, vol. 167, no. 1, pp. 101–115. https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.1.101-115. (In Russian)

Введение

Высокое содержание некоторых микроэлементов в воздушной среде городов вызывает серьезную озабоченность из-за их возможного влияния на повышение заболеваемости населения. Дисбаланс элементов в окружающей среде может привести к нарушению биохимических функций живых организмов. Микроэлементы делятся на эссенциальные и неэссенциальные. К эссенциальным относятся такие элементы, как Co, Cr, Fe, Mn, Cu, Zn и др., которые в определенных концентрациях необходимы живым организмам для обеспечения нормальной жизнедеятельности. К неэссенциальным элементам относятся элементы, не играющие важной роли в организме, в том числе, токсичные элементы (Pb, Cd, и т. д.). Причинами появления микроэлементов в атмосфере служат не только природные, но и антро-

погенные факторы: добыча, выплавка, переработка металлов, автотранспортные средства, сжигание горючих ископаемых и т. д.

Ответные реакции живых организмов на изменения геохимических параметров природных сред используют для оценки состояния последних. Древесные растения также являются эффективным инструментом биогеохимического мониторинга состояния урбанизированной воздушной среды. В качестве биогеохимического индикатора традиционно используют вегетативную биомассу быстрорастущих видов, в частности, из рода *Populus* L. [1–5].

Благовещенск – административный центр Амурской области, территория которого располагается на окраине сочленения Амуро-Зейской равнины и Зейско-Буреинской равнины, характеризующейся наличием значительных площадей пахотных земель. Также территория города находится на границе с КНР в месте слияния рек Амура и Зеи. Своеобразное местоположение города предопределило составной характер потоков поллютантов, влияющих на состояние воздушного бассейна: пылевые массы с природных территорий и пахотных земель, выбросы промышленных комплексов, автомобильного транспорта в самом городе, трансграничный перенос загрязняющих веществ с территории КНР. Ранее в нескольких работах рассматривались концентрации микроэлементов в почве г. Благовещенска, в листьях тополя, снеге [4, 6, 7], но попытки выделения источников загрязнения (природные и антропогенные) были весьма ограниченными [5]. Биогеохимический анализ городской растительности с применением статистических методов позволяет не только оценить степень нагрузки поллютантов на воздушную среду города с учетом многофакторного влияния различных источников, но и рассчитать фоновые и аномальные содержания элементов в растительной биомассе.

Цель исследования заключалась в биогеохимической оценке атмосферных выпадений на территории г. Благовещенска с использованием растительной биомассы в качестве биогеохимического индикатора, определении наиболее вероятных источников поступления химических элементов с помощью экспериментальных и статистических методов анализа.

1. Материалы и методы исследований

1.1. Экспериментальная часть. Мониторинговые биогеохимические исследования проводили на территории города Благовещенска, в повсеместном озеленении которого преобладают сорта-клоны и гибриды тополя бальзамического *(P. balsamifera* L.), использованные в качестве биогеохимического индикатора. Отбор листьев производили в конце вегетационного периода по регулярной сети 1×1 км. Карта отбора проб приведена на рис. 1. Общее число отобранных проб равно 41.

Образцы листьев тополя высушивали при комнатной температуре и не промывали водой, чтобы сохранить пылевую составляющую пробы. Для элементного анализа сухие листья тополя озоляли в муфельной печи при 450 °С в течение 5 ч. Известно [8], что озоление биологического материала при температуре 450 °С приводит к удалению лишь органических веществ и легколетучих элементов (галогениды, сера, селен, ртуть и т. д.), неорганические компоненты остаются неизменными [9, 10].

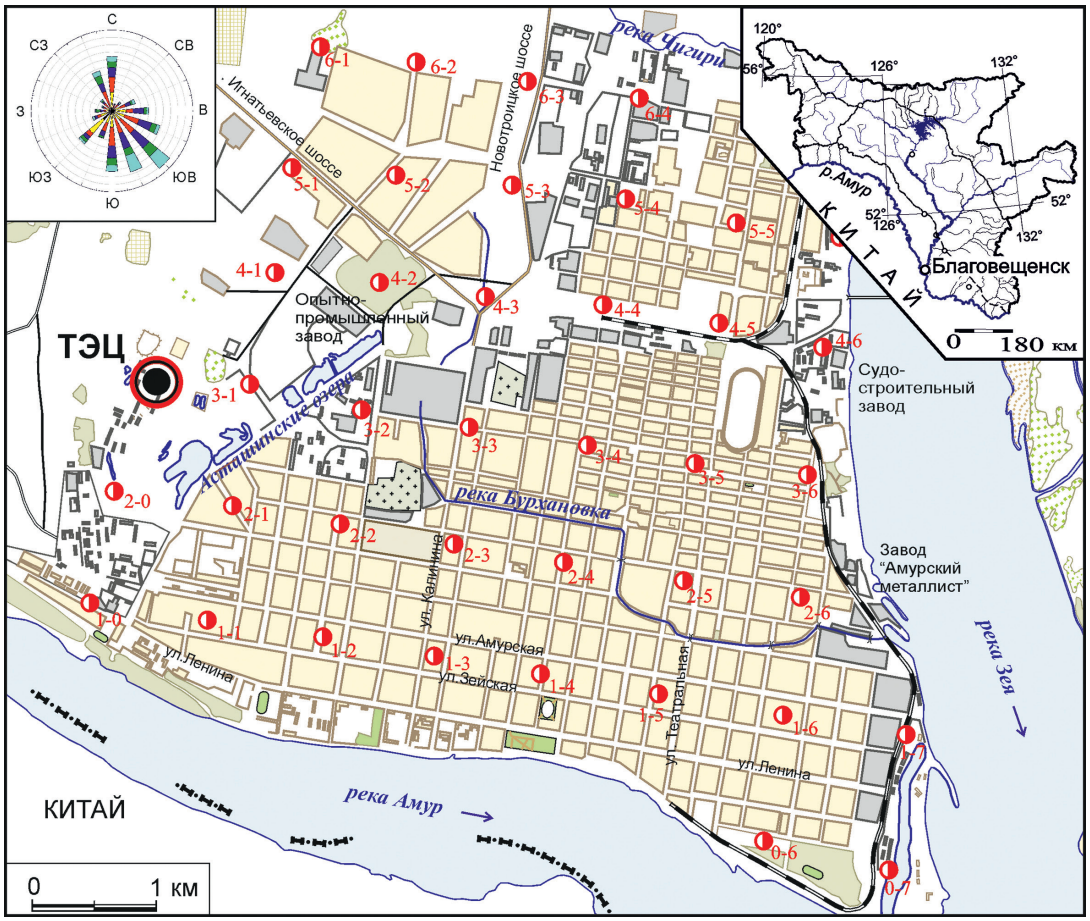


Рис. 1. Карта отбора проб листьев тополя бальзамического на территории г. Благовещенска. Красными пунсонами обозначены точки обора проб и их номера. Вверху слева представлена летняя роза ветров

Fig. 1. Map of balsam poplar leaf sampling in Blagoveshchensk. The red markers indicate the sampling sites and their corresponding numbers. The wind rose for summer is shown in the top-left corner

Элементный состав золы определяли методом инструментального нейтронно-активационного анализа в аккредитованной ядерно-геохимической лаборатории на базе исследовательского ядерного реактора ИРТ-Т Национального исследовательского Томского политехнического университета. Контроль качества результатов анализа осуществляли с использованием сертифицированного эталонного материала – стандартного образца состава листа березы (ГСО 8923-2007, Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Россия). Полученные содержания элементов удовлетворительно сходятся с аттестованными значениями. Определение ртути проводили в сухой растительной биомассе на ртутном анализаторе «РА-915+» (ООО Люмэкс, Россия). Содержание ртути во всех таблицах представлены в пересчете на сухую биомассу.

1.2. Обработка данных. Данные инструментального нейтронно-активационного анализа по выбранным элементам (Sc, Cr, Fe, Co, Zn, As, Rb, Sr, Sb, Ba, Hf, Th, U) в золе и по ртути в сухих образцах были сведены в базу данных, которую обрабатывали с использованием программных пакетов Excel (Microsoft Corp., США) и Statistica 10 (StatSoft, США). При статистической обработке данных определяли размах значений, математическое ожидание (среднее значение), медиану, стандартное отклонение, эксцесс, асимметрию и коэффициент вариации. Для биогеохимической оценки фона и диапазона аномальных содержаний, опре-

деляющих состояние воздушного бассейна, применяли методы статистического анализа: диаграммы размаха, квантиль-квантильные (Q-Q) графики.

2. Результаты и их обсуждение

2.1. Содержание химических элементов в золе листьев тополя. При определении содержания элементов в золе листьев тополя бальзамического методом инструментального нейтронно-активационного анализа для As и U в 46 % образцов, а Hf в 17 % образцов получены значения ниже предела обнаружения. Поэтому для последующих статистических расчетов использованы значения содержаний этих элементов, равные половине от предела обнаружения.

Содержание элементов в золе листьев тополя бальзамического варьируется в широких пределах (рис. 2, табл. 1). Порядок распределения средних значений содержаний имеет следующий вид: Fe > Zn > Sr > Ba > Rb > Hg > Co > Cr > As > Th > Sc > Sb > Hf > U. Наибольшие содержания наблюдаются для Zn и Fe, которые играют важную роль в росте растений. Zn, например, является компонентом нескольких белков и ферментов [11]. Уровень Zn и Fe в золе листьев тополя находится в пределах 359–4171 и 150–12189 мг/кг соответственно, что согласуется с данными по среднему содержанию этих элементов (900 мг/кг для Zn и 10000 мг/кг для Fe) в золе растений [12]. Высокое содержание микроэлементов в золе листьев тополя, в частности, экстремальные значения (крайние точки на рис. 2), можно рассматривать как показатель загрязнения воздушной среды, что, вероятно, обусловлено переносимой ветром почвенной пылью, а также антропогенной деятельностью человека.

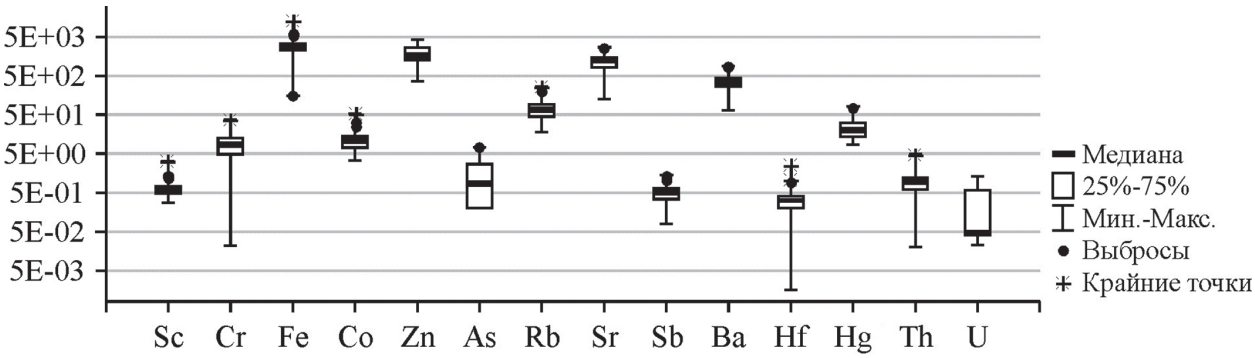


Рис. 2. Диаграммы размаха содержаний (мг/кг) некоторых элементов в золе листьев тополя бальзамического на территории г. Благовещенска

Fig. 2. Box plots showing the concentrations (mg/kg) of certain elements in the ash of balsam poplar leaves from Blagoveshchensk

Среднее содержание Zn в золе листьев тополя на территории г. Благовещенска составляет 1919 мг/кг, что значительно выше среднего значения для растений. Этот факт может быть связан с высоким содержанием Zn в осевших на листья частицах пыли или с избирательной способностью тополя преимущественно накапливать Zn [13]. Fe является одним из восьми породообразующих элементов земной коры. Выборка образцов золы, содержащих Fe, слабо дифференцирована (коэффициент вариации составляет 60 %). Fe попадает на листья с частицами почвы, разносимыми ветром, или поступает в атмосферу в результате сжигания угля, выбросов металлургических предприятий, автотранспорта, в том числе при истирании колодок, дисков сцепления, износе резины [14, 15]. Различия, наблюдаемые для отдельных точек отбора проб на территории города, указывают на влияние дополнительных локальных факторов.

Табл. 1. Содержание (мг/кг) элементов в золе листьев тополя бальзамического на территории г. Благовещенска

Table 1. Concentrations (mg/kg) of elements in the ash of balsam poplar leaves from Blagoveshchensk

Элемент	$\bar{X}$	$X_{геом}$	X_{med}	X_{min}	X_{max}	S	A	ΔE	V, %
Sc	0.68	0.60	0.56	0.28	3.23	0.48	4.11	20.9	70
Cr	9.79	8.22	8.70	2.30	37.1	6.33	2.19	7.91	65
Fe	3136	2703	2821	150	12189	1878	3.05	13.3	60
Co	12.8	10.9	11.0	3.30	53.3	8.83	2.80	10.7	69
Zn	1919	1701	1560	359	4171	917	0.63	–0.30	48
As	1.64	0.75	0.81	0.20	7.34	1.88	1.31	0.99	115
Rb	79.1	65.6	66.5	18.2	263	53.6	1.74	3.27	68
Sr	1187	1075	1211	127	2696	466	0.43	1.64	39
Sb	0.53	0.47	0.54	0.08	1.43	0.27	1.18	2.05	51
Ba	357	310	344	64	875	181	0.96	1.48	51
Hf	0.37	0.22	0.33	0.0016	2.38	0.39	3.65	17.6	106
Hg	61.3	56.9	58.2	27.6	118	23.6	0.46	–0.58	39
Th	0.98	0.75	0.91	0.02	4.80	0.76	3.27	15.7	77
U	0.34	0.15	0.05	0.02	1.31	0.40	1.14	0.13	117

Обозначения: $\bar{X}$ – среднее значение, $X_{геом}$ – среднее геометрическое значение, X_{med} – медиана, X_{min} – минимальное значение, X_{max} – максимальное значение, S – стандартное отклонение, A – коэффициент асимметрии E – коэффициент эксцесса, ΔE – стандартная ошибка коэффициента эксцесса, V – коэффициент вариации

Среди изученных элементов в золе листьев тополя бальзамического самый низкий уровень значений установлен для Hf (0.0016–2.32 мг/кг), Th (0.02–4.8 мг/кг), U (0.02–1.32 мг/кг), Sb (0.08–1.43 мг/кг), As (0.2–7.34 мг/кг) и Sc (0.28–3.2 мг/кг), а их среднее содержание составляет 0.37, 0.98, 0.34, 0.53, 1.64 и 0.68 мг/кг для Hf, Th, U, Sb, As и Sc соответственно. Согласно табл. 1, рассматриваемые элементы имеют положительную асимметрию распределения и демонстрируют высокую изменчивость. Положительная асимметрия распределения случайной величины вправо свидетельствует о том, что содержание этих элементов в золе листьев тополя бальзамического повышено вследствие либо естественного обогащения, либо антропогенного фактора. Наименьший коэффициент вариации, равный 39 %, отмечен для Sr и Hg, и соответствует однородной выборке. Коэффициенты вариации для As, Hf, U более 100 % соответствуют крайне неоднородной выборке. Таким образом, отличающиеся статистические параметры, которые характеризуют асимметрию данных, свидетельствуют о различном поведении элементов в воздушной среде.

Для выявления взаимосвязи в распределении содержаний элементов в образцах листьев тополя бальзамического проведен корреляционный анализ. Матрица коэффициентов ранговой корреляции Спирмена представлена в табл. 2.

Табл. 2. Корреляционные связи химических элементов в листьях тополя бальзамического на территории г. Благовещенска (корреляция Спирмена, $R_{\text{критическое}} \geq 0.39$ при $p < 0.01$, $n = 41$, полужирным шрифтом выделены значимые R)

Table 2. Correlations between elements in balsam poplar leaves from Blagoveshchensk (Spearman correlation, $R_{\text{critical}} \geq 0.39$ at $p < 0.01$, $n = 41$, significant R values are marked in bold)

Элемент	Sc	Cr	Co	As	Sb	Hf	Th	U	Fe	Sr	Zn	Ba	Hg
Cr	**0.69**	1											
Co	0.30	0.27	1										
As	0.35	0.24	0.15	1									
Sb	**0.40**	0.38	0.06	0.39	1								
Hf	**0.63**	**0.41**	0.10	**0.46**	0.15	1							
Th	**0.83**	**0.56**	0.30	0.31	0.32	**0.53**	1						
U	0.23	0.39	0.04	0.17	0.11	0.20	0.17	1					
Fe	**0.87**	**0.72**	**0.43**	0.37	**0.41**	**0.45**	**0.73**	0.24	1				
Sr	0.22	0.23	**0.55**	0.26	0.10	0.31	0.28	0.21	0.28	1			
Zn	–0.13	**–0.35**	0.33	0.12	0.00	–0.06	0.02	–0.20	–0.04	**0.52**	1		
Ba	**0.42**	0.25	**0.46**	0.24	0.20	**0.41**	**0.44**	0.06	**0.42**	**0.71**	0.30	1	
Hg	**0.44**	**0.51**	0.23	0.20	0.18	0.21	**0.50**	**0.42**	**0.42**	0.21	–0.05	0.32	1
Rb	–0.12	–0.04	–0.16	–0.33	–0.10	–0.18	–0.06	–0.07	0.01	–0.31	–0.37	–0.11	–0.06

Наиболее сильные значимые положительные связи обнаружены в парах Sc-Cr, Sc-Fe, Sc-Th, Cr-Fe, Fe-Th и Sr-Ba. Согласно [16] эти элементы характеризуются как типичные почвенные, поэтому в качестве источника их поступления можно рассматривать почвенную пыль.

2.1. Определение биогеохимических фоновых и аномальных содержаний. Для проверки нормального распределения данных по содержанию исследуемых элементов построены квантиль–квантильные (Q-Q) графики (рис. 3). Данные элементного анализа были нанесены по оси *Y*, а значения, ожидаемые для нормального распределения, – по оси *X*. Образцы с нормальным распределением содержаний элементов должны группироваться вдоль диагонали.

Согласно виду полученных графиков (рис. 3) содержание элементов не подчиняется нормальному распределению, так как они не точно соответствуют прямой линии. Распределение микроэлементов во многих случаях подчиняется логарифмически-нормальному распределению. На рис. 4 представлены Q–Q графики для логарифмически преобразованных (по основанию 10) значений содержаний некоторых изученных элементов. Распределение логарифмически преобразованных значений более приближено к прямой линии. Кроме того, в этом случае были удалены выбросы (высокие и низкие значения), присутствующие на рис. 3, путем последовательных итераций до достижения приемлемого соответствия прямой линии. Следовательно, можно считать, что распределение преобразованных значений содержания элементов соответствует логнормальному распределению или, по крайней мере, приближается к нему.

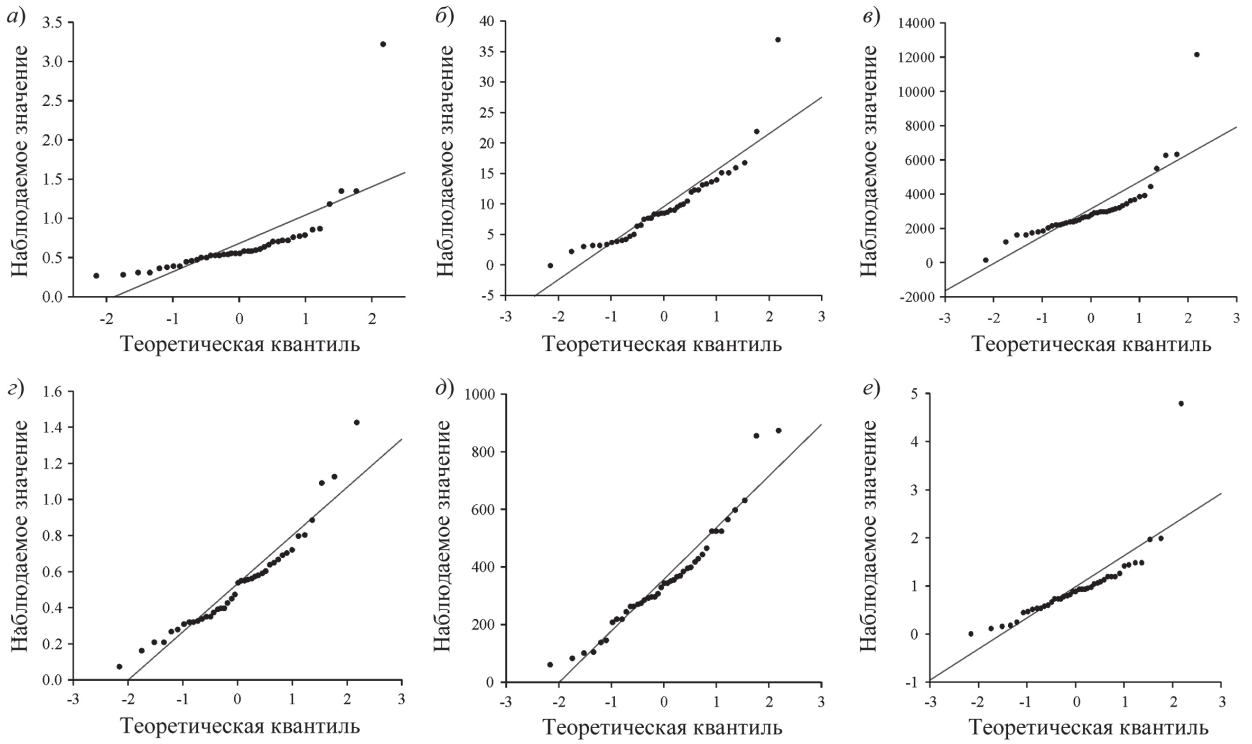


Рис. 3. Q-Q графики исходных данных по содержанию (мг/кг) химических элементов в золе листьев тополя бальзамического на территории г. Благовещенска: *а*) Sc, *б*) Cr, *в*) Fe, *г*) Sb, *д*) Ba, *е*) Th

Fig. 3. Q-Q plots of the initial data for the concentrations (mg/kg) of trace elements in the ash of balsam poplar leaves from Blagoveshchensk: *a*) Sc, *b*) Cr, *c*) Fe, *d*) Sb, *e*) Ba, and *f*) Th

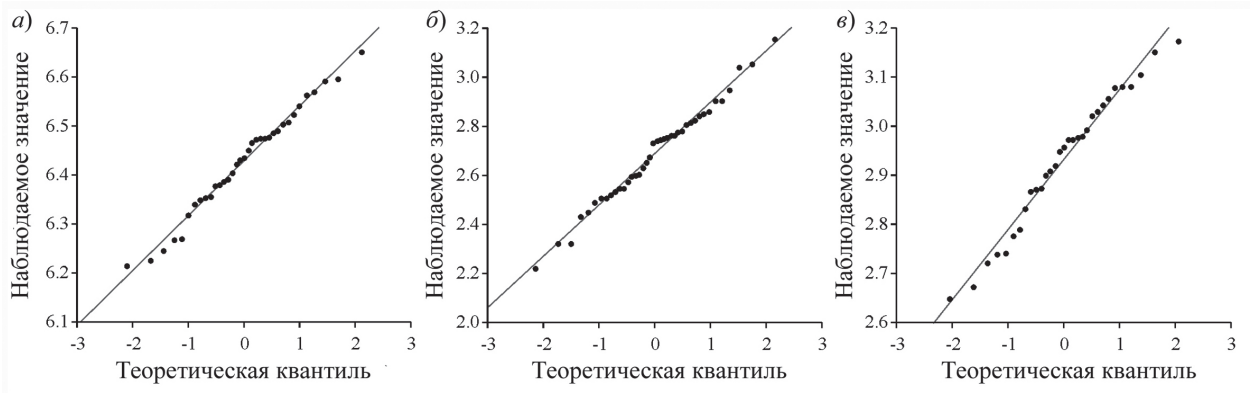


Рис. 4. Q–Q графики логарифмически преобразованных (по основанию 10) содержаний (мкг/кг) Fe (*а*), Sb (*б*) и Th (*в*)

Fig. 4. Q–Q plots of the log-transformed (base 10) concentrations (μg/kg) of Fe (*a*), Sb (*b*), and Th (*c*)

В табл. 3 приведены статистические данные логарифмически преобразованных значений содержания элементов без выбросов. Распределение считается достоверно нормальным, если абсолютная величина показателей асимметрии и эксцесса меньше их ошибок репрезентативности в три и более раз. На основании полученных соотношений можно заключить, что характер распределения логарифмически преобразованных содержаний элементов является нормальным.

Табл. 3. Статистические данные логарифмически преобразованных содержаний химических элементов (мкг/кг) в золе листьев тополя бальзамического

Table 3. Statistical data on the log-transformed concentrations (μg/kg) of elements in the ash of balsam poplar leaves

Элемент	$\bar{X}$	$X_{геом}$	X_{med}	X_{min}	X_{max}	S	A	ΔA	E	ΔE
Sc	2.75	2.75	2.75	2.49	2.93	0.11	–0.43	0.41	–0.09	0.80
Cr	3.85	3.84	3.92	3.36	4.15	0.22	–0.54	0.40	–0.87	0.79
Fe	6.43	6.43	6.44	6.21	6.65	0.11	–0.17	0.40	–0.49	0.78
Co	4.06	4.05	4.05	3.74	4.51	0.19	0.30	0.39	–0.29	0.77
Zn	6.22	6.22	6.19	5.83	6.50	0.18	–0.14	0.39	–0.92	0.76
As	2.73	2.69	2.30	2.30	3.62	0.50	0.46	0.40	–1.63	0.78
Rb	4.84	4.84	4.84	4.42	5.42	0.25	0.45	0.38	–0.27	0.74
Sr	6.07	6.06	6.10	5.75	6.43	0.15	–0.23	0.38	–0.27	0.74
Sb	2.69	2.68	2.74	2.23	3.16	0.21	–0.03	0.37	–0.14	0.73
Ba	5.55	5.55	5.55	5.32	5.80	0.13	0.17	0.41	–0.72	0.80
Hf	2.40	2.35	2.52	1.48	3.38	0.46	–0.89	0.37	0.63	0.73
Hg	4.71	4.71	4.73	4.44	4.92	0.15	–0.22	0.41	–1.03	0.81
Th	2.97	2.96	2.97	2.65	3.30	0.17	0.02	0.40	–0.42	0.78
U	2.79	2.78	2.76	2.54	3.05	0.14	0.41	0.60	–0.29	1.15

Обозначения: $\bar{X}$ – среднее значение, $X_{геом}$ – среднее геометрическое значение, X_{med} – медиана, X_{min} – минимальное значение, X_{max} – максимальное значение, S – стандартное отклонение, A – коэффициент асимметрии, ΔA – стандартная ошибка коэффициента асимметрии, E – коэффициент эксцесса, ΔE – стандартная ошибка коэффициента эксцесса

Так как распределение логарифмически преобразованных содержаний элементов удовлетворительно согласуется с логнормальным законом, то можно использовать оценки среднего геометрического значения и среднеквадратического отклонения логарифмов содержаний элементов для расчета параметров распределения при статистической обработке [17]. С учетом преобразования значений содержаний для расчета фоновых и аномальных значений использованы антилогарифмы. Диапазон фоновых содержаний элемента рассчитывали как $X_{геом}/S$ для нижней границы и $X_{геом}\times S$ для верхней границы [18, 19]. Кроме фоновых содержаний элементов, для определения нагрузки загрязнения на окружающую среду города необходимо определить диапазоны аномальных содержаний. Для этого применяются как графические, так и расчетные способы. Отрицательная аномалия, обусловленная выносом элементов, будет отмечаться в тех точках пробоотбора, в которых содержание элементов будет меньше нижней границы фона. Диапазон низкоконтрастной положительной аномалии рассчитан как интервал от $X_{геом}\times S$ до $X_{геом}\times S^2$, а среднеконтрастной аномалии – как интервал от $X_{геом}\times S^2$ до $X_{геом}\times S^3$. Высококонтрастная аномалия характерна для содержаний элементов, превышающих $X_{геом}\times S^3$ [18–20]. В табл. 4 приведены показатели геохимического фона и аномальные значения содержаний элементов в листьях тополя бальзамического, произрастающего на территории г. Благовещенска.

Табл. 4. Геохимические параметры содержаний некоторых элементов в золе листьев тополя бальзамического на территории г. Благовещенска

Table 4. Geochemical parameters of the concentrations of certain elements in the ash of balsam poplar leaves from Blagoveshchensk

Элемент	Фоновые содержания, мг/кг	Диапазон фоновых содержаний, мг/кг	Аномальные содержания, мг/кг			
			отрицательная	низко-контрастная	средне-контрастная	высоко-контрастная
Sc	0.56	0.44–0.73	< 0.44	0.73–0.94	0.94–1.21	> 1.21
Cr	7.24	4.26–12.3	< 4.26	12.3–20.9	20.9–35.6	> 35.6
Co	11.2	7.24–17.4	< 7.24	17.4–27.0	27.0–41.8	> 41.8
As	0.50	0.16–1.55	< 0.16	1.55–4.79	4.79–14.8	> 14.8
Sb	0.49	0.30–0.79	< 0.30	0.79–1.29	1.29–2.08	> 2.08
Hf	0.26	0.095–0.72	< 0.095	0.72–1.99	1.99–5.47	> 5.47
Th	0.93	0.63–1.38	< 0.63	1.38–2.04	2.04–3.03	> 3.03
U	0.62	0.45–0.85	< 0.45	0.85–1.17	1.17–1.62	> 1.62
Fe	2692	2086–3472	< 2086	3472–4479	4479–5778	> 5778
Sr	1148	814–1618	< 814	1618–2283	2283–3219	> 3219
Zn	1660	1099–2506	< 1099	2506–3784	3784–5714	> 5714
Ba	354	263–479	< 263	479–647	647–873	> 873
Hg	52.5	37.2–74.0	< 37.2	74.0–104	104–147	> 147
Rb	69.2	38.9–123	< 38.9	123–219	219–390	> 390

В табл. 5 представлены данные геохимической оценки территории г. Благовещенска (согласно точкам отбора) по содержанию химических элементов в золе вегетативной биомассы тополя бальзамического.

Таким образом, согласно данным, представленным в табл. 5, только в четырех точках (0-7, 5-4, 6-1 и 6-3) отбора листьев тополя бальзамического в городе выявлены высокие аномальные содержания некоторых элементов, что в целом не является опасным для проживания населения. Точка 0-7 расположена в устье р. Зеи вблизи затона. По-видимому, повышенная пылевая нагрузка от береговых песчаных отмелей и кос р. Зеи способствовали атмосферному загрязнению данного района. В районе точки 5-4 отмечается повышенная интенсивность дорожного движения. Точки 6-1 и 6-3 расположены в северо-западном промышленном районе города, который претерпевает интенсивное жилищное строительство и промышленное освоение, в результате чего пылевой фактор здесь является основным источником загрязнения атмосферы.

Табл. 5. Точки отбора листьев тополя бальзамического, характеризующиеся аномальными содержаниями химических элементов (— означает отсутствие аномальных содержаний)

Table 5. Sampling sites of balsam poplar leaves with the abnormal concentrations of the studied elements (— means the absence of abnormal concentrations)

№ точки отбора	Элементы с высококонтрастной аномалией содержания	Элементы со среднеконтрастной аномалией содержания	Элементы с низкоконтрастной аномалией содержания
1-6, 2-3, 2-6, 3-3, 3-5, 5-6, 6-4	—	—	—
0-6	—	—	Sc, Cr, Fe, Hg
0-7	Sc, Fe		Cr, Hf, As, Th, Ba, Hg, Rb
1-1	—	—	U
1-2	—	—	As, Th, Hg, Sr
1-3	—	As	Sc, Cr
1-4	—	—	As
1-5	—	U	As, Rb
1-7	—	—	Rb, Co, Zn
2-0	—	—	As, Co, Zn
2-1	—	—	Sc, As, Th, Fe, Hg, Zn
2-2	—	—	Zn
2-4	—	—	Rb
2-5	—	Rb	
3-1	—	—	U, Zn, As
3-2	—	—	Hg
3-4	—	U	Hg, Sc
3-6	—	Sb	As, Ba, Zn
4-0	—	—	As
4-1	—	Zn	As
4-2	—	As, Sr	Fe, Hg, Zn
4-3	—	—	Zn
4-4	—	Hg	Co
4-5	—	Sc	Cr, As, Fe, Ba, Co, Sr
4-6	—	—	Zn
5-1	—	—	Hg
5-2	—	—	Cr, Hg, Co
5-3	—	—	Sc, Fe, Cr, Hg
5-4	Sc, Ba	Cr, Fe,	Th, Co, U, Sr
5-5	—	Fe	Sc, Cr, Th
6-1	Sc, Cr, Th, Fe	As, Hf	Ba, Hg
6-2	—	Ba, Hg	Sc, Cr, As, Th
6-3	Co	Zn	Ba, Rb
6-5	—	—	As, Ba

Заключение

Настоящее исследование показывает, что биогеохимический мониторинг в сочетании с методами статистической обработки данных является эффективным инструментом для оценки сезонного состояния приземного атмосферного воздуха и определения источников поступления химических элементов.

Рассчитанные местные фоновые значения содержаний элементов составили 0.56, 7.24, 2692, 11.2, 1660, 0.50, 69.2, 1148, 0.49, 354, 0.26, 52.5, 0.93 и 0.62 мг/кг для Sc, Cr, Fe, Co, Zn, As, Rb, Sr, Sb, Ba, Hf, Hg, Th и U соответственно. Установленные диапазоны аномальных содержаний преимущественно литофильных и сидерофильных элементов в биогеохимических пробах свидетельствуют о том, что пылевой фактор является основным источником загрязнения воздушной среды на территории Благовещенска.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Conflicts of Interest. The authors declare no conflicts of interest.

Литература

1. *Царев А. П.* Сортоведение тополя. Воронеж: ВГУ, 1986. 152 с.
2. *Tőzsér D., Horváth R., Simon E., Magura T.* Heavy metal uptake by plant parts of *Populus* species: A meta-analysis // Environ. Sci. Pollut. Res. 2023. V. 30, No 26. P. 69416–69430. https://doi.org/10.1007/s11356-023-27244-2.
3. *Гончаров Г.А., Сокгоев Б.Р., Ляпина Е.Е., Фархутдинов И.М.* Эколого-геохимическая оценка состояния территории города Уфы по данным изучения листьев тополя (*Populus balsamifera* L.) // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2024. Т. 166, кн. 3. С. 476–494. https://doi.org/10.26907/2542-064X.2024.3.476-494.
4. *Дорохова Л.А., Юсупов Д.В., Рихванов Л.П.* Геохимические и минералогические индикаторы ветровой дефляции на урбанизированных территориях с использованием листьев тополя // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2020. Т. 331, № 11. С. 137–146. https://doi.org/10.18799/24131830/2020/11/2893.
5. *Yusupov D.V., Baranovskaya N.V., Robertus Y.V., Radomskaya V.I., Pavlova L.M., Sudyko A.F., Rikhvanov L.P.* Rare earth elements in poplar leaves as indicators of geological environment and technogenesis // Environ. Sci. Pollut. Res. 2020. V. 27, No 21. P. 27111–27123. https://doi.org/10.1007/s11356-020-09090-8.
6. *Павлова Л.М., Радомская В.И., Юсупов Д.В.* Высокотоксичные элементы в снежном покрове на территории г. Благовещенска // Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология, геокриология. 2015, № 1. С. 27–35.
7. *Радомская В.И., Бородина Н.А.* Оценка антропогенного загрязнения почвы урбанизированной территории на примере города Благовещенска // Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология, геокриология. 2019, № 6. С. 79–93. https://doi.org/10.31857/S0869-78092019679-93.
8. *Saarela K.-E., Lill J.-O., Hernberg F.J., Harju L., Lindroos A., Heselius S.-J.* Preconcentration of trace elements in biological materials by dry ashing for TTPIXE analysis. A study of matrix effects // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. 1995. V. 103, No 4. P. 466–472. https://doi.org/10.1016/0168-583X(95)00643-5.
9. *Weiss D., Shotyk W., Cheburkin A.K., Gloor M.* Determination of Pb in ashed peat and plants using an Energy-dispersive Miniprobe Multielement Analyser (EMMA) // Analyst. 1998. V. 123, No 10. P. 2097–2102. https://doi.org/10.1039/A805741I.
10. *Harju L., Lill J.-O., Saarela K.-E., Heselius S.-J., Hernberg F.J., Lindroos A.* Analysis of trace elements in trunk wood by thick-target PIXE using dry ashing for preconcentration // Fresenius' J. Anal. Chem. 1997. V. 358, No 4. P. 523–528. https://doi.org/10.1007/s002160050459.

11. *Tsonev T., Lidon F.J.C.* Zinc in plants – an overview // Emirates J. Food Agric. 2012. V. 24, No 4. P. 322–333.
12. *Алексеенко В.А.* Экологическая геохимия. М.: Логос, 2000. 627 с.
13. *Liu Y., Yang Z., Zhu M., Yin J.* Role of plant leaves in removing airborne dust and associated metals on Beijing roadsides // Aerosol Air Qual. Res. 2017. V. 17, No 10. P. 2566–2584. https://doi.org/10.4209/aaqr.2016.11.0474.
14. *Kousehlar M., Widom E.* Sources of metals in atmospheric particulate matter in Tehran, Iran: Tree bark biomonitoring // Appl. Geochem. 2019. V. 104. P. 71–82. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.03.018.
15. *Negral L., Suárez-Peña B., Zapico E., Fernández-Nava Y., Megido L., Moreno J., Marañón E., Castrillón L.* Anthropogenic and meteorological influences on PM_{10} metal/semimetal concentrations: Implications for human health // Chemosphere. 2020. V. 243. Art. 125347. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125347.
16. *Tume P., Bech J., Tume L., Bech J., Reverter F., Longan L., Cendoya P.* Concentrations and distributions of Ba, Cr, Sr, V, Al, and Fe in Torrelles soil profiles (Catalonia, Spain) // J. Geochem. Explor. 2008. V. 96, Nos 2–3. P. 94–105. https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2007.03.003.
17. *Беус А.А., Григорян С.В., Ойзерман М.Т., Чолакян П.Г., Стояновский А.А.* Руководство по предварительной математической обработке геохимической информации при поисковых работах. М.: Недра, 1976. 87 с.
18. *Miesch A.T.* Methods of computation for estimating geochemical abundance. Geol. Surv. Prof. Pap. 574-B. Ser.: Statistical Studies in Field Geochemistry. Washington, DC: U. S. Gov. Print. Office, 1967. B15 p. https://doi.org/10.3133/pp574B.
19. *Papastergios G., Fernandez-Turiel J.-L., Filippidis A., Gimeno D.* Determination of geochemical background for environmental studies of soils via the use of HNO_3 extraction and Q–Q plots // Environ. Earth Sci. 2011. V. 64, No 3. P. 743–751. https://doi.org/10.1007/s12665-010-0894-7.
20. Инструкция по площадным геохимическим работам. СПб.: АО «Полиметалл УК», «Лема», 2023. 167 с.

References

1. Tsarev A.P. *Sortovedenie topolya* [Poplar Variety Research]. Voronezh, VGU, 1986. 152 p. (In Russian)
2. Tőzsér D., Horváth R., Simon E., Magura T. Heavy metal uptake by plant parts of *Populus* species: A meta-analysis. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2023, vol. 30, no. 26, pp. 69416–69430. https://doi.org/10.1007/s11356-023-27244-2.
3. Goncharov G.A., Soktoev B.R., Lyapina E.E., Farhutdinov I.M. Ecological and geochemical assessment of the urban environment in the Ufa city based on the study of poplar leaves (*Populus balsamifera* L.). *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta Seriya Estestvennye Nauki*, 2024, vol. 166, no. 3, pp. 476-494. https://doi.org/10.26907/2542-064X.2024.3.476-494. (In Russian)
4. Dorokhova L.A., Yusupov D.V., Rikhvanov L.P. Geochemical and mineral indicators of deflation in urban areas using poplar leaves. *Izv. Tomsk. Politekh. Univ. Inzh. Resur.*, 2020, vol. 331, no. 11, pp. 137–146. https://doi.org/10.18799/24131830/2020/11/2893. (In Russian)
5. Yusupov D.V., Baranovskaya N.V., Robertus Y.V., Radomskaya V.I., Pavlova L.M., Sudyko A.F., Rikhvanov L.P. Rare earth elements in poplar leaves as indicators of geological environment and technogenesis. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2020, vol. 27, no. 21, pp. 27111–27123. https://doi.org/10.1007/s11356-020-09090-8.
6. Pavlova L.M., Radomskaya V.I., Yusupov D.V. High toxic elements in snow cover in the Blagoveshchensk territory. *Geoekol. Inzh. Geol., Gidrogeol., Geokriol.*, 2015, no. 1, pp. 27–35. (In Russian)
7. Radomskaya V.I., Borodina N.A. Assessment of anthropogenic contamination in an urban territory by the example of Blagoveshchensk city. *Geoekol. Inzh. Geol., Gidrogeol., Geokriol.*, 2019, no. 6, pp. 79–93. https://doi.org/10.31857/S0869-78092019679-93. (In Russian)

8. Saarela K.-E., Lill J.-O., Hernberg F.J., Harju L., Lindroos A., Heselius S.-J. Preconcentration of trace elements in biological materials by dry ashing for TTPIXE analysis. A study of matrix effects. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 1995, vol. 103, no. 4, pp. 466–472. https://doi.org/10.1016/0168-583X(95)00643-5.
9. Weiss D., Shotyk W., Cheburkin A.K., Gloor M. Determination of Pb in ashed peat and plants using an Energy-dispersive Miniprobe Multielement Analyser (EMMA). *Analyst*, 1998, vol. 123, no. 10, pp. 2097–2102. https://doi.org/10.1039/A805741I.
10. Harju L., Lill J.-O., Saarela K.-E., Heselius S.-J., Hernberg F.J., Lindroos A. Analysis of trace elements in trunk wood by thick-target PIXE using dry ashing for preconcentration. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 1997, vol. 358, no. 4, pp. 523–528. https://doi.org/10.1007/s002160050459.
11. Tsonev T., Lidon F.J.C. Zinc in plants – an overview. *Emirates J. Food Agric.*, 2012, vol. 24, no. 4, pp. 322–333.
12. Alekseenko V.A. *Ekologicheskaya geokhimiya* [Environmental Geochemistry]. Moscow, Logos, 2000. 627 p. (In Russian)
13. Liu Y., Yang Z., Zhu M., Yin J. Role of plant leaves in removing airborne dust and associated metals on Beijing roadsides. *Aerosol Air Qual. Res.*, 2017, vol. 17, no. 10, pp. 2566–2584. https://doi.org/10.4209/aaqr.2016.11.0474.
14. Kousehlar M., Widom E. Sources of metals in atmospheric particulate matter in Tehran, Iran: Tree bark biomonitoring. *Appl. Geochem.*, 2019, vol 104, pp. 71–82. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.03.018.
15. Negral L., Suárez-Peña B., Zapico E., Fernández-Nava Y., Megido L., Moreno J., Marañón E., Castrillón L. Anthropogenic and meteorological influences on PM_{10} metal/semimetal concentrations: Implications for human health. *Chemosphere*, 2020, vol. 243, art. 125347. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125347.
16. Tume P., Bech J., Tume L., Bech J., Reverter F., Longan L., Cendoya P. Concentrations and distributions of Ba, Cr, Sr, V, Al, and Fe in Torrelles soil profiles (Catalonia, Spain). *J. Geochem. Explor.*, 2008, vol. 96, nos. 2–3, pp. 94–105. https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2007.03.003.
17. Beus A.A., Grigoryan S.V., Oizerman M.T., Cholakyan P.G., Stoyanovskii A.A. *Rukovodstvo po predvaritel'noi matematicheskoi obrabotke geokhimicheskoi informatsii pri poiskovykh rabotakh* [Guidelines for Preliminary Mathematical Processing of Geochemical Data during Exploration]. Moscow, Nedra, 1976. 87 p. (In Russian)
18. Miesch A.T. Methods of computation for estimating geochemical abundance. Geol. Surv. Prof. Pap. 574-B. Ser.: Statistical Studies in Field Geochemistry. Washington, DC, U. S. Gov. Print. Office, 1967. B15 p. https://doi.org/10.3133/pp574B.
19. Papastergios G., Fernandez-Turiel J.-L., Filippidis A., Gimeno D. Determination of geochemical background for environmental studies of soils via the use of HNO_3 extraction and Q–Q plots. *Environ. Earth Sci.*, 2011, vol. 64, no. 3, pp. 743–751. https://doi.org/10.1007/s12665-010-0894-7.
20. *Instruktsiya po ploshchadnym geokhimicheskim rabotam* [Guidelines for Areal Geochemical Studies]. St. Petersburg, AO "Polimetall UK", "Lema", 2023. 167 p. (In Russian)

Информация об авторах

Валентина Ивановна Радомская, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории биогеохимии, Институт геологии и природопользования ДВО РАН

E-mail: *radomskaya@ascnet.ru*

ORCID: https://orcid.org/0000-0002-3023-7565

Дмитрий Валерьевич Юсупов, доктор геолого-минералогических наук, профессор, и.о. заведующего кафедрой геологии и природопользования, Амурский государственный университет

E-mail: *yusupovd@mail.ru*

ORCID: https://orcid.org/0000-0002-6837-3538

Людмила Михайловна Павлова, кандидат биологических наук, доцент, ведущий научный сотрудник – руководитель лаборатории биогеохимии, Институт геологии и природопользования ДВО РАН

E-mail: *pav@ascnet.ru*

ORCID: https://orcid.org/0000-0002-3734-1445

Author Information

Valentina I. Radomskaya, Cand. Sci. (Chemistry), Leading Researcher, Laboratory of Biogeochemistry, Institute of Geology and Nature Management, Far East Branch, Russian Academy of Sciences

E-mail: *radomskaya@ascnet.ru*

ORCID: https://orcid.org/0000-0002-3023-7565

Dmitry V. Yusupov, Dr. Sci. (Geology and Mineralogy), Acting Head of Department of Geology and Nature Management, Amur State University

E-mail: *yusupovd@mail.ru*

ORCID: https://orcid.org/0000-0002-6837-3538

Lyudmila M. Pavlova, Cand. Sci. (Biology), Leading Researcher, Head of Laboratory of Biogeochemistry, Institute of Geology and Nature Management, Far East Branch, Russian Academy of Sciences

E-mail: *pav@ascnet.ru*

ORCID: https://orcid.org/0000-0002-3734-1445

Поступила в редакцию 23.05.2024 Received May 23, 2024

Принята к публикации 16.07.2024 Accepted July 16, 2024

Оригинальная статья

УДК 535.375.54+535.372+536.331+549.211+548.4
https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.1.116-129

Лазерно-стимулированная трансформация H3-дефектов в природных алмазах

С.И. Исаенко ✉

Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия

✉*s.i.isaenko@gmail.com*

Аннотация

Спектроскопия комбинационного рассеяния света является современным и эффективным методом исследования, который применяется в том числе и для изучения алмазов. Однако лазерные источники возбуждения могут оказывать критическое температурное воздействие на исследуемое вещество. Для выяснения специфики влияния лазерного излучения на примесные дополнительные азотные дефекты алмаза исследованы спектры люминесценции, зарегистрированные при контролируемой мощности лазера, с поверхности природных алмазов с зелеными пятнами. На примере H3-дефектов определена величина интенсивности лазера, при превышении которой может наблюдаться отжиг и трансформация дефектов в природном алмазе. Полученные параметры важны для получения корректных значений частот встречаемости азотных дефектов, выявляемых в природных алмазах по спектрам люминесценции. Данные по встречаемости азотных дефектов в алмазе являются одним из его типоморфных признаков и несут важную генетическую информацию.

Ключевые слова: спектроскопия комбинационного рассеяния света, люминесценция, лазерно-стимулированная трансформация, природный алмаз, примесные азотные дефекты, H3-дефект, дефект «490 нм».

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке темы НИР № 122040600009-2.

Автор выражает благодарность Л.И. Лукьяновой за предоставленные для исследований образцы алмазов.

Для цитирования: *Исаенко С.И.* Лазерно-стимулированная трансформация H3-дефектов в природных алмазах // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2025. Т. 167, кн. 1. С. 116–129. https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.1.116-129.

Original article

https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.1.116-129

Laser-induced transformation of H3 defects in natural diamonds

S.I. Isaenko ✉

Institute of Geology, FRC Komi Science Center, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Syktyvkar, Russia

✉*s.i.isaenko@gmail.com*

Abstract

Raman spectroscopy is a modern spectroscopic technique well-suited for diamond research. However, heating by high-power lasers can induce thermal damage to solid materials. To examine the effects of laser radiation on nitrogen defects in diamond crystals, luminescence spectra recorded during controlled laser heating at the surface of natural diamonds with green stains were analyzed. By focusing on H3 defects, the laser intensity threshold at which defect annealing or transformation occurs was identified. The findings from this study offer practical guidance on determining the frequencies of nitrogen defects in natural diamonds using luminescence spectroscopy. Such frequencies are a key typomorphic feature of diamonds and reflect important aspects of their genetic history.

Keywords: Raman spectroscopy, luminescence, laser-induced transformation, natural diamond, nitrogen defects, H3 defect, 490 nm defect

Acknowledgments. This study was supported by research project no. 122040600009-2.
The diamond samples were provided by L.I. Lukyanova.

For citation: Isaenko S.I. Laser-induced transformation of H3 defects in natural diamonds. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2025, vol. 167, no. 1, pp. 116–129. https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.1.116-129. (In Russian)

Введение

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КР) успешно применяется для экспрессной диагностики широкого круга минералов и позволяет проводить фазовый анализ *in situ*, который особенно востребован при изучении музейных экспонатов и ценных образцов. Высокая чувствительность метода позволяет фиксировать едва уловимые изменения структуры изучаемых веществ, выражающиеся в сдвиге линий в КР-спектрах и изменении их интенсивности и/или полуширины. Применяемое для возбуждения комбинационного рассеяния света лазерное излучение в ходе взаимодействия с анализируемой областью образца может приводить к ряду нежелательных последствий, таких как нагрев образца, фиксируемый в сдвиге линий в КР-спектрах, а также к частичному трансформированию, а иногда и локальному выгоранию вещества, находящегося в зоне анализа. Так, в работе [1] рассмотрено влияние лазерного излучения на углеродные фазы при регистрации КР-спектров и установлены минимальные размеры образцов, при которых влияние

нагрева становится критичным. Кроме того, показана возможность использования контролируемого нагрева для получения дополнительных характеристик углеродных фаз [1].

Спектры комбинационного рассеяния света могут быть осложнены интенсивными полосами люминесценции. Перекрывание КР-линий с полосами люминесценции затрудняет, а в отдельных случаях делает невозможной идентификацию вещества по КР-спектру. В современных КР-спектрометрах реализованы технические решения, которые значительно ослабляют паразитный сигнал люминесценции. С другой стороны, при изучении природного алмаза люминесценция может дать важную генетическую информацию, закодированную в дополнительных азотных дефектах.

Ниже рассмотрены наиболее часто встречающиеся дополнительные азотные дефекты в изученных алмазах, в частности, примесно-вакансионные (N–V) центры, представленные вакансиями межузельных атомов углерода и атомами азота в качестве примесных атомов.

Понятие «дефект» в оптической спектроскопии означает нарушения его кристаллической структуры, а не ростовые включения, трещины или сколы [2]. Далее будут приведены краткие характеристики дополнительных азотных дефектов: «490 нм», H4-, «613 нм», GR1 и H3-дефектов. Дополнительными они называются по причине того, что встречаются в алмазах только в сочетаниях с основными азотными дефектами – C-, A- и B1-центрами.

Дефект «490 нм». Согласно данным работы [3] линия 490.7 нм в спектре люминесценции относится к азотно-вакансионному комплексу. Такие дефекты чаще всего встречаются в молочных алмазах IaB и обычно связаны с пластической деформацией. Структура дефекта «490.7 нм» имеет вид N–V (замещенный атом азота плюс вакансия) [3]. Как известно [4], этот дефект вызывает сильно поляризованное свечение в областях границ роста и линий скольжения. Показано, что после отжига при температуре 1800 °C наблюдается уменьшение интенсивности бесфононных линий дефектов «490 нм» и увеличение интенсивности линий H3-дефектов в спектрах люминесценции, полученных при температуре 116 K [5]. Кроме того, в режиме наноабляции из дефекта «490 нм» в поверхностном слое алмаза могут формироваться NV-центры: нейтральные (центр 575 нм) и отрицательно заряженные (центр 638 нм) [6].

H4-дефект. Положение бесфононной линии составляет 495.8 нм. H4-дефект образуется при захвате вакансии B1-дефектом. Он находится в нейтральном зарядовом состоянии и состоит из четырех атома азота и двух вакансий углерода – 4N+2V [7].

Дефект «613 нм». Согласно данным работы [8] линия 613 нм в спектрах люминесценции наблюдается в необработанных, пластически деформированных коричневых и розовых алмазах, а также в зернах поликристаллических образцов (от бесцветных до окрашенных в различные оттенки серого и желтого). Дефект «613 нм» состоит предположительно из атомов азота и вакансии углерода, стабилен при высоких температурах и может быть полностью отожжен только при 2000 °C и 6.5 ГПа [8].

Дефект «637 нм». Согласно данным, представленным в работе [7], этот дефект имеет структуру $(N–V)^-$ в отрицательном зарядовом состоянии и образуется при облучении алмазов потоком электронов или нейтронов с последующим отжигом.

Дефект «741 нм» (дефект GR1 или центр красного свечения) обусловливает как приповерхностную, так и объемную зеленую окраску алмазов, возникшую вследствие облучения [10]. Общепринятая модель – изолированная нейтральная вакансия (V^0). Он стабилен до температуры 800 °C.

H3-дефект. В спектре люминесценции H3-дефект представлен в виде серии полос с бесфононной линией 503.2 нм. Он возникает при захвате A-центрами двух вакансий углерода с образованием VN_2V-центра [4]. Согласно данным В. Винса, моделью H3-дефекта является A-дефект, захвативший вакансию в нейтральном зарядовом состоянии с образованием структуры N-V-N [7]. В работе [9] сообщается о росте H3-дефектов, производных от дефектов «741 нм», в облученном в атомном реакторе алмазе типа IIa, отожженном при температуре выше 400 °C. H3- и H4-дефекты могут образовываться в результате пластической деформации [11–13]. В работе [14] на основе данных по отжигу алмазов при температуре 1800 °C и давлении 7.2 ГПа сделан вывод о том, что после отжига H4-дефекты (4N-2V) распадаются до H3-дефектов (2N-V).

Исследования, касающиеся примесно-вакансионных центров в алмазе, актуальны и направлены на изучение структуры и трансформации дефектов, облучение алмазов и отжиг дефектов. Область применения алмаза как ювелирного, а затем и сверхтвердого материала для бурильных установок значительно расширилась, в частности, является перспективным использование алмаза в электронике высоких технологий. Так, после тщательного изучения свойств NV-центров в алмазе, он стал рассматриваться в качестве платформы для построения квантово-оптических микросхем оптического диапазона [6].

В рамках решения сложной экспериментальной задачи по твердотельному лазерному охлаждению полупроводников показано, что алмазы с H3-дефектами излучают эффективную антистоксову фотолюминесценцию и демонстрируют существенно меньший фототермический эффект по сравнению с кристаллами, легированными азотом (NV-центры) [15]. Кроме того, встречаемость азотных дефектов в алмазах, выявляемых с помощью люминесценции, является важным типоморфным признаком. Алмазы различного генезиса – кимберлитовые или импактные – будут обладать разным набором азотных дефектов [16].

На основе изучения россыпных и кимберлитовых алмазов по данным фотолюминесценции при 80 K установлена типоморфная значимость H4- и S1-систем: H4-дефекты характерны только для россыпных, а S1-дефекты – только для кимберлитовых алмазов [17].

Таким образом, дополнительные азотные дефекты являются важными типоморфными индикаторами. Температурные воздействия могут трансформировать примесно-вакансионные центры в алмазах, что ведет к искажению картины встречаемости дополнительных азотных дефектов и, как следствие, к некорректным выводам о генезисе алмаза. Поэтому важной задачей является оценка параметров, при которых могут происходить лазерно-стимулированные трансформации дефектов, чтобы в дальнейшем учитывать температурное воздействие лазерного излучения и стараться его минимизировать в процессе регистрации КР-спектров алмаза.

С целью выяснения особенностей влияния нагрева на отжиг и трансформацию дефектов непосредственно в процессе исследования кристаллов алмаза методом КР-спектроскопии и установления значений интенсивности, при которых происходит трансформация дефектов, проведены экспериментальные исследования с регулируемой интенсивностью (плотностью мощности) лазерного излучения. В качестве модельного объекта высокотемпературного отжига выбраны H3-дефекты.

1. Экспериментальная часть

В работе исследованы кристаллы алмазов из уральских россыпей с зелеными пятнами на поверхности с помощью оптического микроскопа Olympus BX41 (Olympus Corp., Япония) и конфокального КР-микроспектрометра LabRam HR800 (Horiba Jobin Yvon, Франция) на базе ЦКП «Геонаука» (Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар). Спектры, содержащие КР-линии алмаза и полосы люминесценции, регистрировали в следующих условиях: диапазон волновых чисел – 100–10000 $см^{-1}$, что при заданных параметрах соответствует диапазону люминесценции 490–950 нм, решетка спектрометра – 600 шт/мм, конфокальное отверстие – 300 мкм, щель – 100 мкм, объективы 10×, 50×, время экспозиции – 0.1–1 с, количество циклов накопления сигнала – 10. Измерения проводили при комнатной температуре 295 К. В работе использовали аргоновый лазер 488 нм с максимальной выходной мощностью 100 мВт. Регулировку мощности лазерного излучения осуществляли фильтрами оптической плотности *D*1–*D*4, которые позволяют уменьшать мощность лазера в 10, 100, 1000, 10000 раз. В ходе эксперимента следили за изменением интегральной интенсивности и положением полос люминесценции дефектов H3- и «490 нм» при варьировании интенсивности возбуждающего излучения.

2. Результаты исследований

На рис. 1, *а* показано изображение кристалла алмаза в отраженном свете. На поверхности алмаза отчетливо наблюдается множество зеленых пятен (рис. 1, *б*), которые, как правило, связывают с радиационным облучением алмаза в россыпи [18–20].

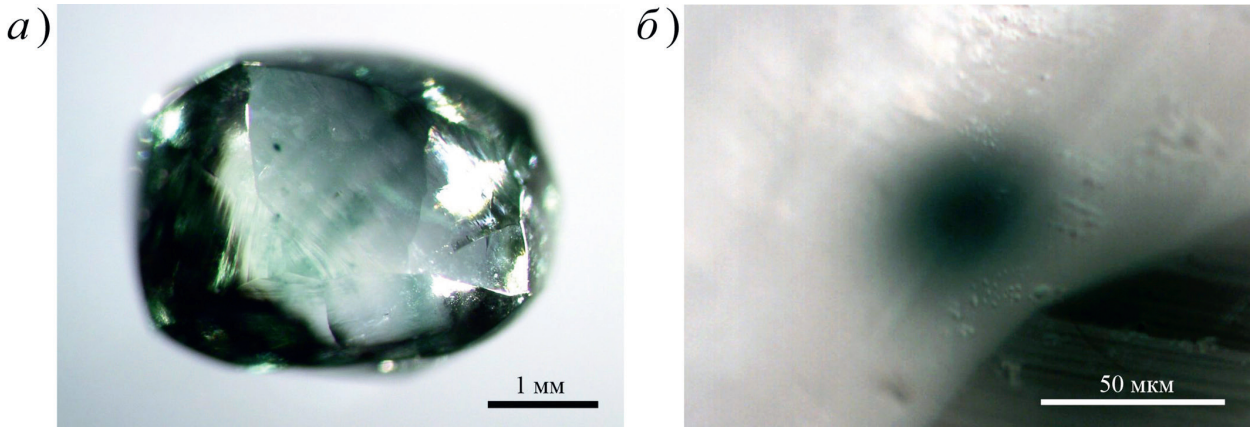


Рис. 1. Изображение алмаза в отраженном свете: *а* – общий вид; *б* – изображение фрагмента поверхности алмаза с зеленым пятном диаметром около 40 мкм

Fig. 1. Diamond in reflected light: *a* – general view; *b* – close up of the diamond surface with a green stain of about 40 μm in diameter

На рис. 2 представлены характерные спектры люминесценции уральских алмазов. В них присутствуют полосы при 493, 496, 504 и 742 нм. Кроме того, в ряде случаев в спектре люминесценции отчетливо выделяется полоса при 613 нм (рис. 2, спектр *1*). Узкая полоса при 522 нм, присутствующая на всех спектрах, соответствует линии комбинационного рассеяния света алмаза – 1332 $см^{-1}$ (T_{2g}-мода).

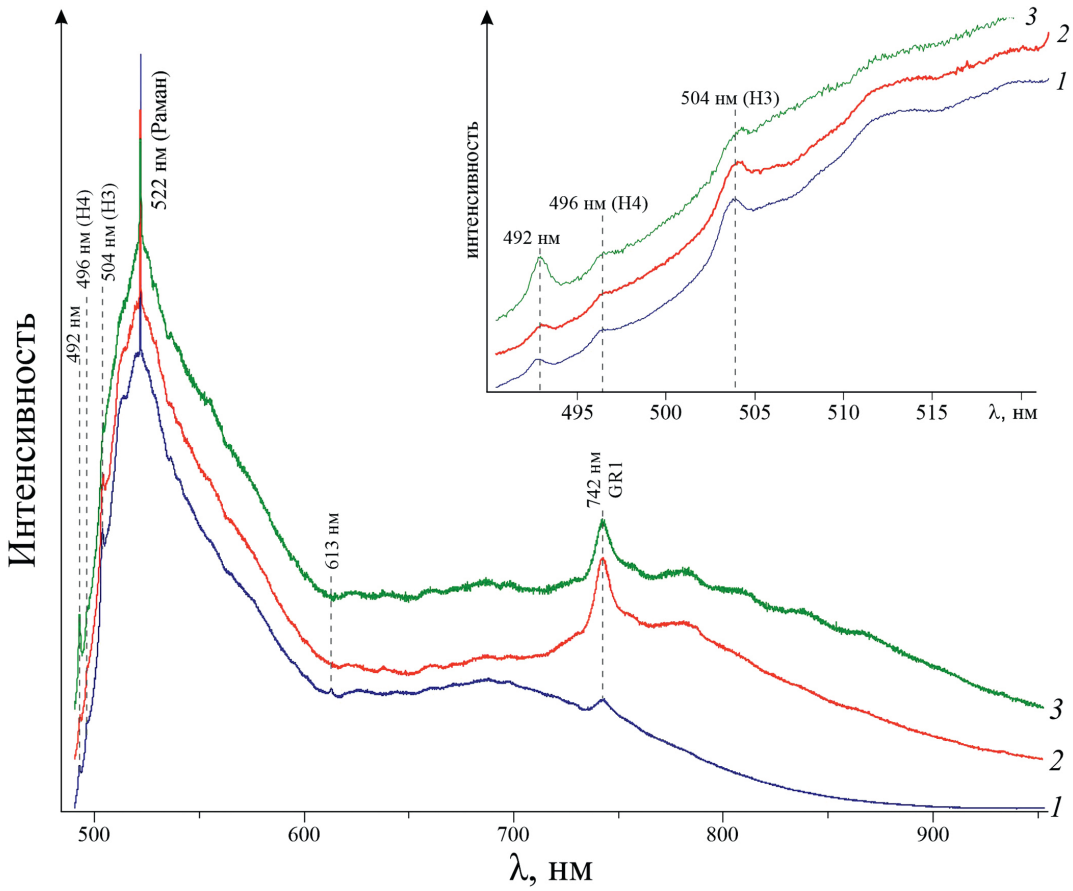


Рис. 2. Спектры люминесценции уральских алмазов при комнатной температуре (295 K) с одновременной встречаемостью дефектов «490 нм» (493 нм), H4 (496 нм), H3 (504 нм) и GR1 (742 нм) для образцов № 16620-72 (спектр *1*), № 16672-72 (спектр *2*) и № 78-76 (спектр *3*). На вкладке приведена увеличенная область спектра в диапазоне 490–520 нм

Fig. 2. Luminescence spectra of Ural diamonds at room temperature (295 K) with simultaneous occurrence of defects such as "490 nm" (493 nm), H4 (496 nm), H3 (504 nm), and GR1 (742 nm) in samples no. 16620-72 (spectrum *1*), no. 16672-72 (spectrum *2*), and no. 78-76 (spectrum *3*). The inset shows an enlarged view of the spectrum in the 490–520 nm range

Анализ спектров люминесценции поверхности алмазов с зелеными пятнами показал, что иногда при увеличении мощности возбуждающего излучения лазера наблюдается постепенное уменьшение интенсивности полосы при 504 нм и одновременное увеличение интенсивности полосы при 493 нм. Как известно [1], при воздействии лазерного излучения на углеродные материалы в условиях КР-спектроскопии происходит нагрев образца, поэтому необходимо учитывать термостимулированные эффекты во время проведения эксперимента. На первый взгляд, изменение температуры оказывает значительное влияние на интегральные интенсивности полос в спектрах люминесценции. Для выяснения условий, при которых наблюдается это явление, проведена серия экспериментов с различным энергетическим воздействием на зеленые пятна в алмазах. Варьирование мощности возбуждающего излучения лазера с помощью фильтров оптической плотности D с последующей фокусировкой луча лазера посредством объективов микроскопа 10× и 50× в пятна диаметром 10 и 2 мкм соответственно позволило установить значение интенсивности лазерного излучения, при которой наблюдается трансформация дефектов. Расчет интенсивности лазерного излучения проводили по формуле $q = P/S$, где P – мощность лазера, Вт; S – площадь пятна, см^2.

2.1. Интенсивность лазерного излучения 0.001–0.1 МВт/см². В первой серии экспериментов на поверхность алмаза воздействовали лазерным пучком, сфокусированным объективом 10×. Размер лазерного пятна в этих условиях составляет около 10 мкм. На рис. 3, *а* приведены спектры люминесценции в диапазоне длин волн 490–520 нм, полученные при воздействии лазерного излучения на поверхность алмаза в ходе эксперимента общей продолжительностью 21 мин.

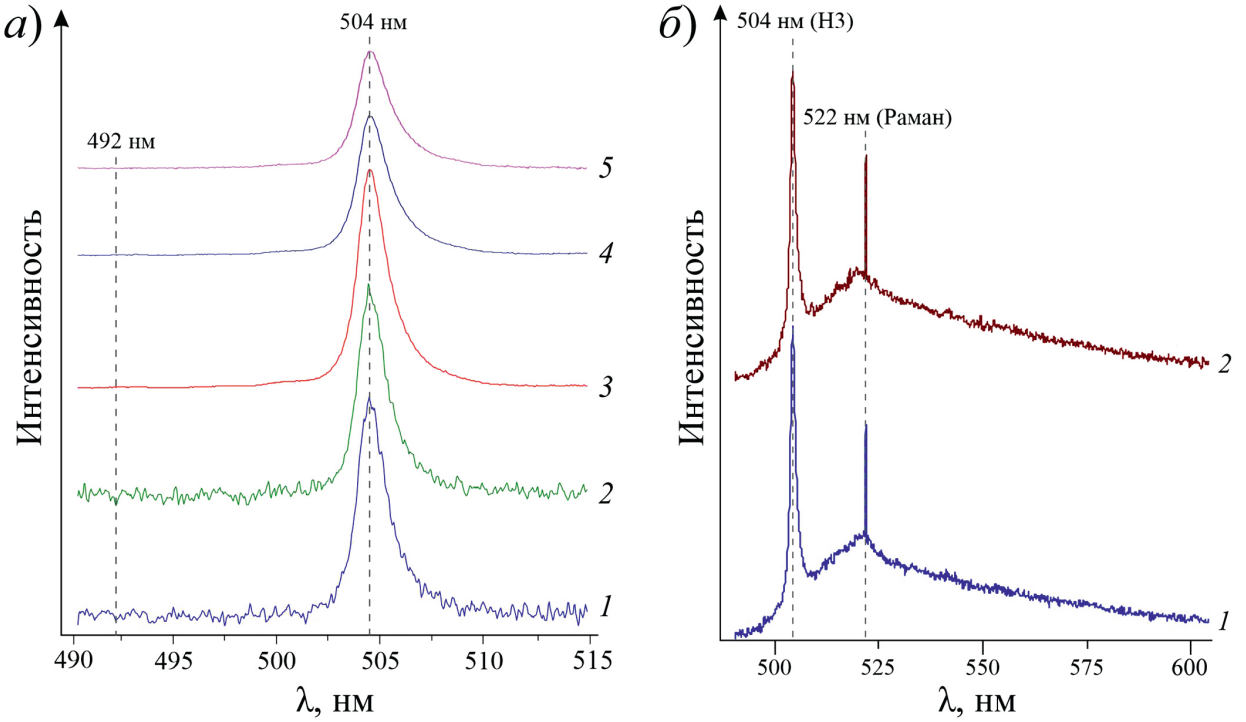


Рис. 3. Спектры люминесценции алмаза, зарегистрированные при температуре 295 К и интенсивности лазерного излучения 0.001 МВт/см² (спектры *1* и *2*) и 0.1 МВт/см² (спектры *3*–*5*), объектив 10× (*а*) и 0.00025 МВт/см² (спектр *1*) и 0.025 МВт/см² (спектр *2*), объектив 50× (*б*)

Fig. 3. Luminescence spectra of diamond recorded at 295 K and laser intensity of 0.001 MW/cm² (spectra *1* and *2*) and 0.1 MW/cm² (spectra *3*–*5*), 10× lens (*a*), as well as 0.00025 MW/cm² (spectrum *1*) and 0.025 MW/cm² (spectrum *2*), 50× lens (*b*)

При интенсивности лазерного излучения 0.001 МВт/см² в спектрах люминесценции не наблюдаются какие-либо изменения, поэтому интенсивность была увеличена до 0.1 МВт/см². Спектры были нормированы на интенсивную линию КР алмаза 1332 см$^{-1}$ и аппроксимированы функцией псевдо-Фойгта (свертка функций Гаусса и Лоренца) в стандартной программе обработки спектров LabSpec 5.36. Полученные параметры полос приведены в табл. 1. Из спектров, изображенных на рис. 3, *а* видно, что в течение эксперимента при увеличении интенсивности лазерного излучения происходит незначительное снижение интенсивности полосы при 504 нм, но не наблюдается рост интенсивности полосы при 493 нм. Отношение площадей полос при 504 нм и 522 нм в ходе эксперимента изменяется в 1.7 раза. Таким образом, при интенсивности лазерного излучения 0.1 МВт/см² наблюдается отжиг дефектов с максимумом при 504 нм без их трансформации в дефекты с максимумами при 493 нм.

Табл. 1. Характеристики полос при 504 и 522 нм в спектрах люминесценции алмаза в зависимости от интенсивности лазерного излучения, объектив 10×

Table 1. Characteristics of the bands at 504 and 522 nm in the luminescence spectra of diamond, depending on laser intensity, 10× lens

№ спектра	Интенсивность лазерного излучения, МВт/см^2	Время воздействия лазерного излучения на образец, мин	Положение полосы 504 нм	Полная ширина полосы 504 нм на половине ее максимума	Соотношение интегральных интенсивностей полос при 504 и 522 нм
1	0.001	1	504.5	1.32	1.20
2	0.001	3	504.4	1.25	1.06
3	0.1	14	504.5	1.34	1.21
4	0.1	17	504.5	1.40	0.80
5	0.1	21	504.5	1.49	0.70

2.2. Интенсивность лазерного излучения 0.00025–0.025 МВт/см^2. Рассмотрены изменения в спектрах люминесценции образца при мощности лазера, максимально ослабленной фильтрами оптической плотности, с использованием объектива 50× (рис. 3, *б*). В спектрах люминесценции отсутствуют изменения интенсивности полосы при 504 нм и не появляется полоса при 493 нм, то есть лазерное излучение интенсивностью ≤ 0.025 МВт/см^2 не приводит к отжигу и трансформации дефектов.

2.3. Интенсивность лазерного излучения 0.025–0.25–2.5 МВт/см^2. На следующем этапе исследований получен массив из 12 спектров, зарегистрированный при постепенном увеличении интенсивности лазерного излучения с использованием объектива 50× (рис. 4). Для этого сначала регистрировали несколько спектров люминесценции при одном значении мощности лазера в течение ~ 3 мин каждый, затем увеличивали мощность в 10 раз и регистрировали следующие спектры люминесценции, после чего повторяли процедуру при максимальной мощности лазера. При увеличении интенсивности лазера до 0.25 МВт/см^2, а затем до 2.5 МВт/см^2 происходит уменьшение интенсивности полосы при 504 нм с одновременным увеличением интенсивности полосы при 493 нм. Соотношение интегральных интенсивностей полос при 493 и 504 нм за 40 мин изменяется в сотни раз (табл. 2). Положение КР линии алмаза 1332 см$^{-1}$ сдвигается в область низких частот не более чем на 1.2 см$^{-1}$, что в условиях эксперимента находится в пределах погрешности определения положения линии. Это позволяет констатировать отсутствие нагрева алмазной решетки, фиксируемого по КР-спектру, однако нельзя исключать локальный нагрев зеленых пятен. Обладая высокой теплопроводностью, алмаз превосходно отводит тепло, а область с зелеными пятнами на поверхности алмаза нагревается, но вследствие ее малой толщины и, соответственно, объема, ее вклад в КР-спектр образца пренебрежимо мал. Таким образом, в ходе эксперимента наблюдается выраженный лазерно-стимулированный отжиг и трансформация дефектов с максимумом при 504 нм в дефекты с максимумом при 493 нм. Значение интенсивности излучения лазера, при котором начинает наблюдаться трансформация H3-дефектов, составляет 0.25 МВт/см^2.

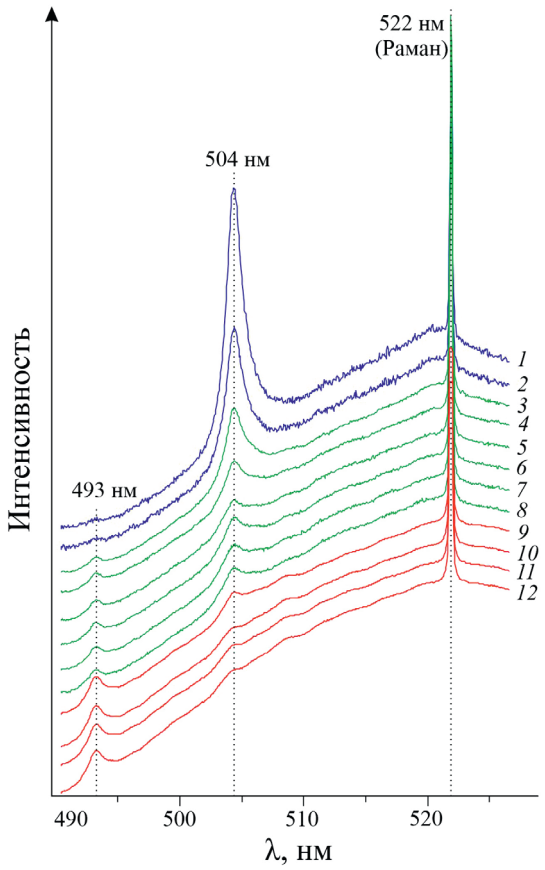


Рис. 4. Спектры люминесценции алмаза, зарегистрированные при температуре 295 K и увеличивающейся интенсивности лазерного излучения от 0.025 МВт/см^2 (спектры *1* и *2*) до 0.25 МВт/см^2 (спектры *3*–*8*), а затем до 2.5 МВт/см^2 (спектры *9*–*12*), объектив 50×

Fig. 4. Luminescence spectra of diamond recorded at 295 K and laser intensity increasing from 0.025 MW/cm^2 (spectra *1* and *2*) to 0.25 MW/cm^2 (spectra *3*–*8*) and then to 2.5 MW/cm^2 (spectra *9*–*12*), 50× lens

Табл. 2. Характеристики полос 493 и 504 нм в спектрах люминесценции алмаза в зависимости от мощности лазера и времени воздействия, объектив 50×

Table 2. Characteristics of the bands at 493 и 504 nm in the luminescence spectra of diamond, depending on laser intensity and exposure time, 50× lens

№ спектра	Интенсивность лазерного излучения, МВт/см^2	Время воздействия лазерного излучения на образец, мин	Положение полосы 493 нм	Положение полосы 504 нм	Соотношение интегральных интенсивностей полос при 493 и 504 нм
1	0.025	0	493.2	504.5	0.004
2	0.025	3	493.2	504.5	0.02
3	0.25	6	493.2	504.6	0.07
4	0.25	9	493.2	504.5	0.10
5	0.25	14	493.1	504.5	0.18
6	0.25	17	493.2	504.4	0.14
7	0.25	23	493.2	504.3	0.21
8	0.25	26	493.2	504.4	0.14
9	2.5	32	493.3	504.5	0.81
10	2.5	35	493.2	504.3	0.95
11	2.5	38	493.2	504.2	1.04
12	2.5	41	493.2	504.2	1.38

2. Обсуждение результатов

На основе анализа полученных экспериментальных и литературных данных можно предположить, что в образцах алмаза происходит трансформация азотных H3-дефектов в дефекты «490 нм». Согласно представленным во введении справочным данным, положение максимума линии H3-дефекта в спектрах фотолюминесценции, зарегистрированных при температуре кипения жидкого азота 80 K составляет 503.2 нм. В настоящей работе ввиду отсутствия дополнительного оборудования для охлаждения образцов спектры люминесценции регистрировали при комнатной температуре 295 K. Поэтому положение полосы H3-дефектов составляет около 504.2–504.6 нм.

Согласно данным, представленным в работе [21], с увеличением температуры регистрации спектров люминесценции происходит сдвиг бесфононной линии и ее уширение. Так, для дефекта «637 нм» при увеличении температуры с 80 до 300 K положение бесфононной линии «637 нм» смещается на 25 $см^{-1}$, что соответствует сдвигу на 1 нм по шкале люминесценции [21]. Это позволяет считать, что сдвиг бесфононной линии H3-дефекта на 1–1.4 нм обусловлен температурным эффектом. Аналогичное смещение на 1.4–1.5 нм наблюдается в случае дефекта «490 нм», для которого положение бесфононной линии составляет 490.7 нм при 80 K и 493.1–493.2 нм при комнатной температуре.

Сопоставление полученных результатов с опубликованными ранее данными является затруднительным на текущем этапе исследований. Так, в аннотации к работе [15], посвященной наблюдению снижения фототермического нагрева в алмазах, обогащенных точечными H3-дефектами, отмечается, что H3-центр в алмазе представляет собой дефект с высокой фотостабильностью, не обесцвечивающийся при интенсивности лазерного излучения до 10–70 $МВт/см^2$. Однако ни в самой работе, ни в цитируемых литературных источниках этих данные не приводятся. В самой работе [15] использована интенсивность лазерного излучения (λ = 532 нм) в диапазоне 0.12–0.3 $МВт/см^2$. При этом алмаз, обогащенный H3-дефектами, нагревается в ходе экспериментов в 10 раз меньше (лишь на 5 K), чем алмаз с NV-дефектами (575 нм, 638 нм). В работе [22] показано, что порогом оптического разрушения алмазной пластины при задействовании CO_2-лазера является интенсивность 11.7 $МВт/см^2$, что вносит вклад в понимание условий, при которых может наблюдаться отжиг и трансформация H3-дефектов. При этом автор [22] отмечает, что методика эксперимента нуждается в усовершенствовании, например, в части проверки обратимости отжига и/или трансформации дефектов.

В табл. 3 приведены расчетные данные по возможным вариациям интенсивности лазерного излучения, которые доступны для задействованного в настоящей работе оборудования с учетом длины волны лазера 488 нм, объективов микроскопа Olympus BX41 и фильтров оптической плотности КР-спектрометра.

Таким образом, в ходе исследований установлены параметры, при которых может происходить отжиг H3-дефектов и их трансформация в дефекты «490 нм» непосредственно во время регистрации спектров люминесценции. При использовании интенсивности лазерного излучения 0.1 $МВт/см^2$, что соответствует максимальной мощности лазера 100 мВт и объективу 10×, может наблюдаться начальный отжиг H3-дефектов. А при интенсивности 0.25 $МВт/см^2$, что соответствует мощности лазера 10 мВт и объективу 50×, начинает фиксироваться отжиг H3-дефектов и их трансформация в дефекты «490 нм». Согласно данным табл. 3, необходимо учитывать фактор температурного отжига дефектов при интенсивности лазерного излучения выше 0.1 $МВт/см^2$, то есть при мощности лазера $\geq$ 1 мВт.

Табл. 3. Значения интенсивности лазерного излучения, рассчитанные для различных объективов и фильтров оптической плотности *D* для аргонового лазера 488 нм (P_{max} = 100 мВт)

Table 3. Laser intensity calculated for different lenses and optical density filters *D* in 488 nm argon laser (P_{max} = 100 mW)

Объектив	Пятно лазера, мкм	Фильтр оптической плотности *D* и интенсивность лазерного излучения МВт/см^2				
		*D*4	*D*3	*D*2	*D*1	*D*0
10×	10	0.00001	0.0001	0.001	0.01	0.1
50×	2	0.00025	0.0025	0.025	**0.25**	**2.5**
100×	1	0.001	0.01	**0.1**	**1**	**10**
		Мощность лазера, мВт				
		0.01	0.1	**1**	**10**	**100**

Примечание: жирным шрифтом выделены значения, выше которых наблюдается отжиг и может происходить трансформация дефектов

Заключение

Полученные данные подчеркивают необходимость контроля интенсивности лазерного излучения во время регистрации спектров люминесценции, причем более тщательного, чем требуется для минимизации термостимулированного сдвига линий в КР-спектрах образцов. Отжиг H3-центров наблюдается, начиная с интенсивности лазерного излучения ≥ 0.1 МВт/см^2, а при интенсивности лазерного излучения > 0.25 МВт/см^2 наблюдается трансформация азотных H3-дефектов в дефекты «490 нм» по схеме N-V-N → N-V + N.

Для корректной оценки частот встречаемости азотных дефектов, выявляемых по спектрам люминесценции, необходимо учитывать эффект отжига и трансформации дефектов в процессе регистрации спектров. Описанное в данной работе явление и сделанные на его основе выводы, вероятно, справедливы при исследовании не только H3-дефектов и дефектов «490нм», но и других дефектов в алмазе, выявляемых по спектрам люминесценции.

Конфликт интересов. Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Conflicts of Interest. The author declares no conflicts of interest.

Литература

1. *Исаенко С.И., Шумилова Т.Г.* Термостимулированные и динамические эффекты при диагностике и изучении углеродных материалов методом спектроскопии комбинационного рассеяния света // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2021. Т. 163, кн. 1. С. 72–87. https://doi.org/10.26907/2542-064X.2021.1.72-87.
2. *Бокий Г.Б., Безруков Г.Н., Клюев Ю.А., Налетов А.М., Непша В.И.* Природные и синтетические алмазы. М.: Наука, 1986. 221 с.
3. *Gu T., Wang W.* Optical defects in milky type IaB diamonds // Diam. Relat. Mater. 2018. V. 89. P. 322–329. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.09.010.
4. *Соболев Е.В., Юрьева О.П.* Системы голубого свечения в алмазе // Сверхтвердые материалы. 1990. № 2. С. 3–8.

5. *Collins A.T., Kanda H, Kitawaki H.* Colour changes produced in natural brown diamonds by high-pressure, high-temperature treatment // Diam. Relat. Mater. 2000. V. 9, No 2. P. 113–122. https://doi.org/10.1016/S0925-9635(00)00249-1.
6. *Кононенко В.В.* Лазерно-стимулированные процессы на поверхности алмаза: автореф. дис. … докт. физ.-мат. наук. Москва, 2019. 36 с.
7. *Винс В.Г., Елисеев А.П., Сарин В.А.* Физические основы современных методов облагораживания природных алмазов и бриллиантов // Драгоценные металлы. Драгоценные камни. 2009. № 3(183). С. 127–148.
8. *Mashkovtsev R.I., Rakhmanova M.I., Zedgenizov D.A.* Specific spectroscopic features of yellow cuboid diamonds from placers in the north-eastern Siberian Platform // J. Geosci. 2021. V. 66, No 2. P. 117–126. https://doi.org/10.3190/jgeosci.323.
9. *Алексеев А.Г., Амосов В.Н., Красильников А.В., Тугаринов С.Н., Фрунзе В.В., Цуцких А.Ю.* Трансформация дефекта GR1 в природном алмазе типа IIa при его отжиге // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26, Вып. 12. С. 1–7.
10. *Горобец Б.С., Рогожин А.А.* Спектры люминесценции минералов: Справочник. М.: ВИМС, 2001. 316 с.
11. *Соболев Е.В., Лисовайн В.И.* О природе свойств алмазов промежуточного типа // ДАН СССР. 1972. Т. 204, № 1. С. 88–91.
12. *Mita Y., Nisada Y., Suito K., Onodera A., Yazu S.* Photochromism of H2 and H3 centres in synthetic type Ib diamonds // J. Phys: Condens. Matter. 1990. V. 2, No 43. P. 8567–8574. https://doi.org/10.1088/0953-8984/2/43/002.
13. *Phaal C.* The absorption spectra and irradiation of plastically deformed diamond // Philos. Mag. – J. Theor. Exp. Appl. Phys. 1965. V. 11, No 110. P. 369–378. https://doi.org/10.1080/14786436508221863.
14. *Shiryaev A.A., Hutchison M.T., Dembo K.A., Dembo A.T., Iakoubovskii K., Klyuev Yu.A., Naletov A.M.* High-temperature high-pressure annealing of diamond. Small-angle X-ray scattering and optical study // Phys. B: Condens. Matter. 2001. V. 308–310. P. 598–603. https://doi.org/10.1016/S0921-4526(01)00750-5.
15. *Pant A., Gupta C., Senkalla K., Felsted G., Xia X., Spohn T., Dunham S.T., Jelezko F., Pauzauskie P.J.* Reduced photothermal heating in diamonds enriched with H3 point defects // J. Appl. Phys. 2022. V. 131, No 23. Art. 234401. https://doi.org/10.1063/5.0090661.
16. *Квасница В.Н., Зинчук Н.Н., Коптиль В.И.* Типоморфизм микрокристаллов алмаза. М.: «ООО Недра-Бизнесцентр», 1999. 224 с.
17. *Исаенко С.И.* Спектроскопические характеристики алмазов россыпи Ичетъю (Средний Тиман). Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2016. 102 с.
18. *Васильев Е.А., Козлов А.В., Петровский В.А.* Объемное и поверхностное распределение радиационных дефектов в природных алмазах // Записки Горного института. 2018. Т. 230, № 107. С. 107–115. https://doi.org/10.25515/pmi.2018.2.107.
19. *Nasdala L., Grambole D., Wildner M., Gigler A.M., Hainschwang T., Zaitsev A.M., Harris J.W., Milledge J., Schulze D.J., Hofmeister W., Balmer W.A.* Radio-colouration of diamond: A spectroscopic study // Contrib. Mineral. Petrol. 2013, V. 165, No 5. P. 843–861. https://doi.org/10.1007/s00410-012-0838-1.
20. *Walker J.* Optical absorption and luminescence in diamond // Rep. Prog. Phys. 1979. V. 42, No 10. P. 1605–1659. https://doi.org/10.1088/0034-4885/42/10/001.
21. *Hizhnyakov V., Kaasik H., Sildos I.* Zero-phonon lines: The effect of a strong softening of elastic springs in the excited state // Phys. Status Solidi B. 2002. V. 234, No 2. P. 644–653. https://doi.org/10.1002/1521-3951(200211)234:2<644::AID-PSSB644>3.0.CO;2-E.
22. Гололобов В.М. Наноабляция монокристаллических алмазов фемтосекундными лазерными импульсами: дис. … канд. физ.-мат. наук. Москва, 2019. 106 с.

References

1. Isaenko S.I., Shumilova T.G. Thermally stimulated and dynamic effects in identification and study of carbon materials by Raman spectroscopy. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2021, vol. 163, no. 1, pp. 72–87. https://doi.org/10.26907/2542-064X.2021.1.72-87. (In Russian)
2. Bokii G.B., Bezrukov G.N., Klyuev Yu.A., Naletov A.M., Nepsha V.I. *Prirodnye i sinteticheskie almazy* [Natural and Synthetic Diamonds]. Moscow, Nauka, 1986. 221 p. (In Russian)
3. Gu T., Wang W. Optical defects in milky type IaB diamonds. *Diam. Relat. Mater.*, 2018, vol. 89, pp. 322–329. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.09.010.
4. Sobolev E.V., Yur'eva O.P. Blue fluorescence systems in diamond. *Sverkhtverd. Mater.*, 1990, no. 2, pp. 3–8. (In Russian)
5. Collins A.T., Kanda H, Kitawaki H. Colour changes produced in natural brown diamonds by high-pressure, high-temperature treatment. *Diam. Relat. Mater.*, 2000, vol. 9, no. 2, pp. 113–122. https://doi.org/10.1016/S0925-9635(00)00249-1.
6. Kononenko V.V. Laser-stimulated processes on the diamond surface. *Extended Abstract of Dr. Sci. (Physics and Mathematics) Diss.* Moscow, 2019. 36 p. (In Russian)
7. Vins V.G., Eliseev A.P., Sarin V.A. Physical principles of modern methods for enhancing natural diamonds and gems. *Dragotsennye Met. Dragocennye Kamni*, 2009, no. 3(183), pp. 127–148. (In Russian)
8. Mashkovtsev R.I., Rakhmanova M.I., Zedgenizov D.A. Specific spectroscopic features of yellow cuboid diamonds from placers in the north-eastern Siberian Platform. *J. Geosci.*, 2021, vol. 66, no. 2, pp. 117–126. https://doi.org/10.3190/jgeosci.323.
9. Alekseev A.G., Amosov V.N., Krasil'nikov A.V., Tugarinov S.N., Frunze V.V., Tsutskikh A.Yu. Transformation of GR1 defects in annealed natural type IIa diamonds. *Tech. Phys. Lett.*, 2000, vol. 26, no. 6, pp. 496–498. https://doi.org/10.1134/1.1262889.
10. Gorobets B.S., Rogozhin A.A. *Spektry lyuminestsentsii mineralov: Spravochnik* [Luminescence Spectra of Minerals: A Handbook]. Moscow, VIMS, 2001. 316 p. (In Russian)
11. Sobolev E.V., Lisovain V.I. On the nature of physical properties of intermediate diamonds. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1972, vol. 204, no. 1, pp. 88–91. (In Russian)
12. Mita Y., Nisada Y., Suito K., Onodera A., Yazu S. Photochromism of H2 and H3 centres in synthetic type Ib diamonds. *J. Phys: Condens. Matter*, 1990, vol. 2, no. 43, pp. 8567–8574. https://doi.org/10.1088/0953-8984/2/43/002.
13. Phaal C. The absorption spectra and irradiation of plastically deformed diamond. *Philos. Mag. – J. Theor. Exp. Appl. Phys.*, 1965, vol. 11, no. 110, pp. 369–378. https://doi.org/10.1080/14786436508221863.
14. Shiryaev A.A., Hutchison M.T., Dembo K.A., Dembo A.T., Iakoubovskii K., Klyuev Yu.A., Naletov A.M. High-temperature high-pressure annealing of diamond. Small-angle X-ray scattering and optical study. *Phys. B: Condens. Matter*, 2001, vols. 308–310, pp. 598–603. https://doi.org/10.1016/S0921-4526(01)00750-5.
15. Pant A., Gupta C., Senkalla K., Felsted G., Xia X., Spohn T., Dunham S.T., Jelezko F., Pauzauskie P.J. Reduced photothermal heating in diamonds enriched with H3 point defects. *J. Appl. Phys.*, 2022, vol. 131, no. 23, art. 234401. https://doi.org/10.1063/5.0090661.
16. Kvasnitsa V.N., Zinchuk N.N., Koptil' V.I. *Tipomorfizm mikrokristallov almaza* [Typomorphism of Diamond Microcrystals]. Moscow, "OOO Nedra-Biznestsentr", 1999. 224 p. (In Russian)
17. Isaenko S.I. *Spektroskopicheskie kharakteristiki almazov rossypi Ichet'yu (Srednii Timan)* [Spectroscopic Characteristics of Diamonds from the Ichet'yu placer (Middle Timan)]. Syktyvkar, IG Komi NTs Ural. Otd. Ross. Akad. Nauk, 2016. 102 p. (In Russian)

18. Vasil'ev E.A., Kozlov A.V., Petrovskii V.A. Volume and surface distribution of radiation defect in natural diamonds. *Zap. Gorn. Inst.*, 2018, vol. 230, no. 107, pp. 107–115. https://doi.org/10.25515/pmi.2018.2.107. (In Russian)
19. Nasdala L., Grambole D., Wildner M., Gigler A.M., Hainschwang T., Zaitsev A.M., Harris J.W., Milledge J., Schulze D.J., Hofmeister W., Balmer W.A. Radio-colouration of diamond: A spectroscopic study. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 2013, vol. 165, no. 5, pp. 843–861. https://doi.org/10.1007/s00410-012-0838-1.
20. Walker J. Optical absorption and luminescence in diamond. *Rep. Prog. Phys.*, 1979, vol. 42, no. 10, pp. 1605–1659. https://doi.org/10.1088/0034-4885/42/10/001.
21. Hizhnyakov V., Kaasik H., Sildos I. Zero-phonon lines: The effect of a strong softening of elastic springs in the excited state. *Phys. Status Solidi B*, 2002, vol. 234, no. 2, pp. 644–653. https://doi.org/10.1002/1521-3951(200211)234:2<644::AID-PSSB644>3.0.CO;2-E.
22. Gololobov V.M. Nanoablation of single-crystal diamonds by femtosecond laser pulses. *Cand. Sci. (Physics and Mathematics) Diss.* Moscow, 2019. 106 p. (In Russian)

Информация об авторах

Сергей Иванович Исаенко, кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник
Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН
E-mail: *s.i.isaenko@gmail.com*
ORCID: https://orcid.org/0000-0003-2050-3310

Author Information

Sergey I. Isaenko, Cand. Sci. (Geology and Mineralogy), Senior Researcher, Institute of Geology, FRC Komi Science Center, Ural Branch, Russian Academy of Sciences
E-mail: *s.i.isaenko@gmail.com*
ORCID: https://orcid.org/0000-0003-2050-3310

Поступила в редакцию 05.08.2024 Received August 5, 2024
Принята к публикации 11.09.2024 Accepted September 11, 2024

Оригинальная статья

УДК 551.734+551.735
https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.1.130-153

Первые данные по изучению пограничных девонско-каменноугольных конодонтов в депрессионных отложениях Камско-Кинельской системы прогибов Восточно-Европейской платформы (Волго-Уральская нефтегазоносная провинция, Сарайлинская впадина)

Г.М. Сунгатуллина[1] ✉, В.В. Силантьев[1], Д.Н. Мифтахутдинова[1], А.Ф. Сафаров[2], М.Ф. Валидов[1], Б.Г. Ганиев[3], К.Д. Шуматбаев[3], Р.М. Хабипов[3]

[1] Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия
[2] ТатНИПИнефть, ПАО «Татнефть», г. Альметьевск, Россия
[3] Татнефть-Добыча, ПАО «Татнефть», г. Альметьевск, Россия

✉*Guzel.Sungatullina@kpfu.ru*

Аннотация

Изучение конодонтов из пограничных девонско-каменноугольных отложений двух скважин, расположенных в Сарайлинской впадине Камско-Кинельской системы прогибов, позволило установить зоны конодонтовой шкалы: зону *expansa* – в верхней части фаменского яруса, зоны *duplicata* и *quadruplicata* – в нижней части турне. Обе скважины между заведомо фаменскими и турнейскими отложениями включают интервалы, в которых платформенные конодонты не обнаружены. Данные интервалы охватывают конодонтовые зоны *praesulcata* (верхний фамен) и *sulcata* (основание турне) и, вероятно, отвечают событию глобального Хангенбергского вымирания. Анализ развития конодонтов на рубеже девона и карбона показывает кардинальную перестройку конодонтовых комплексов на рубеже фаменского и турнейского веков. Доминанты девонского периода – роды *Palmatolepis*, *Branmehla* и *Bispathodus* – в начале каменноугольного периода сменяются конодонтами рода *Siphonodella*. Представлены данные о распространении конодонтов и фототаблицы с изображениями стратиграфически важных видов.

Ключевые слова: девон, карбон, граница, фамен, турне, конодонты, Волго-Уральская провинция, Камско-Кинельская система прогибов.

Благодарности. Авторы благодарны старшему научному сотруднику кафедры палеонтологии МГУ им. М.В. Ломоносова Ю.А. Гатовскому и заведующему лабораторией стратиграфии Института геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН А.В. Журавлеву за консультации в ходе выполнения работ по изучению конодонтов; научному сотруднику Института геологии и нефтегазовых технологий Казанского федерального университета А.М. Рогову за исследование конодонтов методом сканирующей электронной микроскопии, студентам Института геологии и нефтегазовых технологий Казанского федерального университета А.С. Вандину и Б.М. Газизуллину за лабораторную обработку конодонтовых проб, а также компании ПАО «Татнефть» за предоставленные данные и разрешение на их использование в публикации.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по соглашению № 075-15-2022-299 в рамках программы создания и развития НЦМУ «Рациональное освоение запасов жидких углеводородов планеты»; фациальный анализ интервала,

отвечающего глобальному событию Хангенбергского вымирания, выполнен Д.Н. Мифтахутдиновой за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания проект № FZSM-2023-0023 в сфере научной деятельности.

Для цитирования: *Сунгатуллина Г.М., Силантьев В.В., Мифтахутдинова Д.Н., Сафаров А.Ф., Валидов М.Ф., Ганиев Б.Г., Шуматбаев К.Д., Хабипов Р.М.* Первые данные по изучению пограничных девонско-каменноугольных конодонтов в депрессионных отложениях Камско-Кинельской системы прогибов Восточно-Европейской платформы (Волго-Уральская нефтегазоносная провинция, Сарайлинская впадина) // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2025. Т. 167, кн. 1. С. 130–153. https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.1.130-153.

Original article

https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.1.130-153

First insights into the Devonian–Carboniferous boundary conodonts from the depression deposits of the Kama-Kinel Trough System, East European Platform (Volga-Ural petroleum province, Sarailinskaya Depression)

G.M. Sungatullina[1] ✉, V.V. Silantiev[1], D.N. Miftakhutdinova[1], A.F. Safarov[2], M.F. Validov[1], B.G. Ganiev[3], K.D. Shumatbaev[3], R.M. Khabipov[3]

[1] Kazan Federal University, Kazan, Russia
[2] TatNIPIneft, PJSC Tatneft, Almetyevsk, Russia
[3] Tatneft-Dobycha, PJSC Tatneft, Almetyevsk, Russia

✉*Guzel.Sungatullina@kpfu.ru*

Abstract

Conodonts from the Devonian–Carboniferous boundary deposits in two wells within the Sarailinskaya Depression of the Kama-Kinel Trough System were studied. The *expansa* conodont zone (Upper Famennian) was recognized, as well as the *duplicata* and *quadruplicata* conodont zones (Lower Tournaisian). Platform conodonts were absent in the intervals between the well-defined Famennian and Tournaisian deposits in both wells. These stratigraphic intervals span the *praesulcata* (uppermost Famennian) and *sulcata* (lowermost Tournaisian) conodont zones and are likely to be associated with the global Hangenberg Extinction Event. The conodont changes across the Devonian–Carboniferous boundary indicated a restructuring of the conodont assemblages between the Famennian and Tournaisian, with the dominant Devonian genera (*Palmatolepis*, *Branmehla*, and *Bispathodus*) replaced by the genus *Siphonodella* in the early Carboniferous. Data on the conodont distribution were presented, along with SEM images of index species.

Keywords: Devonian, Carboniferous, boundary, Famennian, Tournaisian, conodonts, Volga-Ural province, Kama-Kinel Trough System

Acknowledgements. We thank Yu.V. Gatovsky (Senior Researcher, Department of Paleontology, Moscow State University) and A.V. Zhuravlev (Head of Laboratory of Stratigraphy, Institute of Geology, FRC Komi Science Center, Ural Branch, Russian Academy of Sciences) for their advice during the analysis

of conodonts, A.M. Rogov (Researcher, Institute of Geology and Petroleum Technologies, Kazan Federal University) for SEM imaging of conodonts, A.S. Vandin and B.M. Gazizullin (Students, Institute of Geology and Petroleum Technologies, Kazan Federal University) for their assistance with the laboratory processing of conodont samples, and PJSC Tatneft for granting their consent to use and publish the essential data.

This study was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation under agreement no. 075-15-2022-299 as part of the development program for the World-Class Research Center "Efficient development of the global liquid hydrocarbon reserves". The facies analysis of the interval corresponding to the global Hangenberg Extinction Event was performed by D.N. Miftakhutdinova and funded by the subsidy allocated to Kazan Federal University for the state assignment in the sphere of scientific activities (project no. FZSM-2023-0023).

For citation: Sungatullina G.M., Silantiev V.V., Miftakhutdinova D.N., Safarov A.F., Validov M.F., Ganiev B.G., Shumatbaev K.D., Khabipov R.M. First insights into the Devonian–Carboniferous boundary conodonts from the depression deposits of the Kama-Kinel Trough System, East European Platform (Volga-Ural petroleum province, Sarailinskaya Depression). *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2025, vol. 167, no. 1, pp. 130–153. https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.1.130-153. (In Russian)

Введение

Работа посвящена изучению конодонтов из пограничных отложений девонской и каменноугольной систем в депрессионных отложениях Сарайлинской впадины Камско-Кинельской системы прогибов (ККСП). Выбор данной группы фауны обусловлен тем, что конодонты давно и успешно используются в биостратиграфии морских разнофациальных отложений палеозоя Волго-Уральской нефтегазоносной провинции [1–9]. Пограничные девонско-каменноугольные отложения Сарайлинской впадины сложены преимущественно глинистыми, глинисто-алевритовыми, глинисто-карбонатными породами с высоким содержанием органического вещества. Такие породы обычно относят к так называемой доманиковой фации, рассматривая их как нефтематеринские породы и потенциальные источники нетрадиционного углеводородного сырья [10]. Это обстоятельство обусловливает актуальность изучения стратиграфии данного интервала.

Установление границы девонской и каменноугольной систем в Волго-Уральской нефтегазоносной провинции является одной из сложных проблем в региональной стратиграфии из-за ряда объективных причин. К ним относятся осадконакопление в различных, часто сменяющих друг друга по латерали, структурно-фациальных обстановках от мелководного шельфа до глубоководных прогибов, неполнота геологической и палеонтологической летописи, в которую внесло свои коррективы Хангенбергское глобальное событие массового вымирания [11]. В связи с вышеперечисленными факторами в Волго-Уральской нефтегазоносной провинции граница девона и карбона палеонтологически слабо охарактеризована и недостаточно изучена. Поэтому для ее установления в мелководных разрезах в практике геологоразведочных работ применяются в основном литологические признаки пород – она проводится по смене девонских карбонатных отложений терригенными образованиями турне с глинистым прослоем в базальной части яруса [12].

Фиксация этой границы в глубоководных депрессионных разрезах ККСП вызывает особые затруднения из-за отсутствия или редкости кернового материала [12]. В 2023 году был получен уникальный материал керна двух скважин 1494 (Первомайское) и 1915 (Бондюжское), вскрывших пограничные девонско-каменноугольные отложения Сарайлинской впадины, что позволило начать изучение конодонтов данного интервала. До настоящего времени наиболее важным положительным опытом использования конодонтов для установления границы девона и карбона являются данные Л.И. Кононовой по разрезу опорной скважины Мелекесс-1 [12]. В керне этой скважины, в верхней части фаменского яруса установлены виды, характерные для зон *expansa* и *Early praesulcata* стандартной конодонтовой шкалы, а в основании турнейского яруса последовательно выделены ассоциации конодонтов зон *sulcata* и *duplicata* [12]. Позже были детализированы данные по нижней части турнейского яруса скважины Мелекесс-1, в частности, выделены в нижней части турне слои с конодонтами *Siphonodella sulcata*, слои с конодонтами *Siphonodella duplicata* и слои с конодонтами *Siphonodella obsolete*–«*Dinodus* sp.» [13]. Это позволило провести корреляцию разреза скважины Мелекесс-1 с комплексами конодонтов Южного Урала [14] и гряды Чернышева [15].

1. Материал и методы исследования

Для изучения конодонтов было отобрано более 30 образцов горных пород из керна скважин 1494 (Первомайское) и 1915 (Бондюжское), расположенных в осевой части Сарайлинской впадины ККСП и в ее бортовой зоне соответственно (рис. 1). Преимущественно отбирали известняки и известковистые алевролиты. Почти все взятые для исследования породы характеризуются высоким содержанием органического вещества (далее при описании результатов внимание на этом не акцентируется). Средний вес каждого образца составил около 200 г.

Обработка проб выполнена в лаборатории кафедры палеонтологии и стратиграфии Института геологии и нефтегазовых технологий Казанского федерального университета с использованием стандартной методики растворения карбонатных пород в 10 %-ной уксусной кислоте [15, 16].

2. Результаты

Конодонты обнаружены в 16 образцах в количестве 311 экземпляров (192 – платформенных и 119 рамиформных элементов). Конодонты встречаются в основном в карбонатных породах. Алевролиты и аргиллиты, сложно поддающиеся дезинтеграции в уксусной кислоте, практически не содержат микрофауну. Вместе с конодонтами нерастворимый остаток породы включает радиолярии, раковины фораминифер, спикулы губок, сколекодонты, остракод, фрагменты створок беззамковых (лингулиды) и замковых (продуктиды) брахиопод, членики криноидей, зубы рыб, миоспоры. Совместные находки конодонтов и других фоссилий повышают корреляционный потенциал изученных отложений.

Стратиграфическое распространение конодонтов приведено ниже по отдельным интервалам (снизу вверх) каждой из изученных скважин.

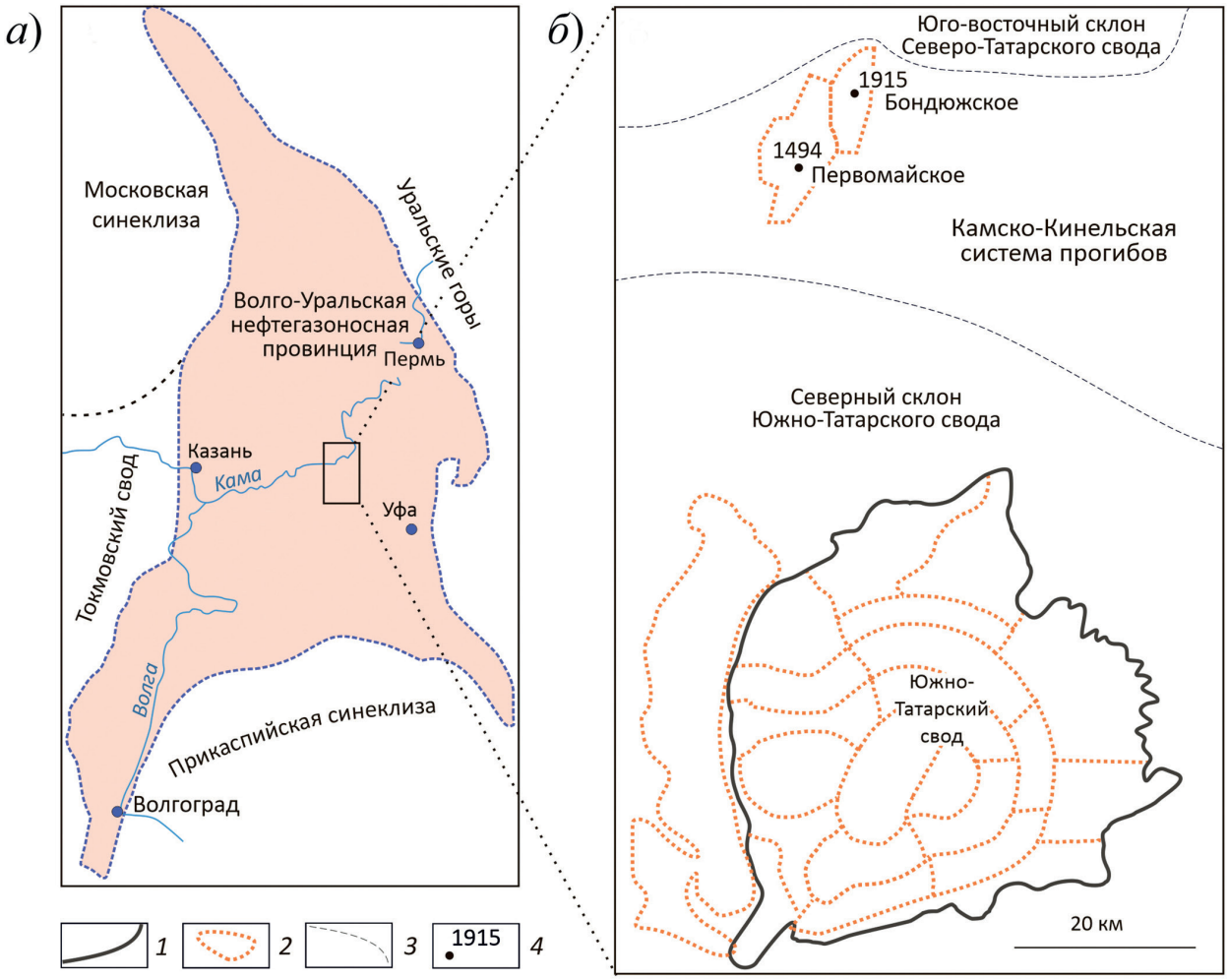


Рис. 1. Карты: *а*) обзорная карта-схема; *б*) местоположение изученных скважин (*1* – граница Южно-Татарского свода, *2* – границы месторождений, *3* – границы Камско-Кинельской системы прогибов, *4* – изученные скважины)

Fig. 1. Maps: *a*) overview map; *b*) locations of the studied wells (*1* – South Tatar Arch boundary, *2* – field boundaries, *3* – Kama-Kinel Trough System boundaries, *4* – studied wells)

Скважина 1494 (Первомайское) (рис. 2). Интервал 1479.91–1479.80 м сложен алевролитами и известняками с горизонтальной слоистостью; в нем встречаются сколекодонты, лингулиды, продуктиды, миоспоры. Обнаружены конодонты *Palmatolepis gracilis sigmoidalis* Ziegler, *Pal*. sp. и *Polygnathus* sp., типичные для верхней части фаменского яруса (рис. 3). Данный уровень по присутствию *Pal. gracilis sigmoidalis* Ziegler условно можно отнести к зоне *expansa*.

Интервал 1479.80–1477.95 м представлен глинисто-карбонатными породами с высоким содержанием органического вещества; слоистость горизонтальная, линзовидная. Прослои и линзы карбонатных пород представлены микробиальными образованиями пластовой и столбчатой формы. На плоскостях пород встречаются редкие рамиформные элементы.

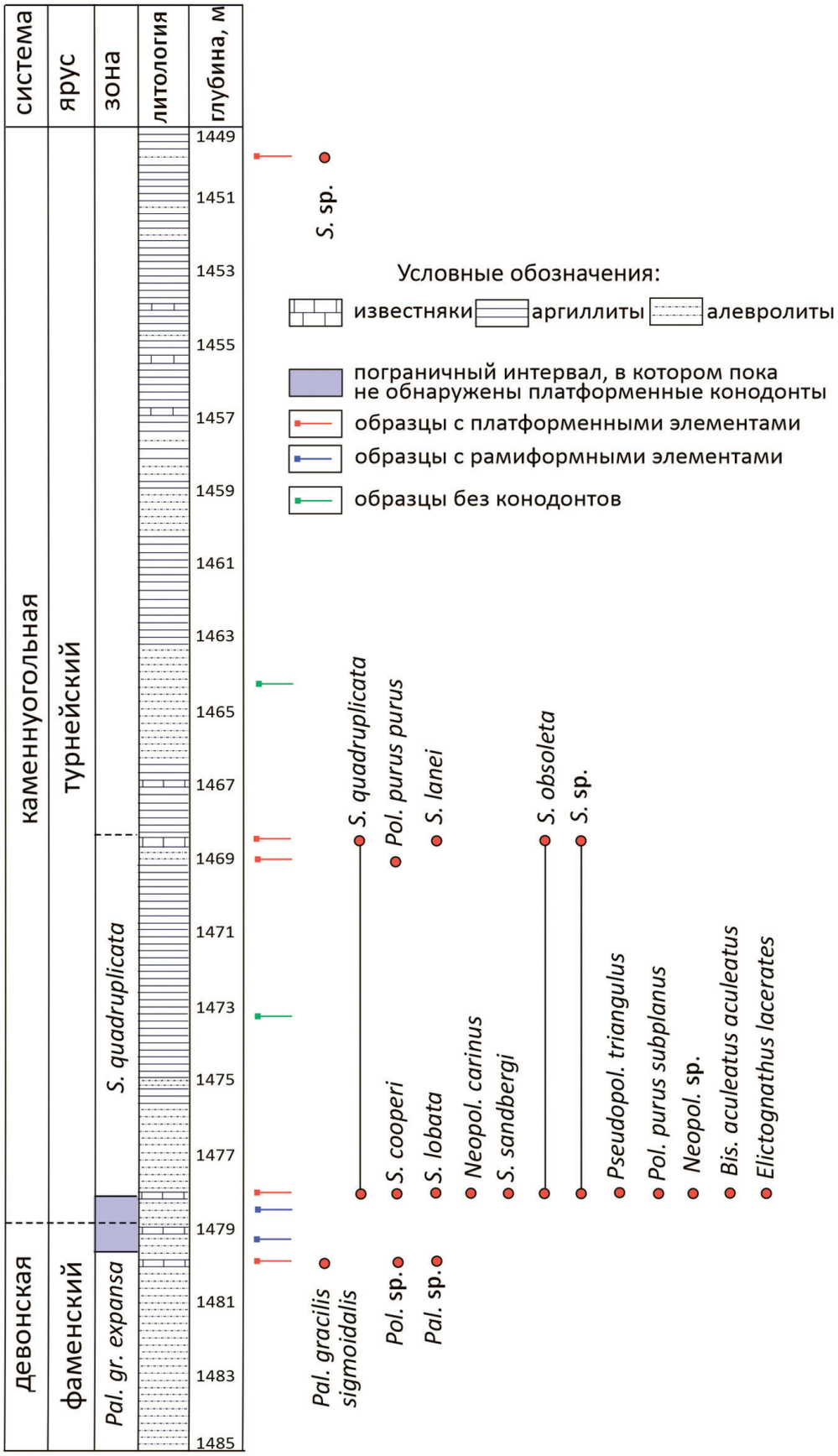


Рис. 2. Зональное расчленение разреза скважины 1494 (Первомайское)

Fig. 2. Stratigraphic log of well 1494 (Pervomayskoye)

Интервал 1477.95–1477.87 м сложен алевролитами и известняками с горизонтальной слоистостью. Состав комплекса конодонтов богатый, разнообразный и полностью обновленный, он включает формы, характерные для зоны *quadruplicata* турнейского яруса (рис. 3, 4): *Bispathodus aculeatus aculeatus* (Branson et Mehl), *Elictognathus lacerates* (Branson et Mehl), *Neopolygnathus carinus* (Hass), *Neopol*. sp., *Polygnathus purus subplanus* Voges, *Pol*. sp., *Pseudopolygnathus triangulus* (Voges), *Siphonodella cooperi* Hass, *S. quadruplicata* (Branson et Mehl), *S. lobata* (Branson et Mehl), *S. obsoleta* Hass, *S. sandbergi* Klapper, *S*. sp.

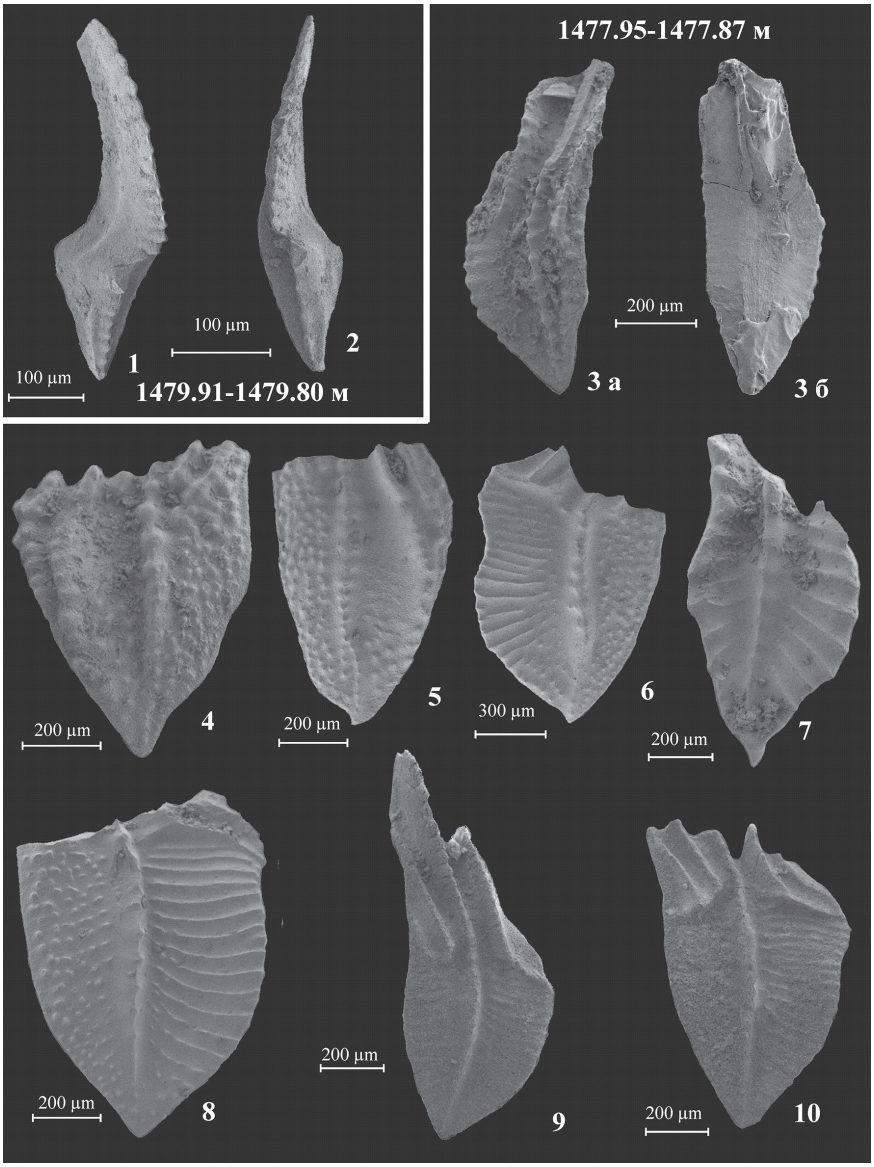


Рис. 3. Конодонты из девонских и каменноугольных отложений скважины 1494: 1–2 – *Palmatolepis gracilis sigmoidalis* Ziegler, гл. 1479.91–1479.8 м; 3–5 – *Siphonodella sandbergi* Klapper, гл. 1477.95–1477.87 м; 6, 8 – *Siphonodella* cf. *quadruplicata* (Branson et Mehl), гл. 1477.95–1477.87 м; 7 – *Siphonodella* cf. *duplicata* (Branson et Mehl), гл. 1477.95–1477.87 м; 9–10 – *Siphonodella quadruplicata* (Branson et Mehl), гл. 1477.95–1479.8 м

Fig. 3. Conodonts from the Devonian and Carboniferous deposits of well 1494: 1–2 – *Palmatolepis gracilis sigmoidalis* Ziegler, depth 1479.91–1479.8 m; 3–5 – *Siphonodella sandbergi* Klapper, depth 1477.95–1477.87 m; 6, 8 – *Siphonodella* cf. *quadruplicata* (Branson et Mehl), depth 1477.95–1477.87 m; 7 – *Siphonodella* cf. *duplicata* (Branson et Mehl), depth 1477.95–1477.87 m; 9–10 – *Siphonodella quadruplicata* (Branson et Mehl), depth 1477.95–1479.8 m

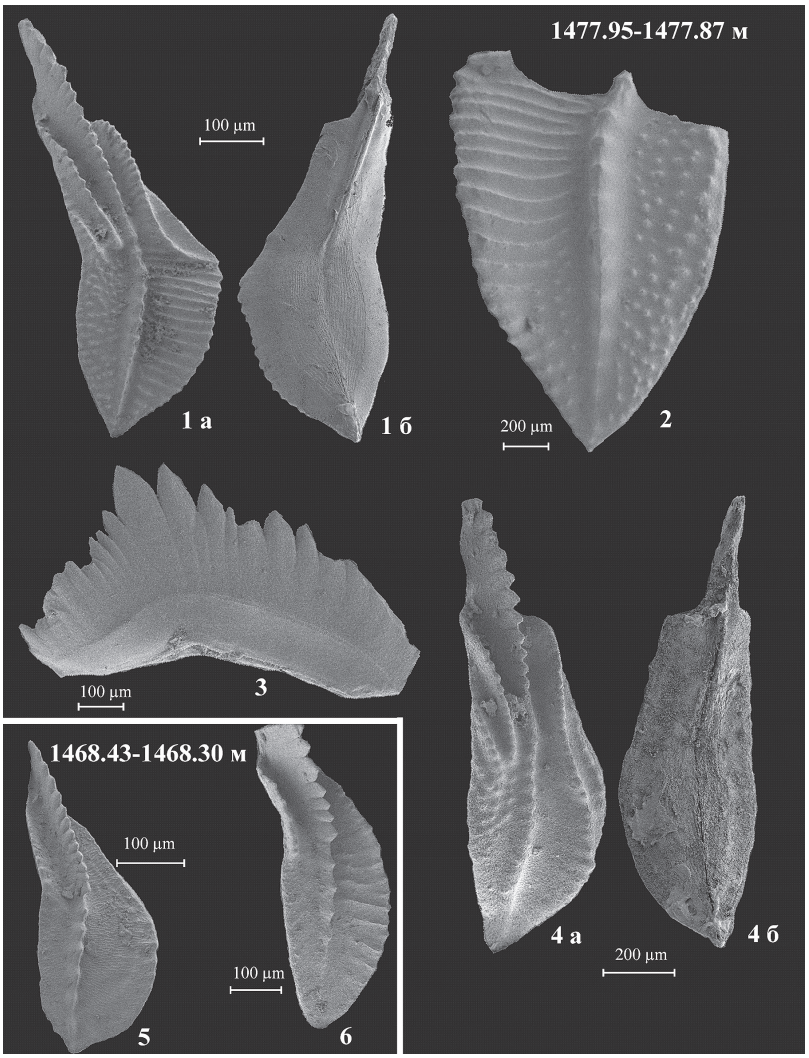


Рис. 4. Конодонты из каменноугольных отложений скважины 1494: 1 – *Siphonodella quadruplicata* (Branson et Mehl), гл. 1477.95–1479.8 м; 2 – *Siphonodella* sp., гл. 1477.95–1479.8 м; 3 – *Elictognathus lacerates* (Branson et Mehl), гл. 1477.95–1479.8 м; 4 – *Siphonodella sandbergi* Klapper, гл. 1477.95–1479.8 м; 5 – *Siphonodella* aff. *lanei* Zhuravlev et Plotitsyn, гл. 1468.43–1468.3 м; 6 – *Siphonodella* sp., гл. 1468.43–1468.3 м

Fig. 4. Conodonts from the Carboniferous deposits of well 1494: 1 – *Siphonodella quadruplicata* (Branson et Mehl), depth 1477.95–1479.8 m; 2 – *Siphonodella* sp., depth 1477.95–1479.8 m; 3 – *Elictognathus lacerates* (Branson et Mehl), depth 1477.95–1479.8 m; 4 – *Siphonodella sandbergi* Klapper, depth 1477.95–1479.8 m; 5 – *Siphonodella* aff. *lanei* Zhuravlev et Plotitsyn, depth 1468.43–1468.3 m; 6 – *Siphonodella* sp., depth 1468.43–1468.3 m

Интервал 1477.87–1468.85 м слагают алевролиты серые, темно-серые с линзовидной слоистостью. Конодонты не обнаружены.

Интервал 1468.85–1468.30 м представлен алевролитами с тонкими прослоями известняков, слоистость горизонтальная; присутствуют обломки раковин беззамковых и замковых брахиопод. Встречены единичные турнейские конодонты *Polygnathus purus purus* Voges, *Siphonodella quadruplicata* (Branson et Mehl), *S. lanei* Zhuravlev et Plotitsyn и *S. obsoleta* Hass.

Скважина 1915 (Бондюжское) (рис. 5). Интервал глубин 1398.18–1391.6 м сложен известняками и алевролитами с горизонтальной слоистостью. Органические остатки многочисленные и разнообразные: фораминиферы, спикулы губок, сколекодонты, остракоды, членики криноидей, раковины лингулид и продуктид, конодонты, зубы рыб. Конодонты

представлены видами и подвидами, характерными для зоны *expansa* фаменского яруса девонской системы: *Branmehla* aff. *disparilis* (Branson et Mehl), *Bispathodus* aff. *stabilis* (Branson et Mehl), *Mehlina strigosa* (Branson et Mehl), *Neopolygnathus carinus* (Hass), *Palmatolepis gracilis gracilis* Branson et Mehl, *Pal. gracilis expansa* Sandberg et Ziegler, *Pal. gracilis sigmoidalis* Ziegler, *Pseudopolygnathus marburgensis* Bischoff et Ziegler, *Pseudopol*. sp. (рис. 6).

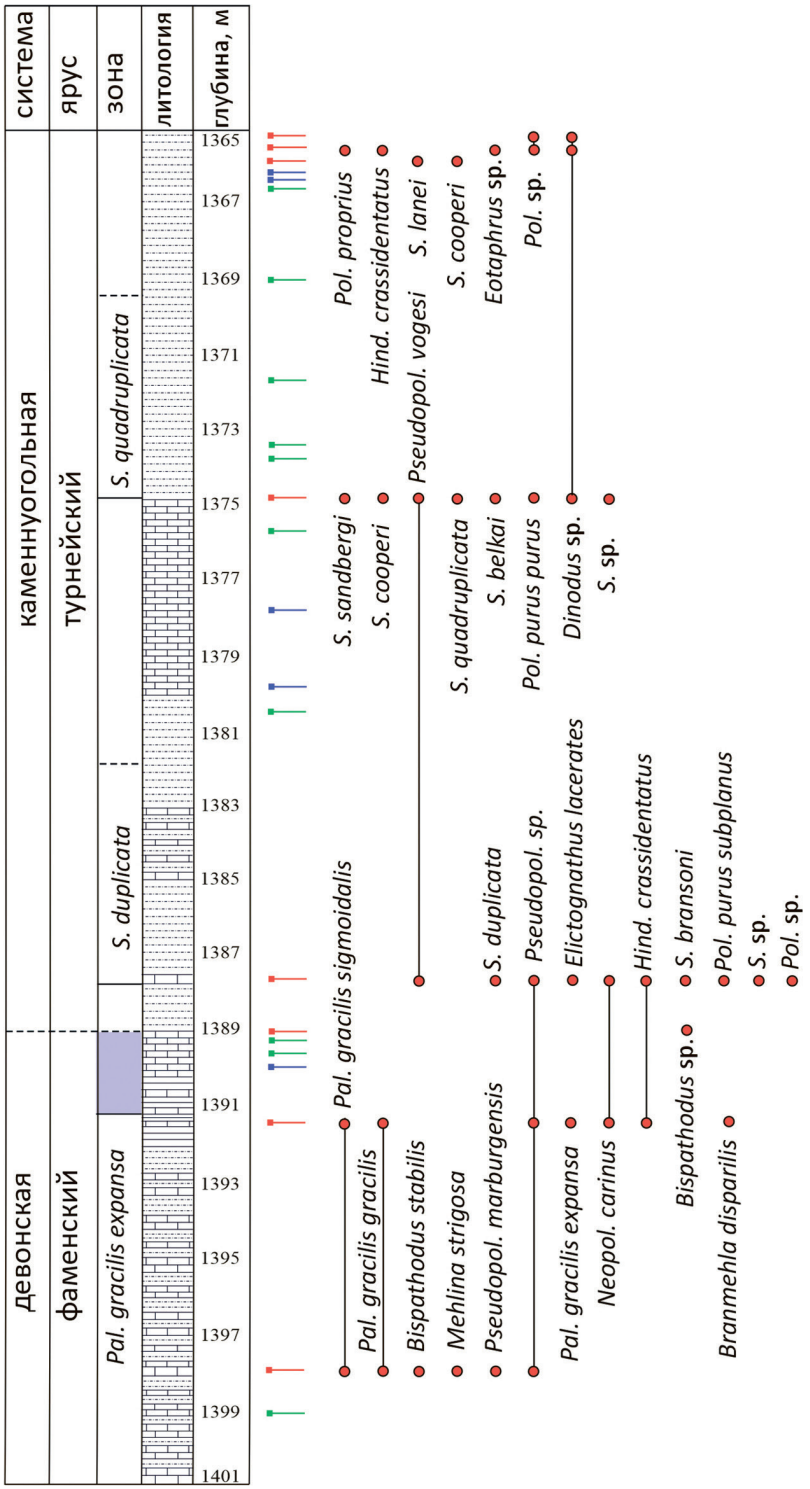


Рис. 5. Зональное расчленение разреза скважины 1915 (Бондюжское) (условные обозначения как на рис. 2)

Fig. 5. Stratigraphic log of well 1915 (Bonduzhskoe) (see Fig. 2 for the legend)

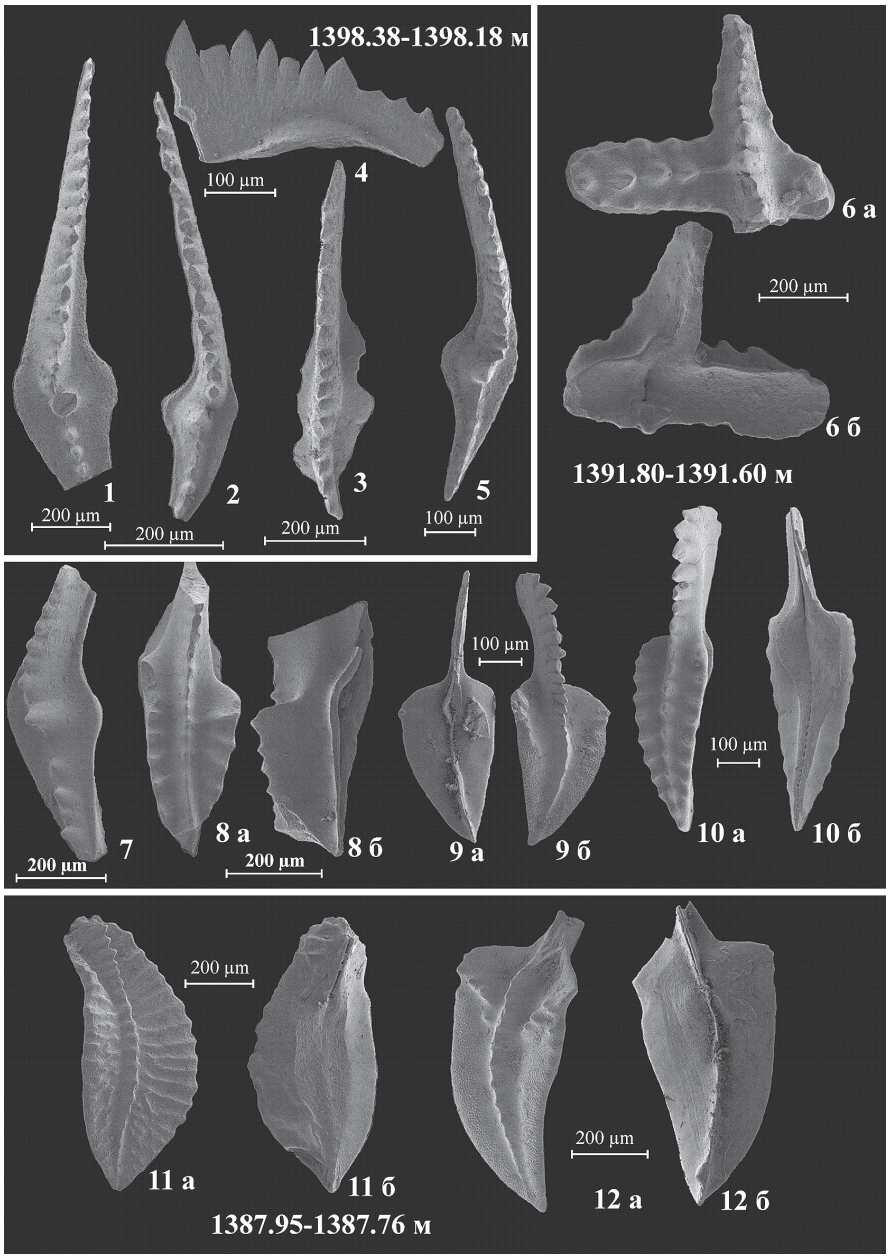


Рис. 6. Конодонты из девонских и каменноугольных отложений скважины 1915: 1, 5 – *Palmatolepis gracilis gracilis* Branson et Mehlгл. 1398.38–1398.18 м; 2 – *Palmatolepis gracilis sigmoidalis* Ziegler, гл. 1398.38–1398.18 м; 3 – *Bispathodus stabilis* (Branson et Mehl), гл. 1398.38–1398.18 м; 4 – *Bispathodus* sp., гл. 1398.38–1398.18 м; 6 – *Branmehla disparilis* (Branson et Mehl), гл. 1391.8–1391.6 м; 7 – *Palmatolepis gracilis expansa* Sandberg et Ziegler, гл. 1391.8–1391.6 м; 8 – *Pseudopolygnathus* sp., гл. 1391.8–1391.6 м; 9 – *Neopolygnathus carinus* (Hass), гл. 1391.8–1391.6; 10 – *Pseudopolygnathus* sp., гл. 1391.8–1391.6 м; 11 – *Siphonodella bransoni* Ji, гл. 1387.95–1387.76 м; 12 – *Pseudopolygnathus vogesi* Ziegler, гл. 1387.95–1387.76 м

Fig. 6. Conodonts from the Devonian and Carboniferous deposits of well 1915: 1, 5 – *Palmatolepis gracilis gracilis* Branson et Mehl, depth 1398.38–1398.18 m; 2 – *Palmatolepis gracilis sigmoidalis* Ziegler, depth 1398.38–1398.18 m; 3 – *Bispathodus stabilis* (Branson et Mehl), depth 1398.38–1398.18 m; 4 – *Bispathodus* sp., depth 1398.38–1398.18 m; 6 – *Branmehla disparilis* (Branson et Mehl), depth 1391.8–1391.6 m; 7 – *Palmatolepis gracilis expansa* Sandberg et Ziegler, depth 1391.8–1391.6 m; 8 – *Pseudopolygnathus* sp., depth 1391.8–1391.6 m; 9 – *Neopolygnathus carinus* (Hass), depth 1391.8–1391.6; 10 – *Pseudopolygnathus* sp., depth 1391.8–1391.6 m; 11 – *Siphonodella bransoni* Ji, depth 1387.95–1387.76 m; 12 – *Pseudopolygnathus vogesi* Ziegler, depth 1387.95–1387.76 m

Интервал 1391.6–1387.95 м представлен глинисто-карбонатными породами с высоким содержанием органического вещества; слоистость горизонтальная, линзовидная. Прослои и линзы карбонатных пород представлены микробиальными образованиями пластовой и столбчатой формы. На плоскостях пород встречаются редкие рамиформные элементы и фрагменты мелких раковин продуктид.

Интервал 1387.95–1387.76 м представлен алевролитами известковистыми с тонкими прослоями известняков. Конодонтовый комплекс почти полностью обновляется, он включает виды и подвиды, типичные для турнейского яруса каменноугольной системы (зона *duplicata*): *Hindeodus* cf. *crassidentatus* (Branson et Mehl), *Elictognathus lacerates* (Branson et Mehl), *Polygnathus purus subplanus* Voges, *Pol*. sp., *Pseudopolygnathus vogesi* Ziegler, *Pseudopol*. sp., *Siphonodella bransoni* Ji, *S. duplicata* (Branson et Mehl), *S*. sp. (рис. 6). Из транзитных форм встречен только *Neopolygnathus carinus* (Hass). Сопутствующая фауна представлена радиоляриями и криноидеями.

Интервал 1387.76–1375.00 м сложен серыми и темно-серыми известняками и алевролитами с горизонтальной слоистостью. Присутствуют продуктиды, лингулиды и орбикулоидеи. В растворенных пробах конодонты не обнаружены, но на отдельных поверхностях напластования зафиксированы редкие обломки рамиформных элементов.

Интервал 1375.00–1374.80 м представлен известняками серыми и темно-серыми с линзовидной слоистостью. Здесь наблюдается существенная смена конодонтов, из нижележащих отложений проходит только *Pseudopolygnathus vogesi* Ziegler. Все остальные формы появляются впервые и характеризуют зону *quadruplicata* турнейского яруса карбона, это *Dinodus* sp., *Polygnathus purus purus* Voges, *Siphonodella belkai* Dzik, *S. cooperi* Hass, *S. quadruplicata* (Branson et Mehl), *S. sandbergi* Klapper (рис. 7).

Интервал 1374.80–1365 м слагают алевролиты темно-серые с линзовидной слоистостью. Встречены редкие, преимущественно ювенильные формы конодонтов *Dinodus* sp., *Eotaphrus* sp., *Hindeodus crassidentatus* (Branson et Mehl), *Polygnathus proprius* Kononova et Pistshikova, *Pol*. sp., *Siphonodella cooperi* Hass, *S. lanei* Zhuravlev et Plotitsyn, характерные для турнейских отложений. Сопутствующая фауна – остракоды, трилобиты, криноидеи, лингулиды, орбикулоидеи и продуктиды.

3. Обсуждение результатов

3.1. Зональное расчленение девонско-каменноугольного интервала. В биостратиграфии девонской и каменноугольной систем конодонты по праву являются одной из важнейших руководящих групп фауны, по которым во многих регионах мира разработаны зональные шкалы разной степени детальности и площади распространения (от местных до региональных и глобальных) [1–4, 12, 18–34]. Зональная схема для фаменского яруса основана главным образом на филогении рода *Palmatolepis* [18, 23, 30]. Зональное расчленение верхней части фамена и нижней части турне базируется на эволюционном развитии рода *Siphonodella* (рис. 8) [35]. Для зонального расчленения девонско-каменноугольного интервала использовались стандартные зональные конодонтовые шкалы: для верхнего девона шкала Циглера и Сандберга 1990 г. [30], для турнейского яруса – Российская конодонтовая зональная шкала, принятая в 2002 г. [35]. Биостратиграфический анализ распределения конодонтов по разрезам изученных скважин позволил выделить последовательно сменяющие друг друга следующие зональные комплексы.

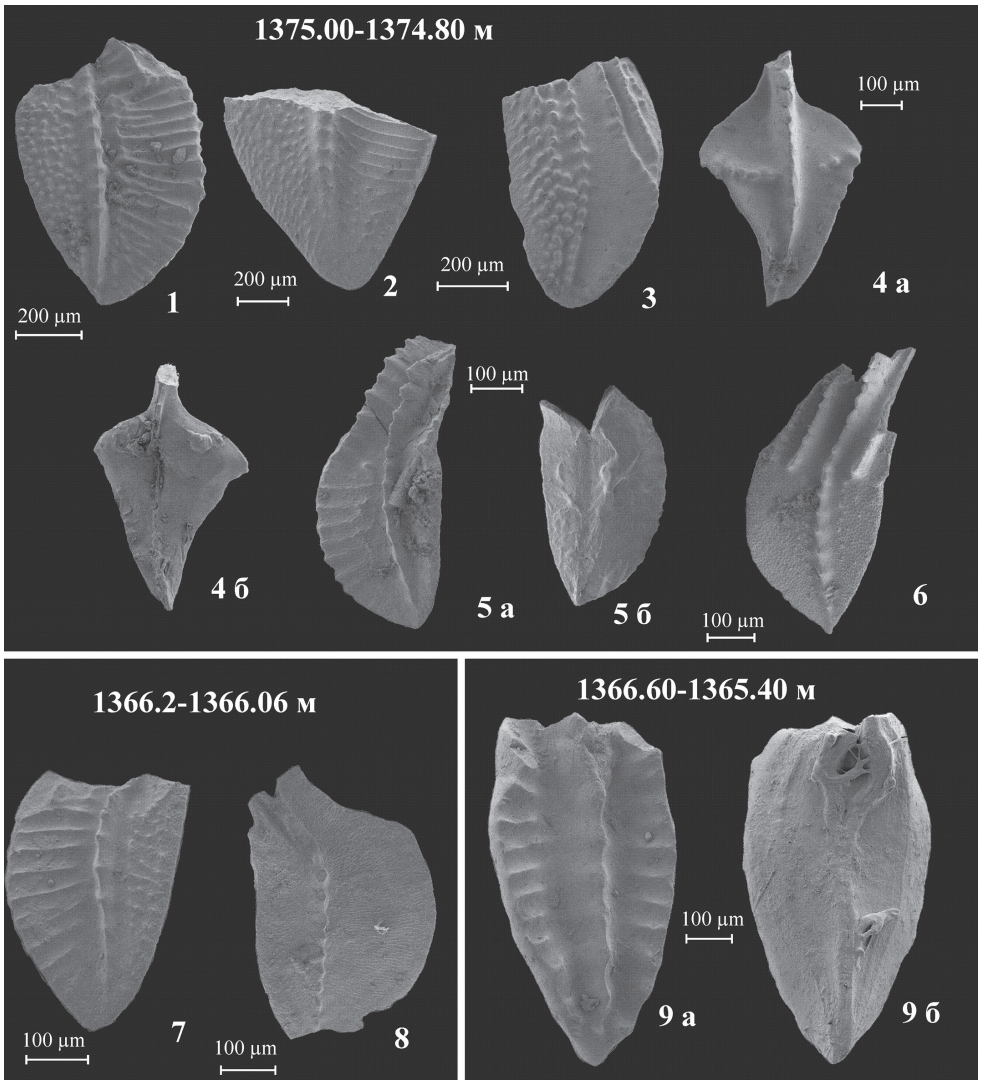


Рис. 7. Конодонты из каменноугольных отложений скважины 1915: 1, 2 – *Siphonodella* sp., гл. 1375.0–1374.8 м; 3 – *Siphonodella* cf. *sandbergi* Klapper, гл. 1375.0–1374.8 м; 4 – *Pseudopolygnathus vogesi* Ziegler, гл. 1375.0–1374.8 м; 5 – *Siphonodella cooperi* Hass, гл. 1375.0–1374.8 м; 6 – *Siphonodella belkai* Dzik, гл. 1375.0–1374.8 м; 7 – *Siphonodella cooperi* Hass, гл. 1366.20–1366.06 м; 8 – *Siphonodella lanei* Zhuravlev et Plotitsyn, гл. 1366.20–1366.06 м; 9 – *Polygnathus* sp., гл. 1366.60–1365.4 м

Fig. 7. Conodonts from the Carboniferous deposits, well 1915: 1, 2 – *Siphonodella* sp., depth 1375.0–1374.8 m; 3 – *Siphonodella* cf. *sandbergi* Klapper, depth 1375.0–1374.8 m; 4 – *Pseudopolygnathus vogesi* Ziegler, depth 1375.0–1374.8 m; 5 – *Siphonodella cooperi* Hass, depth 1375.0–1374.8 m; 6 – *Siphonodella belkai* Dzik, depth 1375.0–1374.8 m; 7 – *Siphonodella cooperi* Hass, depth 1366.20–1366.06 m; 8 – *Siphonodella lanei* Zhuravlev et Plotitsyn, depth 1366.20–1366.06 m; 9 – *Polygnathus* sp., depth 1366.60–1365.4 m

Зона *expansa* в стандартной конодонтовой шкале выделена в верхней части фаменского яруса девонской системы [18, 30]. В изученных скважинах зона охарактеризована конодонтами *Branmehla disparilis* (Branson et Mehl), *Bispathodus stabilis* (Branson et Mehl), *Mehlina strigosa* (Branson et Mehl), *Neopolygnathus carinus* (Hass), *Palmatolepis gracilis expansa* Sandberg et Ziegler (зональный вид), *Pal. gracilis gracilis* Branson et Mehl, *Pal. gracilis sigmoidalis* Ziegler, *Polygnathus* sp., *Pseudopolygnathus marburgensis* Bischoff et Ziegler. Все перечисленные конодонты в изученных скважинах встречаются только в фаменских отложениях, а в породах турнейского яруса не обнаружены. Отложения, соответствующие данной зоне, выделены в скважине 1915 – в интервале глубин 1398.18–1391.6 м, где встречены все

вышеперечисленные виды и подвиды. В скважине 1494 (интервал глубин 1479.91–1479.80 м) зональный комплекс конодонтов не содержит вид-индекс, но включает характерную форму *Palmatolepis gracilis sigmoidalis* Ziegler, поэтому зона выделена условно. Близкая ассоциация конодонтов описана Л.И. Кононовой из фаменских отложений (зоны *expansa – Early praesulcata*) скважины Мелекесс-1 [12, 13], а также В.Н. Пазухиным на Южном Урале в верхней части зон *expansa*, *Early* и *Middle praesulcata* [36, 37].

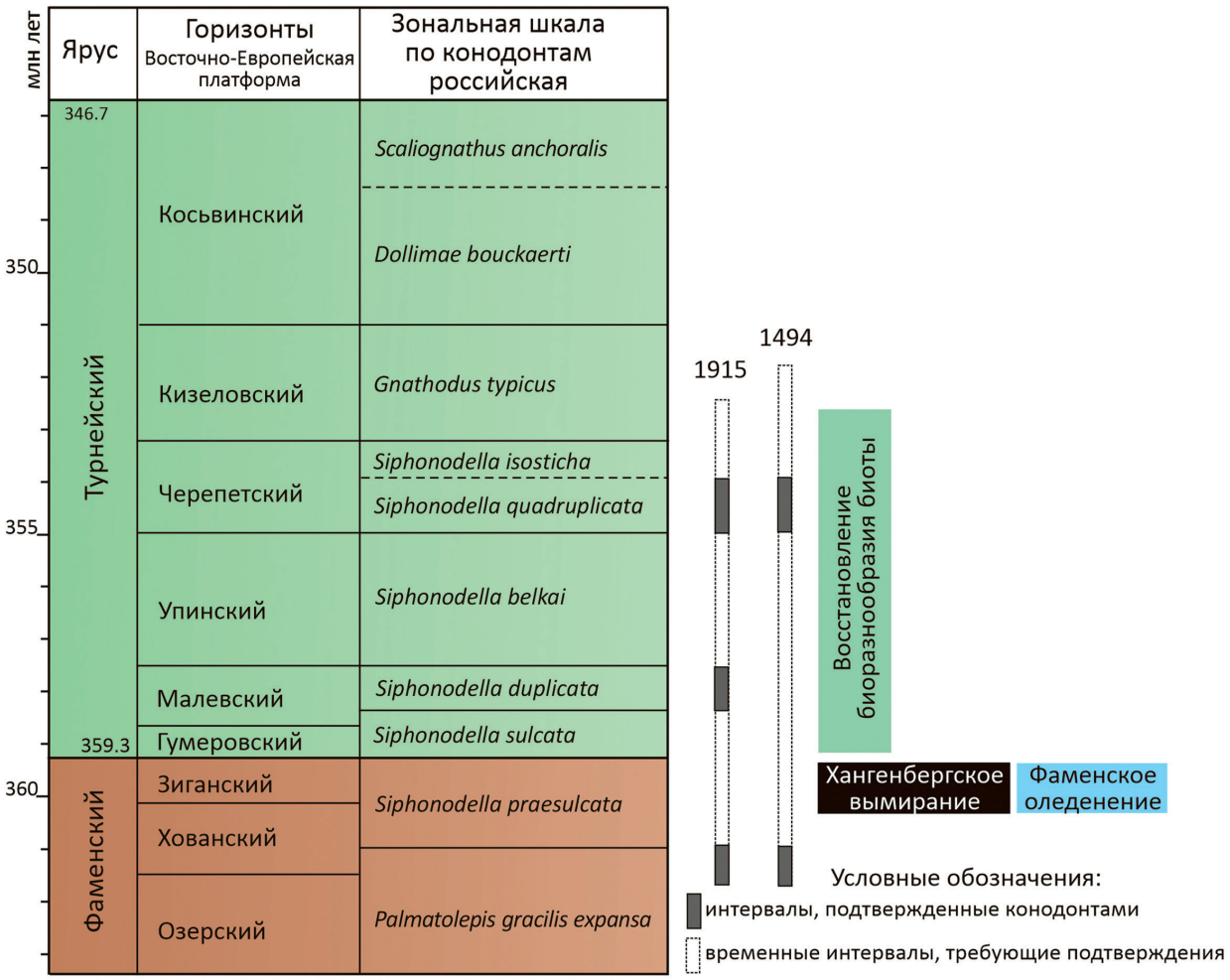


Рис. 8. Соотношение интервалов изученных скважин с зональной конодонтовой шкалой; хронологическая шкала дана по [22, 23]

Fig. 8. Correlation of the stratigraphic intervals in the studied wells with the zonal conodont scale; the chronological scale is based on [22, 23]

Выше в конодонтовой шкале располагаются зоны *Siphonodella praesulcata* (верхний фамен) и *Siphonodella sulcata* (нижняя часть турнейского яруса) [18, 30, 35]. В изученных скважинах конодонты, характерные для данных зон, пока не обнаружены. По данным Л.И. Кононовой, в турнейских отложениях скважины Мелекесс-1 присутствует комплекс конодонтов зоны *sulcata* [12, 21], также она выделена В.Н. Пазухиным на Южном Урале [36, 37].

Зона *Siphonodella duplicata* стандартной конодонтовой шкалы в скважине 1915 установлена в интервале глубин 1387.95–1387.76 м. Конодонтовый комплекс включает *Siphonodella duplicata* Branson et Mehl (зональный вид), *Hindeodus* cf. *crassidentatus* (Branson et Mehl),

Elictognathus lacerates (Branson et Mehl). Близкий по составу комплекс описан из одноименной зоны на Южном Урале [37]. Также зона, представленная видами *Protognathodus collinsoni* Ziegler и *Siphonodella duplicata* (Branson et Mehl), выделена Л.И. Кононовой в скважине Мелекесс-1 [12, 13, 21]. В скважине 1494 конодонты, типичные для зоны *duplicata*, не обнаружены.

Вслед за зоной *Siphonodella duplicata* в стандартной конодонтовой шкале [18, 30, 35] следует зона *Siphonodella belkae* (рис. 8). В изученных скважинах эта зона пока не установлена.

Комплексы конодонтов зоны *Siphonodella quadruplicata*, расположенной выше в конодонтовой шкале, в изученных скважинах существенно различаются как по разнообразию видов, так и по количеству экземпляров. Зональный комплекс конодонтов в скважине 1494 (гл. 1477.95–1477.87 м) более богат и разнообразен (рис. 2), здесь присутствуют *Bispathodus aculeatus aculeatus* (Branson et Mehl), *Neopolygnathus* sp., *Polygnathus purus subplanus* Voges, *Pseudopolygnathus triangulus* (Voges), *Siphonodella cooperi* Hass, *S. quadruplicata* (Branson et Mehl) (зональный вид), *S. lobata* (Branson et Mehl), *S. obsoleta* Hass и *S. sandbergi* Klapper. В скважине 1915 зона установлена в интервале глубин 1375.00–1374.80 м и включает зональный вид *Siphonodella quadruplicata* (Branson et Mehl) и сопутствующие формы: *Dinodus* sp., *Polygnathus purus purus* Voges, *Pseudopolygnathus vogesi* Ziegler, *Siphonodella belkai* Dzik, *S. cooperi* Hass и *S. sandbergi* Klapper (рис. 5). Аналогичная ассоциация конодонтов встречена в выделенной В.Н. Пазухиным на Южном Урале зоне *quadruplicata* [36, 37].

Выше в изученных скважинах конодонты встречаются редко, представлены преимущественно обломками рамиформных элементов и ювенильными формами, в связи с чем возраст определен как турнейский ярус карбона без указания конодонтовых зон. В скважине 1915 (гл. 1374–1365 м) встречены *Dinodus* sp., *Eotaphrus* sp., *Hindeodus crassidentatus* (Branson et Mehl), *Polygnathus proprius* Kononova et Pistshikova, *Siphonodella cooperi* Hass, *S. lanei* Zhuravlev et Plotitsyn. В скважине 1492 (гл. 1468.85–1468.30 м) присутствуют *Polygnathus purus purus* Voges, *Siphonodella quadruplicata* (Branson et Mehl), *S. lanei* Zhuravlev et Plotitsyn и *S. obsoleta* Hass.

Таким образом, в изученных скважинах установлены зоны стандартной конодонтовой шкалы. В скважине 1494 – это зоны *expansa* и *quadruplicata*. Они разделены не содержащим платформенные конодонты двухметровым интервалом, сформировавшимся примерно за 6 млн лет и отвечающим в конодонтовой шкале зонам *praesulcata*, *sulcata*, *duplicata* и *belkae* (рис. 8). Подобные низкие скорости осадконакопления (около 0.0003 мм/год) свойственны для сверхконденсированных глубоководных разрезов. Это согласуется с положением скважины 1494 в осевой зоне ККСП.

В скважине 1915 имеется два интервала, разделенных зоной duplicata, в которых конодонты пока не обнаружены (рис. 8). Первый (нижний) трехметровый интервал, продолжительностью около 2.5 млн лет [22, 23], предположительно охватывает зоны *praesulcata* и *sulcata* (рис. 8). Второй интервал характеризуется отсутствием конодонтов зоны *belkai*, что, скорее всего, связано с недостаточной степенью изученности кернового материала на данном этапе исследования. О перспективности обнаружения зонального вида *Siphonodella belkai* Dzik говорят его находки в вышележащих отложениях зоны *quadruplicata*. Данная скважина расположена ближе к склоновой части ККСП, поэтому здесь можно ожидать менее конденсированный разрез.

Наличие в изученных разрезах интервалов, где конодонты и другая микрофауна пока не встречены, может быть связано с особенностями отбора проб на микрофаунистический анализ из кернового материала. Отбор выполняется преимущественно «вслепую»; только иногда встречаются крупные экземпляры конодонтов на плоскостях напластования. Кроме того, образцы ограничены диаметром керна по латерали и имеют небольшой вес (около 200 г), что не всегда является достаточным для выделения конодонтов. Иногда отсутствие конодонтов может быть связано с характером седиментации (наличие течений, переотложение и перемыв осадков и др.), фациальными особенностями осадконакопления (в осевой части ККСП условия менее благоприятны для обитания различных групп фауны, поэтому и конодонты, являющиеся хищниками, встречаются реже).

Наблюдаемое нами уменьшение количества и разнообразия конодонтов в интервалах, прилегающих к границе между девоном и карбоном, может быть связано с Хангенбергским глобальным вымиранием, которое оказалось губительным не только для бентосных, но и нектонных обитателей девонских морей [38]. Результатом данного вымирания стал крупнейший биотический кризис, который привел к существенной перестройке конодонтовых комплексов на рубеже фаменского и турнейского веков.

3.2. Граница между девонской и каменноугольной системами. На данном этапе исследования в каждой скважине удалось установить интервалы глубин, между которыми располагается граница девонской и каменноугольной систем. В скважине 1494 (Первомайское) этот интервал имеет мощность 1.85 м и зафиксирован на гл. 1479.80–1477.95 м (рис. 2). В скважине 1915 (Бондюжское) пограничный интервал, мощностью 3 м, установлен на гл. 1391–1387.95 м (рис. 5). Указанные интервалы пока не охарактеризованы палеонтологическими данными; в настоящее время начата работа по выделению из них конодонтов и другой микрофауны. Установленные в изученных скважинах пограничные интервалы девона и карбона уже сейчас являются положительным результатом в практической стратиграфии Волго-Уральской нефтегазоносной провинции.

3.3. История развития конодонтов. В изученных разрезах четко прослежена этапность в развитии конодонтов, разделенная Хангенбергским глобальным событием массового вымирания. Так, девонский период характеризуется развитием родов *Palmatolepis*, *Branmehla* и *Bispathodus*. Встреченные здесь конодонты *Palmatolepis gracilis expansa* Sandberg et Ziegler, *Pal. gracilis gracilis* Branson et Mehl, *Pal. gracilis sigmoidalis* Ziegler и *Branmehla disparilis* (Branson et Mehl) пользуются широким распространением и дают возможность не только уверенно датировать вмещающие отложения, но и проводить глобальную корреляцию разрезов Сарайлинского прогиба. Преобладание пальматолеписов в составе конодонтовых комплексов характерно для глубоководных фаций открытого моря. Все девонские конодонты обладают хорошей сохранностью, не несут следов переотложения и транспортировки, в комплексах присутствуют многочисленные рамиформные элементы и скелетные остатки бентосной фауны (губки, сколекодонты, остракоды, криноидеи, брахиоподы), что может свидетельствовать о спокойной гидродинамической обстановке и нормальной солености девонского палеобассейна.

В каменноугольном периоде состав конодонтовых комплексов кардинально обновляется. Начало турнейского века характеризуется расцветом рода *Siphonodella*, быстро эволюционирующие виды которого дают возможность широкого использования конодонтов для зонального расчленения турнейского яруса. В изученных разрезах сифоноделлы многочис-

ленны и представлены зональными видами широкого распространения, что позволило выделить зоны стандартной конодонтовой шкалы.

В отложениях зон *duplicata* и *quadruplicata* нижней части турнейского яруса доминируют крупные экземпляры сифоноделл; передняя часть платформы у таких форм часто сломана. Рамиформные разновидности встречаются крайне редко. Преобладание сифоноделл свидетельствует о глубоководной обстановке. Сортировка конодонтового материала может указывать на осадконакопление в относительно подвижной морской среде. Сопутствующая фауна, представленная преимущественно радиоляриями – планктонными организмами, свидетельствует либо о значительной глубине бассейна, либо о его аноксии, препятствующей обитанию бентосных организмов.

В скважине 1915 вверх по разрезу турне, выше зоны *quadruplicata* (гл. 1366.60–1365.4 м), наблюдается постепенное сокращение количества *Siphonodella* и появление полигнатусов, характерных для более мелководных обстановок. Это может указывать на постепенное обмеление бассейна. В данной части изученного интервала присутствуют в основном ювенильные формы, что может свидетельствовать в целом о неблагоприятной обстановке для обитания конодонтов в это время.

Полученные данные по зональному расчленению пограничных девонско-каменноугольных отложений в целом подтверждают и дополняют материалы Унифицированной стратиграфической схемы нижнего карбона Волго-Уральского субрегиона, утвержденной в 2023 г. [12]. Вместе с тем они выявили ряд проблем в региональной стратиграфии, из которых самой существенной является стратиграфический объем свит, отвечающих сарайлинской толще. В настоящее время в осевых зонах ККСП нефтематеринской сарайлинской толще соответствуют малокустовская свита (гумеровский, малевский и упинский горизонты) и маркетовская свита (черепетский и кизеловский горизонты) (рис. 9). В бортовых зонах сарайлинской толще соответствуют малокустовская свита и нижняя часть пилюгинской свиты (черепетский и кизеловский горизонты).

В изученных скважинах исследуемый интервал, рассматриваемый как сарайлинская толща, согласно Унифицированной схеме, включает две свиты: малокустовскую и маркетовскую. В скважине 1915 маркетовская свита (зона *quadruplicata*) отличается от подстилающей малокустовской более глинистым составом пород. В скважине 1494 граница между этими свитами литологически не выражена и может быть определена только по конодонтам, что противоречит смыслу выделения свит. Вероятно, последующие исследования должны скорректировать объемы малокустовской и маркетовской свит Унифицированной схемы нижнего карбона.

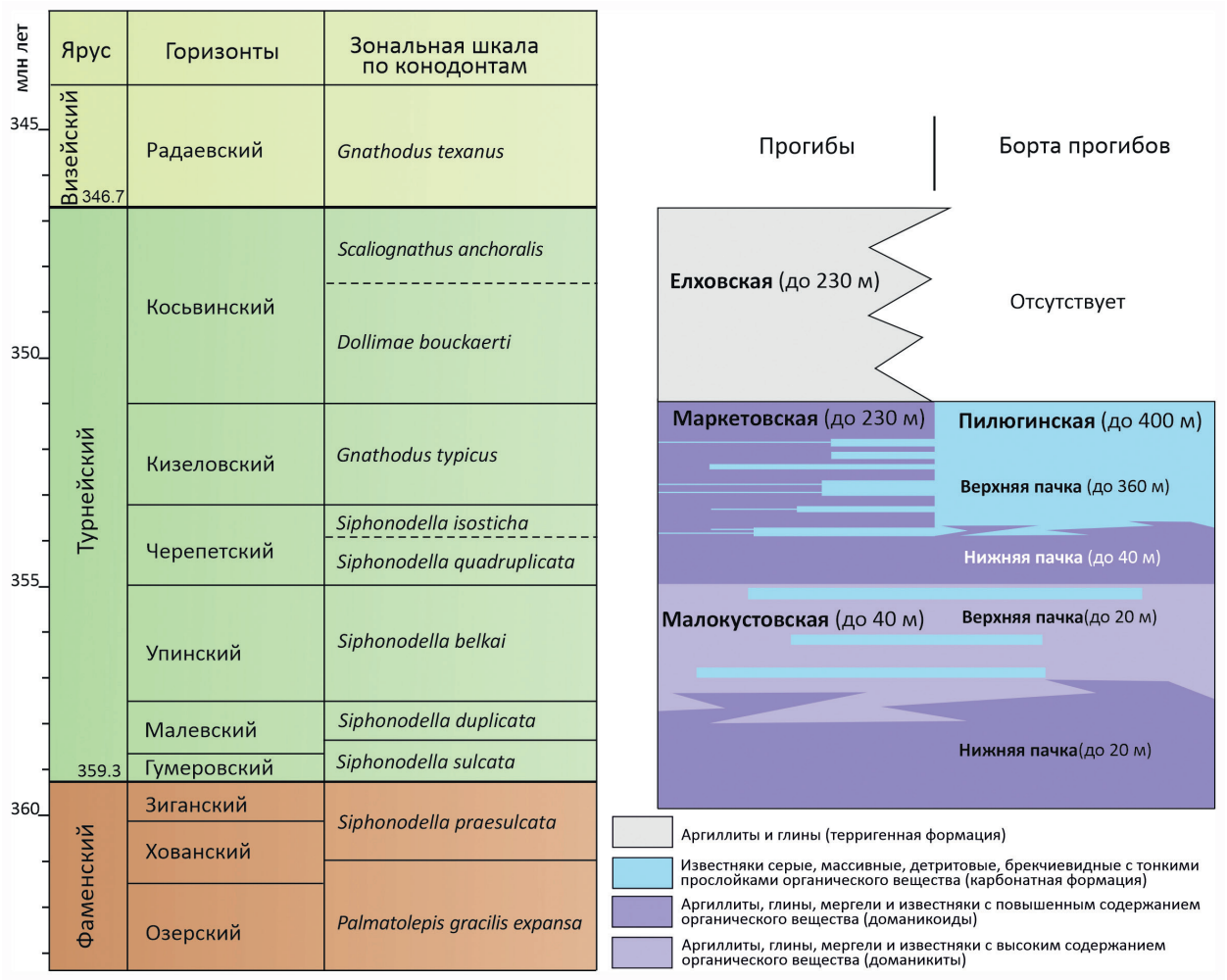


Рис. 9. Соотношение сарайлинской толщи со свитами Унифицированной стратиграфической схемы нижнего карбона Волго-Уральского субрегиона, утвержденной в 2023 г. [12]; хронологическая шкала дана по [22, 23]

Fig. 9. Correlation of the Sarailinskaya Formation with the formations of the Unified Stratigraphic Scheme for the Lower Carboniferous of the Volga-Ural subregion approved in 2023 [12]; the chronological scale is based on [22, 23]

Заключение

1. В пограничных девонско-каменноугольных отложениях скв. 1494 (Первомайское) и скв. 1915 (Бондюжское) Сарайлинского прогиба ККСП определены конодонтовые зоны стандартной конодонтовой шкалы: в верхней части фамена – зона *expansa*, в нижней части турне – зоны *duplicata* и *quadruplicata*.

2. Между выделенными зональными подразделениями девона и карбона в обеих скважинах имеется интервал, который предположительно отвечает конодонтовым зонам *praesulcata* (верхний фамен) и *sulcata* (основание турне), то есть пограничным зонам девонской и каменноугольной систем. В скважине 1494 этот интервал зафиксирован на гл. 1479.80–1477.95 м и имеет мощность 1.85 м. В скважине 1915 этот интервал, мощностью 3 м, определен на гл. 1391.60–1387.95 м.

3. Анализ истории развития конодонтов на рубеже девона и карбона в изученных скважинах показывает, что в конце фамена преобладают роды *Palmatolepis*, *Branmehla* и *Bispathodus*, а в начале каменноугольного периода доминирует род *Siphonodella*.

4. Отложения фаменского и нижней части турнейского ярусов Сарайлинской впадины ККСП формировались в глубоководной морской обстановке. В течение турнейского века отмечено постепенное обмеление морского бассейна.

5. Результаты работы позволили выявить наличие проблемных стратиграфических интервалов, предположительно соответствующих зонам *praesulcata*, *sulcata* и *belkae* стандартной конодонтовой шкалы и отличающихся уменьшением количества и разнообразия конодонтов. Эти интервалы требуют более детального отбора проб и дополнительного изучения.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Conflicts of Interest. The authors declare no conflicts of interest.

Литература

1. *Халымбаджа В.Г.* Конодонты верхнего девона востока Русской платформы, Южного Тимана, Полярного Урала и их стратиграфическое значение. Казань: Изд-во Казанск. ун-та, 1982. 85 с.
2. *Халымбаджа В.Г.* Этапы развития конодонтов в позднем девоне // Бюлл. МОИП. Отдел. геол. 2001. Т. 76, Вып. 5. С. 33–37.
3. *Халымбаджа В.Г., Чернышева Н.Г.* Конодонты верхнедевонских отложений Волго-Камского края и их стратиграфическое значение // Труды геологич. ин-та г. Казани. Казань: Изд-во Казанск. ун-та, 1969. Вып. 24. С. 155–158.
4. *Халымбаджа В.Г., Чернышева Н.Г.* Стратиграфическое значение конодонтов верхнего девона Волго-Камского края и возможности их использования для межрегиональной корреляции // Доклады АН СССР. 1969. Т. 184, № 5. С. 1170–1173.
5. *Халымбаджа В.Г., Чернышева Н.Г.* Конодонты рода *Ancyrodella* из девонских отложений Волго-Камского края и их стратиграфическое значение // Биостратиграфия и палеонтология палеозойских отложений Востока Русской платформы и Западного Приуралья. Казань: Изд-во Казанск. ун-та, 1970. С. 81–103.
6. *Халымбаджа В.Г., Чернышева Н.Г.* Конодонты рода *Belodella* из верхнедевонских отложений Волго-Камского края // Биостратиграфия и палеонтология палеозойских отложений Востока Русской платформы и Западного Приуралья. Казань: Изд-во Казанск. ун-та. 1970. С. 104–116.
7. *Сунгатуллина Г.М.* Эволюция конодонтов в среднем и позднем карбоне на востоке Русской плиты // Новости палеонтологии и стратиграфии. 2008. Т. 49, Вып. 10–11. С. 52–56.
8. *Сунгатуллина Г.М.* Биостратиграфия верхнекаменноугольных отложений востока Русской плиты // Учен. зап. КГУ. Естеств. науки. 2008. Т.150, кн. 3. С. 183–197.
9. *Sungatullina G.M.* Determination of the Bashkirian–Moscovian boundary in the Volga region via conodont species *Declinognathodus donetzianus* Nemirovskaya // Geol. Mag. 2014. V. 151, No 2. P. 299–310. https://doi.org/10.1017/S001675681300112X.
10. *Ступакова А.В., Калмыков Г.А., Коробова Н.И., Фадеева Н.П., Гатовский Ю.А., Суслова А.А., Сауткин Р.С., Пронина Н.В., Большакова М.А., Завьялова А.П., Чупахина В.В., Петракова Н.Н., Мифтахова А.А.* Доманиковые отложения Волго-Уральского бассейна – типы разреза, условия формирования и перспективы нефтегазоносности // Георесурсы. 2017. Спецвыпуск. Ч. 1. С. 112–124. http://doi.org/10.18599/grs.19.12.
11. *Hou H., Ma X., Zhou H., Ogg J.G., Shen Y.* The End-Devonian Hangenberg Event and its aftermath in South China: Stratigraphic and sedimentary records from shallow to deep water facies // Earth-Sci. Rev. 2022. V. 232. Art. 104137. https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2022.104137.
12. *Фортунатова Н.К., Зайцева Е.Л., Бушуева М.А., Ермолова Т.Е., Михеева А.И., Ступак А.А., Баранова А.В., Кононова Л.И., Мамонтов Д.А., Харченко С.И., Авдеева А.А., Канев А.С., Евдокимов Н.В., Гончаров Е.О., Зорин А.Б., Белоусов Г.А., Городков А.Б., Шишкина Т.Ю., Володина А.Г., Холмянская Н.Ю., Кравченко М.С., Афанасьева М.С., Евдокимова И.О.* Страти-

графия нижнего карбона Волго-Уральского субрегиона (материалы к актуализации стратиграфической схемы). М.: ВНИГНИ, 2023. 288 с.

13. *Afanasieva M.S., Kononova L.I., Zaytseva E.L., Baranova A.V.* Lower Tournaisian (Lower Carboniferous) microfauna of the Volga–Ural Basin (Russia) // Paleontol. J. 2023. V. 57, No S1. P. S1–S30. https://doi.org/10.1134/S0031030123600208.
14. *Пазухин В.Н.* Биостратиграфия верхнего девона и нижнего карбона Башкирского Приуралья по конодонтам // Биостратиграфия, палеогеография и события в девоне и нижнем карбоне (Международная подкомиссия по стратиграфии девона / Проект 596 МПГК): матер. Междунар. конф. памяти Е.А. Елкина, Уфа, Новосибирск, 20 июля – 10 авг. 2011 г. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2011. С. 126–129.
15. *Плотицын А.Н.* Конодонты и стратиграфия верхнефаменско-турнейских отложений севера Урала и гряды Чернышева: дис. … канд. геол.-минерал. наук. Сыктывкар, 2016. 236 с.
16. *Амон Э.О.* Палеонтология микрофоссилий (микропалеонтология): учебное пособие. Екатеринбург: Изд-во УГГУ, 2011. 520 с.
17. *Иванов К.С.* Методы поисков и выделения конодонтов. Методические рекомендации. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1987. 117 с.
18. Зональная стратиграфия фанерозоя России / Науч. ред. Т.Н. Корень. СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ, 2006. 256 с.
19. *Пазухин В.Н.* Филогения конодонтов рода *Siphonodella* // Новости палеонтологии и стратиграфии. 2008. Т. 49, Вып. 10–11. С. 41–44.
20. *Plotitsyn A.N., Zhuravlev A.V.* Morphology of the early ontogenetic stages of advanced siphonodellids (Conodnta, Early Carboniferous) // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2016. № 8. С. 21–26. https://doi.org/10.19110/2221-1381-2016-8-21-26.
21. *Фортунатова Н.К., Зайцева Е.Л., Кононова Л.И., Баранова А.В., Бушуева М.А., Михеева А.И., Афанасьева М.С., Обуховская Т.Г.* Литолого-фациальная и биостратиграфическая характеристика верхнедевонских отложений опорной скважины 1 Мелекесская (Мелекесская впадина, Волго-Уральская область) // Бюлл. МОИП. Отдел геол. 2018. Т. 93, № 5–6. С. 3–49.
22. *Aretz M., Herbig H.G., Wang X.D., Gradstein F.M., Agterberg F.P., Ogg J.G.* Chapter 23 – The Carboniferous period // Gradstein F.M., Ogg J.G., Schmitz M.B., Ogg G.M. (Eds.) Geologic Time Scale 2020. Amsterdam: Elsevier, 2020. V. 2. P. 811–874. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824360-2.00023-1.
23. *Becker R.T., Marshall J.E.A., Da Silva A.-C., Agterberg F.P., Gradstein F.M., Ogg J.G.* Chapter 22 – The Devonian period // Gradstein F.M., Ogg J.G., Schmitz M.B., Ogg G.M. (Eds.) Geologic Time Scale 2020. Amsterdam: Elsevier, 2020. V. 2. P. 733–810. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824360-2.00022-X.
24. *Becker R.T., Hartenfels S., Aboussalam Z.S., Tragelehn H., Brice D., El Hassani A.* The Devonian-Carboniferous boundary at Lalla Mimouna (northern Maider) – a progress report // Becker R.T., El Hassani A., Tahiri A. (Eds.) International Field Symposium "The Devonian and Lower Carboniferous of northern Gondwana", Field Guidebook. Doc. 27. Rabat: L'Inst. Sci., 2013. P. 109–120.
25. *Habibi T., Corradini C., Yazdi M.* Conodont biostratigraphy of the Upper Devonian–Lower Carboniferous Shahmirzad section, central Alborz, Iran // Geobios. 2008. V. 41, No 6. P. 763–777. https://doi.org/10.1016/j.geobios.2008.04.002.
26. *Huang Y.-Z., Qi Y.-P., Wang Q.-L., Yao L., Chen J.-T.* Latest Devonian–Early Mississippian conodont biostratigraphy in the Naqing section, Guizhou, South China // Palaeoworld. 2024. V. 33, No 2. P. 307–327. https://doi.org/10.1016/j.palwor.2023.02.004.
27. *Sandberg C.A., Streel M., Scott R.A.* Comparison between conodont zonation and spore assemblages at the Devonian-Carboniferous boundary in the western and central United States and in Europe // Septième Congrès International de Stratigraphie et de Géologie du Carbonifère (August 23–28, 1971). Krefeld: Geol. Landesamt Nordrhein-Westfalen, 1972. V. 1. P. 179–203.

28. *Sandberg C.A., Ziegler W., Leuteritz K., Brill S.M.* Phylogeny, speciation, and zonation of Siphonodella (Conodonta, Upper Devonian and Lower Carboniferous) // Newsl. Stratigr. 1978. V. 7, No 2. P. 102–120. https://doi.org/10.1127/nos/7/1978/102.
29. *Ziegler W., Sandberg C.A. Palmatolepis*-based revision of upper part of standard Late Devonian conodont zonation // Clark D.L. (Ed.) Conodont Biofacies and Provincialism. Ser.: GSA Special Papers. Vol. l96. Boulder, CO: Geol. Soc. Am., 1984. V. l96. P. 179–194. https://doi.org/10.1130/SPE196-p179.
30. *Ziegler W., Sandberg C.A.* The Late Devonian standard conodont zonation // Cour. Forschungsinst. Senckenberg. 1990. Bd. 121. 115 S.
31. Ziegler W. Taxionomie und Phylogenie oberdevonischer Conodonten und ihre stratigraphische Bedeutung // Abh. Hess. Landesamtes Bodenforsch. 1962. H. 38. 166 S.
32. *Ziegler W.* Eine neue Conodontenfauna aus dem höchsten Oberdevon // Forstschr. Geol. Rheinl. Westfalen. 1969. Bd. 17. S. 179–191.
33. *Ziegler* W. Conodont stratigraphy of the European Devonian // Stweet W.C., Bergstrom S.M. (Eds.) Symposium on Conodont Biostratigraphy. Ser.: GSA Memoirs. V. 127. Boulder, CO: Geol. Soc. Am., 1971. P. 227–284. https://doi.org/10.1130/MEM127-p227.
34. *Xiong J.* On the Devonian–Carboniferous boundary and correlation in South China // Oil Gas Geol. 1983. V. 4, No 4. P. 337–352. https://doi.org/10.11743/ogg19830401. (In Chinese)
35. Постановления Межведомственного стратиграфического комитета и его постоянных комиссий. Вып. 34. СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ, 2003. 46 с.
36. *Мавринская Т.М., Шарипова А.Р., Пазухин В.Н.* Конодонты фаменского яруса верхнего девона – турнейского яруса нижнего карбона Магнитогорского рудного поля // Геологический вестник. 2023. Вып. 3. С. 87–97. https://doi.org/10.31084/2619-0087/2023-3-8.
37. *Пазухин В.Н., Кулагина Е.И.* Стратиграфия карбона Залаирского синклинория (Южный Урал) // Бюл. МОИП. Отд. геол. 2014. Т. 89, Вып. 6. С. 19–44.
38. *Седаева К.М., Рябинкина Н.Н., Кулешов В.Н., Валяева О.В.* Отражение Хангенбергского глобального геологического события рубежа девона и карбона в разрезах западного склона Приполярного (р. Кожим) и Южного (р. Сиказа) Урала // Литосфера. 2010. № 6. С. 25–37.

References

1. Khalymbadzha V.G. *Konodonty verkhnego devona vostoka Russkoi platformy, Yuzhnogo Timana, Polyarnogo Urala i ikh stratigraficheskoe znachenie* [Upper Devonian Conodonts of the Eastern Russian Platform, Southern Timan, and Polar Urals and Their Stratigraphic Significance]. Kazan, Izd. Kazan. Univ., 1982. 85 p. (In Russian)
2. Khalymbadzha V.G. Stages of conodont development in the Late Devonian. *Byull. MOIP. Otd. Geol.*, 2001, vol. 76, no. 5, pp. 33–37. (In Russian)
3. Khalymbadzha V.G., Chernysheva N.G. Conodonts in the Upper Devonian of the Volga-Kama region and their stratigraphic significance. In: *Trudy geologicheskogo instituta g. Kazani* [Proceedings of the Geological Institute of Kazan]. Vol. 24. Kazan, Izd. Kazan. Univ., 1969, pp. 155–158. (In Russian)
4. Khalymbadzha V.G., Chernysheva N.G. Stratigraphic significance of conodonts in the Upper Devonian of the Volga-Kama region and their possible use for interregional correlation. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1969, vol. 184, no 5, pp. 1170–1173. (In Russian)
5. Khalymbadzha V.G., Chernysheva N.G. Conodonts of the genus *Ancyrodella* from the Devonian of the Volga-Kama region and their stratigraphic significance. In: *Biostratigrafiya i paleontologiya paleozoiskikh otlozhenii Vostoka Russkoi platformy i Zapadnogo Priural'ya* [Biostratigraphy and Paleontology of Paleozoic Deposits of the Eastern Russian Platform and Western Cis-Urals]. Kazan, Izd. Kazan. Univ., 1970. pp. 81–103. (In Russian)
6. Khalymbadzha V.G., Chernysheva N.G. Conodonts of the genus *Belodella* from the Upper Devonian of the Volga-Kama region. In: *Biostratigrafiya i paleontologiya paleozoiskih otlozhenii Vostoka Russkoi*

platformy i Zapadnogo Priural'ya [Biostratigraphy and Paleontology of Paleozoic Deposits of the Eastern Russian Platform and Western Cis-Urals]. Kazan, Izd. Kazan. Univ., 1970, pp. 104–116. (In Russian)

7. Sungatullina G.M. Evolution of conodonts in the Middle and Late Carboniferous of the eastern Russian Platform. *Nov. Paleontol. Stratigr.*, 2008, vol. 49, nos. 10–11, pp. 52–56. (In Russian)
8. Sungatullina G.M. Biostratigraphy of Upper-Carbonic deposits in the East of Russian Plate by conodonts. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2008, vol. 150, no. 3. pp. 183–197. (In Russian)
9. Sungatullina G.M. Determination of the Bashkirian–Moscovian boundary in the Volga region via conodont species *Declinognathodus donetzianus* Nemirovskaya. *Geol. Mag.*, 2014, vol. 151, no. 2, pp. 299–310. https://doi.org/10.1017/S001675681300112X.
10. Stoupakova A.V., Kalmykov G.A., Korobova N.I., Fadeeva N.P., Gatovskii Y.A., Suslova A.A., Sautkin R.S., Pronina N.V., Bolshakova M.A., Zavyalova A.P., Chupakhina V.V., Petrakova N.N., Miftahova A.A. Domanic deposits of the Volga-Ural basin – types of section, conditions of formation and prospects for oil and gas potential. *Georesursy*, 2017, spec. no., pt. 1, pp. 112–124. http://doi.org/10.18599/grs.19.12. (In Russian)
11. Hou H., Ma X., Zhou H., Ogg J.G., Shen Y. The End-Devonian Hangenberg Event and its aftermath in South China: Stratigraphic and sedimentary records from shallow to deep water facies. *Earth-Sci. Rev.*, 2022, vol. 232, art. 104137. https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2022.104137.
12. Fortunatova N.K., Zaitseva E.L., Bushueva M.A., Ermolova T.E., Mikheeva A.I., Stupak A.A., Baranova A.V., Kononova L.I., Mamontov D.A., Kharchenko S.I., Avdeeva A.A., Kanev A.S., Evdokimov N.V., Goncharov E.O., Zorin A.B., Belousov G.A., Gorodkov A.B., Shishkina T.Yu., Volodina A.G., Kholmyanskaya N.Yu., Kravchenko M.S., Afanas'eva M.S., Evdokimova I.O. *Stratigrafiya nizhnego karbona Volgo-Ural'skogo subregiona (materialy k aktualizatsii stratigraficheskoi skhemy)* [Stratigraphy of the Lower Carboniferous in the Volga-Ural Subregion (Materials for Updating the Stratigraphic Scheme)]. Moscow, VNIGNI, 2023. 288 p. (In Russian)
13. Afanasieva M.S., Kononova L.I., Zaytseva E.L., Baranova A.V. Lower Tournaisian (Lower Carboniferous) microfauna of the Volga–Ural Basin (Russia). *Paleontol. J.*, 2023, vol. 57, no. S1, pp. S1–S30. https://doi.org/10.1134/S0031030123600208.
14. Pazukhin V.N. Biostratigraphy of the Upper Devonian and Lower Carboniferous of the Bashkir Cis-Urals based on conodonts. In: *Biostratigrafiya, paleogeografiya i sobytiya v devone i nizhnem karbone (Mezhdunarodnaya podkomissiya po stratigrafii devona / Proekt 596 MPGK): mater. Mezhdunar. konf. pamyati E.A. Elkina, Ufa, Novosibirsk, 20 iyulya–10 avg. 2011 g.* [Biostratigraphy, Paleogeography, and Events in the Devonian and Lower Carboniferous (International Subcommission on Devonian Stratigraphy / IGCP Project 596): Proc. Int. Conf. in Memory of E.A. Elkin, Ufa, Novosibirsk, July 20–August 10, 2011)]. Novosibirsk, Izd. Sib. Otd. Ross. Akad. Nauk, 2011, pp. 126–129. (In Russian)
15. Plotitsyn A. N. Conodonts and stratigraphy of the Upper Famennian–Tournaisian deposits in the Northern Urals and Chernyshev Ridge. *Cand. Sci. (Geology and Mineralogy) Diss.* Syktyvkar, 2016. 236 p. (In Russian)
16. Amon E.O. *Paleontologiya mikrofossilii (mikropaleontologiya): uchebnoe posobie* [Paleontology of Microfossils (Micropaleontology): A Study Guide]. Yekaterinburg, Izd. UGGU, 2011. 520 p. (In Russian)
17. Ivanov K.S. *Metody poiskov i vydeleniya konodontov. Metodicheskie rekomendatsii* [Techniques for Conodont Recovery and Identification. Methodical Guidelines]. Sverdlovsk, UNTs Akad. Nauk SSSR, 1987. 117 p. (In Russian)
18. Koren' T.N. (Ed.) *Zonal'naya stratigrafiya fanerozoya Rossii* [Stratigraphic Zonation of the Phanerozoic in Russia]. St. Petersburg, Izd. VSEGEI, 2006. 256 p. (In Russian)
19. Pazukhin V.N. Phylogeny of the conodont genus *Siphonodella*. *Nov. Paleontol. Stratigr.*, 2008, vol. 49, nos. 10–11, pp. 41–44. (In Russian)

20. Plotitsyn A.N., Zhuravlev A.V. Morphology of the early ontogenetic stages of advanced siphonodellids (Conodnta, Early Carboniferous). *Vestn. IG Komi SC UB RAS*, 2016, no. 8, pp. 21–26. https://doi.org/10.19110/2221-1381-2016-8-21-26.
21. Fortunatova N.K., Zaitseva E.L., Kononova L.I., Baranova A.V., Bushueva M.A., Mikheeva A.I., Afanas'eva M.S., Obukhovskaya T.G. Upper Devonian lithology and biostratigraphy of the reference borehole 1 Melekess (Melekess Depression, Volga-Ural region). *Byull. MOIP. Otd. Geol.*, 2018. vol. 93, nos. 5–6, pp. 3–49. (In Russian)
22. Aretz M., Herbig H.G., Wang X.D., Gradstein F.M., Agterberg F.P., Ogg J.G. Chapter 23 – The Carboniferous period. In: Gradstein F.M., Ogg J.G., Schmitz M.B., Ogg G.M. (Eds.) *Geologic Time Scale 2020*. Vol. 2. Amsterdam, Elsevier, 2020, pp. 811–874. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824360-2.00023-1.
23. Becker R.T., Marshall J.E.A., Da Silva A.-C., Agterberg F.P., Gradstein F.M., Ogg J.G. Chapter 22 – The Devonian period. In: Gradstein F.M., Ogg J.G., Schmitz M.B., Ogg G.M. (Eds.) *Geologic Time Scale 2020*. Amsterdam, Elsevier, 2020. Vol. 2, pp. 733–810. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824360-2.00022-X.
24. Becker R.T., Hartenfels S., Aboussalam Z.S., Tragelehn H., Brice D., El Hassani A. The Devonian-Carboniferous boundary at Lalla Mimouna (northern Maider) – a progress report. In: Becker R.T., El Hassani A., Tahiri A. (Eds.) *International Field Symposium "The Devonian and Lower Carboniferous of northern Gondwana", Field Guidebook*. Doc. 27. Rabat, L'Inst. Sci., 2013, pp. 109–120.
25. Habibi T., Corradini C., Yazdi M. Conodont biostratigraphy of the Upper Devonian–Lower Carboniferous Shahmirzad section, central Alborz, Iran. *Geobios*, 2008, vol. 41, no. 6, pp. 763–777. https://doi.org/10.1016/j.geobios.2008.04.002.
26. Huang Y.-Z., Qi Y.-P., Wang Q.-L., Yao L., Chen J.-T. Latest Devonian–Early Mississippian conodont biostratigraphy in the Naqing section, Guizhou, South China. *Palaeoworld*, 2024, vol. 33, no. 2, pp. 307–327. https://doi.org/10.1016/j.palwor.2023.02.004.
27. Sandberg C.A., Streel M., Scott R.A. Comparison between conodont zonation and spore assemblages at the Devonian-Carboniferous boundary in the western and central United States and in Europe. *Septième Congrès International de Stratigraphie et de Géologie du Carbonifère (August 23–28, 1971)*. Vol. 1. Krefeld, Geol. Landesamt Nordrhein-Westfalen, 1972, pp. 179–203.
28. Sandberg C.A., Ziegler W., Leuteritz K., Brill S.M. Phylogeny, speciation, and zonation of Siphonodella (Conodonta, Upper Devonian and Lower Carboniferous). *Newsl. Stratigr.*, 1978, vol. 7, no. 2, pp. 102–120. https://doi.org/10.1127/nos/7/1978/102.
29. Ziegler W., Sandberg C.A. *Palmatolepis*-based revision of upper part of standard Late Devonian conodont zonation. In: Clark D.L. (Ed.) *Conodont Biofacies and Provincialism*. Ser.: GSA Special Papers. Vol. l96. Boulder, CO, Geol. Soc. Am., 1984, pp. 179–194. https://doi.org/10.1130/SPE196-p179.
30. Ziegler W., Sandberg C.A. The Late Devonian standard conodont zonation. *Cour. Forschungsinst. Senckenberg*, 1990, Bd. 121. 115 S.
31. Ziegler W. Taxionomie und Phylogenie oberdevonischer Conodonten und ihre stratigraphische Bedeutung. *Abh. Hess. Landesamtes Bodenforsch.*, 1962, H. 38. 166 S. (In German)
32. Ziegler W. Eine neue Conodontenfauna aus dem höchsten Oberdevon. *Forstschr. Geol. Rheinl. Westfalen*, 1969, Bd. 17, S. 179–191. (In German)
33. Ziegler W. Conodont stratigraphy of the European Devonian. In: Stweet W.C., Bergstrom S.M. (Eds.) *Symposium on Conodont Biostratigraphy*. Ser.: GSA Memoirs. Vol. 127. Boulder, CO, Geol. Soc. Am., 1971, pp. 227–284. https://doi.org/10.1130/MEM127-p227.
34. Xiong J. On the Devonian–Carboniferous boundary and correlation in South China. *Oil Gas Geol.*, 1983, vol. 4, no. 4, pp. 337–352. https://doi.org/10.11743/ogg19830401. (In Chinese)
35. Resolutions of the Interdepartmental Stratigraphic Committee and Its Permanent Commissions. Vol. 34. St. Petersburg, Izd. VSEGEI, 2003. 46 p. (In Russian)

36. Mavrinskaya T.M., Sharipova A.R., Pazukhin V.N. Conodonts from the Famennian Stage of the Upper Devonian–Tournaisian Stage of the Lower Carboniferous in the Magnitogorsk ore field. *Geol. Vestn.*, 2023, no. 3, pp. 87–97. https://doi.org/10.31084/2619-0087/2023-3-8. (In Russian)

37. Pazukhin V.N., Kulagina E.I. Carboniferous stratigraphy of the Zilair Synclynorium (Southern Urals). *Byull. MOIP. Otd. Geol.*, 2014, vol. 89, no. 6. pp. 19–44. (In Russian)

38. Sedaeva K.M., Ryabinkina N.N., Kuleshov V.N., Valyaeva O.V. The Devonian–Carbonifeous global Hangenberg Event on the western slope of the Circumpolar (Kozhim River) and Southern (Sikaza River) Urals. *Litosfera*, 2010, no. 6, pp. 25–37. (In Russian)

Информация об авторах

Гузаль Марсовна Сунгатуллина, кандидат геолого-минералогических наук, доцент, доцент кафедры палеонтологии и стратиграфии Института геологии и нефтегазовых технологий, Казанский (Приволжский) федеральный университет

E-mail: *Guzel.Sungatullina@kpfu.ru*

ORCID: http://orcid.org/0000-0002-8529-0857

Владимир Владимирович Силантьев, доктор геолого-минералогических наук, профессор, заведующий кафедрой палеонтологии и стратиграфии Института геологии и нефтегазовых технологий, Казанский (Приволжский) федеральный университет

E-mail: *Vladimir.Silantiev@kpfu.ru*

ORCID: http://orcid.org/0000-0003-2858-0708

Динара Надировна Мифтахутдинова, кандидат геолого-минералогических наук, старший преподаватель кафедры палеонтологии и стратиграфии Института геологии и нефтегазовых технологий, Казанский (Приволжский) федеральный университет

E-mail: *Dinara.Miftakhutdinova@kpfu.ru*

ORCID: http://orcid.org/0000-0002-9115-1343

Альберт Феликсович Сафаров, заместитель начальника отдела поисковой и разведочной геологии, ТатНИПИнефть, ПАО «Татнефть»

E-mail: *albert-safarov@yandex.ru*

Марат Фанисович Валидов, ведущий инженер, начальник петрофизического отдела центра превосходства цифровых технологий в нефтегазовой отрасли Института геологии и нефтегазовых технологий, Казанский (Приволжский) федеральный университет

E-mail: *MaFValidov@kpfu.ru*

Булат Галиевич Ганиев, кандидат технических наук, начальник департамента разработки месторождений, Татнефть-Добыча, ПАО «Татнефть»

E-mail: *GanievBG@tatneft.ru*

Кирилл Дмитриевич Шуматбаев, кандидат геолого-минералогических наук, главный эксперт по петрофизическим исследованиям департамента разработки месторождений, Татнефть-Добыча, ПАО «Татнефть»

E-mail: *Shumatbaevkd@tatneft.ru*

Ришат Минехарисович Хабипов, начальник отдела мониторинга разработки месторождений и недропользования департамента разработки месторождений, Татнефть-Добыча, ПАО «Татнефть»

E-mail: *HabipovRM@tatneft.ru*

Author Information

Guzal M. Sungatullina, Cand. Sci. (Geology and Mineralogy), Associate Professor, Department of Paleontology and Stratigraphy, Institute of Geology and Petroleum Technologies, Kazan Federal University

E-mail: *Guzel.Sungatullina@kpfu.ru*

ORCID: http://orcid.org/0000-0002-8529-0857

Vladimir V. Silantiev, Dr. Sci. (Geology and Mineralogy), Full Professor, Head of Department of Paleontology and Stratigraphy, Institute of Geology and Petroleum Technologies, Kazan Federal University
E-mail: *Vladimir.Silantiev@kpfu.ru*
ORCID: http://orcid.org/0000-0003-2858-0708

Dinara N. Miftakhutdinova, Cand. Sci. (Geology and Mineralogy), Senior Lecturer, Department of Paleontology and Stratigraphy, Institute of Geology and Petroleum Technologies, Kazan Federal University
E-mail: *Dinara.Miftakhutdinova@kpfu.ru*
ORCID: http://orcid.org/0000-0002-9115-1343

Albert F. Safarov, Deputy Head of Geological Prospecting and Exploration Department, TatNIPIneft, PJSC Tatneft
E-mail: *albert-safarov@yandex.ru*

Marat F. Validov, Leading Engineer, Head of Petrophysical Department, Center for Excellence of Digital Technologies in the Oil and Gas Industry, Institute of Geology and Petroleum Technologies, Kazan Federal University
E-mail: *MaFValidov@kpfu.ru*

Bulat G. Ganiev, Cand. Sci. (Technology), Head of Field Development Department, Tatneft-Dobycha, PJSC Tatneft
E-mail: *GanievBG@tatneft.ru*

Kirill D. Shumatbaev, Cand. Sci. (Geology and Mineralogy), Chief Expert in Petrophysical Research of Field Development Department, Tatneft-Dobycha, PJSC Tatneft
E-mail: *Shumatbaevkd@tatneft.ru*

Rishat M. Khabipov, Head of Field Development and Subsoil Use Monitoring Division, Field Development Department, Tatneft-Dobycha, PJSC Tatneft
E-mail: *HabipovRM@tatneft.ru*

Поступила в редакцию 20.08.2024 Received August 20, 2024
Принята к публикации 07.10.2024 Accepted October 7, 2024

Оригинальная статья

УДК 551.4.013+551.4.023
https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.1.154-180

Опыт классификации отложений на эрозионных берегах реки Оки по их гранулометрическому составу

А.Ю. Воробьев[1] ✉, А.С. Кадыров[1], Е.В. Бургов[2,3], Д.С. Локтеев[4], А.А. Балобина[5]

[1]Рязанский государственный университет имени С.А. Есенина, г. Рязань, Россия
[2]Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», г. Москва, Россия
[3]Институт проблем экологии и эволюции имени А.Н. Северцова Российской академии наук, г. Москва, Россия
[4]Московский государственный университет геодезии и картографии, г. Москва, Россия
[5]Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы, г. Москва, Россия

✉*a.vorobyov90@mail.ru*

Аннотация

Представлены результаты обзора литологического разнообразия грунтов в днище долины реки Оки на ее рязанском участке. В ходе полустационарных исследований рельефообразующих процессов произведен отбор 231 пробы отложений на пойменных русловых склонах с выраженным эрозионным рельефом. Дополнив отбор геологического материала фиксацией топографии с помощью беспилотных летательных аппаратов (БПЛА), удалось разместить на продуктах геоинформационного моделирования границы осадочных фаций, вскрывающихся на эрозионных откосах геоморфологических полустационаров. Гранулометрический анализ гидравлическим и ситовым методами и анализ распределения в геологических телах крупного кластического материала стали основой для оценки механического состава рельефа окских берегов. Соотношение песка, алеврита и глины с помощью кластеризации и машинного обучения показало, что все разнообразие мелкообломочных грунтов может быть сведено к 4–5 гомогенным группам. Четыре предложенных гранулотипа пойменных разрезов с характерным залеганием ледниковых и аллювиальных фаций могут стать геолого-геоморфологическим компонентом прикладного моделирования при уточнении общих региональных оценок скорости горизонтальных русловых деформаций.

Ключевые слова: пойма, река Ока, грунт, гранулометрический анализ, БПЛА, машинное обучение, геологическая фация.

Благодарности. Исследование проведено за счет средств гранта Российского научного фонда № 22-77-00050, https://rscf.ru/project/22-77-00050/.

Для цитирования: *Воробьев А.Ю., Кадыров А.С., Бургов Е.В., Локтеев Д.С., Балобина А.А.* Опыт классификации отложений на эрозионных берегах реки Оки по их гранулометрическому составу // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2025. Т. 167, кн. 1. С. 154–180. https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.1.154-180

Original article

https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.1.154-180

Classification of sediments on the exposed banks of the Oka River using granulometric composition

A.Y. Vorobyov[1] ✉, A.S. Kadyrov[1], E.V. Burgov[2,3], D.S. Lokteev[4], A.A. Balobina[5]

[1]Ryazan State University named for S. Yesenin, Ryazan, Russia
[2]National Research Center "Kurchatov Institute", Moscow, Russia
[3]A.N. Severtsov Institute of Ecology and Evolution, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia
[4]Moscow State University of Geodesy and Cartography, Moscow, Russia
[5]Peoples' Friendship University of Russia named after Patrice Lumumba, Moscow, Russia

✉*a.vorobyov90@mail.ru*

Abstract

An overview of the lithological diversity of soils at the bottom of the Oka River valley, particularly its Ryazan section, was performed. In a semi-stationary study of the geomorphic processes, a total of 231 soil samples were collected from the channel slopes with distinct erosion patterns. The geological data were supplemented by topographic mapping with unmanned aerial vehicles (UAVs), during which the boundaries of sedimentary facies on the exposed banks of the semi-stationary areas were identified and delineated in the GIS products. Granulometric analysis by the hydraulic and sieving methods, along with the analysis of the distribution of coarse clastic material within the geological strata, was carried out to determine the mechanical composition of soils on the Oka River banks. Based on the ratio of sand, silt, and clay measured through clustering and machine learning, the fine clastic soils were classified into four to five homogeneous groups. Four granulotypes of floodplain sections, each with a distinct occurrence of glacial and alluvial facies, can serve as a valuable geological and geomorphological element for applied modeling in regional estimates of horizontal channel deformation rates.

Keywords: floodplain, Oka River, soil, granulometric analysis, UAV, machine learning, geological facies

Acknowledgments. This study was supported by the Russian Science Foundation (project no. 22-77-00050, https://rscf.ru/project/22-77-00050/).

For citation: Vorobyov A.Y., Kadyrov A.S., Burgov E.V., Lokteev D.S., Balobina A.A. Classification of sediments on the exposed banks of the Oka River using granulometric composition. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2025, vol. 167, no. 1, pp. 154–180. https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.1.154-180. (In Russian)

Введение

В геологии и седиментологии считается, что осадочная оболочка Земли имеет иерархическую структуру, разделяясь на седиментационные циклы, слои и отдельные частицы [1–4]. Последние при этом имеют свой гранулометрический индекс. Общепринятое разделение обломочных осадочных пород на типы, классы и семейства основано на определении содержания групп размерности твердых частиц [2, 5, 6]. Современное землепользование невозможно без оценки территориальной приуроченности ареалов преобладающих типов грунтов. Строительная, транспортная и аграрная отрасли хозяйства требуют достоверной и детализированной прикладной информации о литологии отложений, однако ее геопространственное предсказание может стать сложной задачей из-за многофакторности процесса осадконакопления. На уровне макрорегионов оно подчиняется глобальным географическим закономерностям, создавая типичные морфолитотипы для каждой природной зоны [7]. Распространение экзогенных геологических процессов в условиях гумидного умеренного климата с устойчивым поверхностным стоком регулируется динамикой эрозионно-русловых систем речных бассейнов [8, 9], на которые естественным образом фрагментируется геопространство. Вовлеченность твердофазного вещества в ежегодный флювиальный перенос заставляет рассматривать гранулометрический состав отложений на большинстве бассейновых позиций в контексте процессов эрозии, транспорта и аккумуляции наносов.

Не только современное рельефообразование, но и геологическая динамика развития рельефа является причиной пространственной изменчивости его литологии. Так, четвертичная эволюция геокомплексов центра Русской равнины представляет собой чередование ледниковых хронов и более теплых эпох, для междуречий типичны лессово-почвенно-криогенные серии, подстилаемые моренами, водно-ледниковыми осадками, реже – древними аллювиальными толщами [7, 10–12]. Помимо комплексов рельефа в автономных позициях, выделяются геодинамически более напряженные склоновые и пойменные морфолитосистемы [12]. Последние аналогичны пойменным звеньям интегральных флювиальных систем и, нередко территориально обособляя значительные земельные, почвенные и биологические ресурсы, являются крупными депо наносов [8, 9, 13–15].

Рельеф и осадки многих речных долин бассейна р. Волги многократно описывались ранее [16–20], однако данные на пойменно-русловых участках часто обрывочны из-за высокой интенсивности литодинамики и крупного территориального масштаба геоморфологических исследований. Совместный вклад палеогеографических, гидродинамических и синлитогенных эдафических тенденций в развитие рельефа супераквальных ландшафтных позиций делает его гранулометрический состав весьма высокочастотной переменной для генерализованных пространственных прогнозов. Тем не менее, на крупных реках Русской равнины сохраняется преобладание аллювиальных осадков, традиционно подразделяемых на базальные, русловые, пойменные и старичные толщи [20, 21]. В ряде отраслевых дисциплин признается невозможность получения прикладных оценок геоэкологической устойчивости какой бы то ни было территории в отрыве от учета комплекса геолого-геоморфологических факторов морфолитосистемы, среди которых ее стратиграфия, вещественный состав и физико-механические свойства считаются определяющими [6, 13, 18, 22–27].

Пойма р. Оки в ее среднем течении представляет совокупность локальных морфологических комплексов (пойменных генераций), отложения которых запечатлели следы плейстоцен-голоценовой русловой морфодинамики и в то же время являются продуктом денудации

водосборов окских притоков [11, 21, 28, 29]. На данном участке встречаются все три основных морфодинамических типа русла, среди которых преобладает меандрирование, ограниченное либо свободное. Фронты размыва излучин занимают до 15 % береговой линии русла р. Оки между устьями р. Москвы и Мокши. Дополнительным фактором дестабилизации береговых склонов в регионе является добыча песчано-гравийной смеси в русловых карьерах [18, 30]. Несмотря на наличие общих оценок ежегодной динамики горизонтальных русловых деформаций [17], региональные прогнозы потери пойменного земельного фонда до сих пор не предложены. Затруднения обусловлены в том числе недостатком информации о литологии пойменных отложений, поскольку общеизвестны причинно-следственные связи между скоростью и преобладающими механизмами разрушения берегов рек и их гранулометрическим составом [6, 8, 18, 23, 25, 31–33].

Для регулярного получения аналитической информации в динамической геоморфологии рекомендуется заложение стационаров и полустационаров [12, 31]. В ряде случаев, прогноз боковой эрозии рек может основываться и на экспериментах по методу размывающей струи [27, 34]. В отличие от экспериментальных русловых створов, на постоянных учетных площадках возможна регулярная фиксация морфологии поверхности и построение трехмерных моделей геологических тел пойменных массивов. Цель настоящей работы состоит в инвентаризации вещественного состава осадков в форме гранулотипов, наиболее часто встречающихся в границах полустационаров на эрозионных берегах р. Оки. Оценка разнообразия пойменных отложений потребовала выбора наиболее подходящей номенклатуры для обломочных фракций осадков, понятной и доступной для широкого круга специалистов. Для описания структурно-морфологического и литологического облика берегов на учетных площадках использованы актуальные геодезические технологии для получения позиционных данных, отбор геологического полевого материала и статистические методы. Хотя обычно считается, что литология откосов играет второстепенную роль в деформациях русла по сравнению с составом его донных отложений [8, 18, 25, 35], предполагается, что фациальная структура склонов русла р. Оки предоставит полезную информацию для моделей берегового рельефообразования.

1. Район исследования

Окский бассейн имеет площадь 245 тыс. км^2. К его средней части относится фрагмент долины главной реки между устьями р. Москвы и Мокши (850–303 км от устья р. Оки) вместе с долинами и водосборами притоков. Средний годовой расход главной реки на створе «Половское» (рис. 1) за последние 15 лет составляет 530 м^3/с, а среднемаксимальная водность – 4500 м^3/с. Главная река бассейна в среднем течении является крупным водотоком с восточноевропейским типом гидрографа. Ежегодно волны весенних паводков производят значительную эрозионную работу, сокращая площадь высокой поймы. Ожидаемая среднегодовая скорость боковой эрозии окского русла достигает 1.0–4.0 м [17], но встречаются упоминания о катастрофически быстрых размывах берегов в XIX–XX вв. [20, 36]. Значимым фактором геоморфологического риска является средняя крупность отложений смоченного периметра русла. Представления о ней в районе исследования основываются, главным образом, на показателях донных отложений отдельных створов или участков дна [21, 30]. Следуя международной классификации [4, 15, 26, 31], можно заключить, что по составу донных отложений р. Ока относится к классу песчаных рек (D_{50} дна около 0.4–1.0 мм [30]).

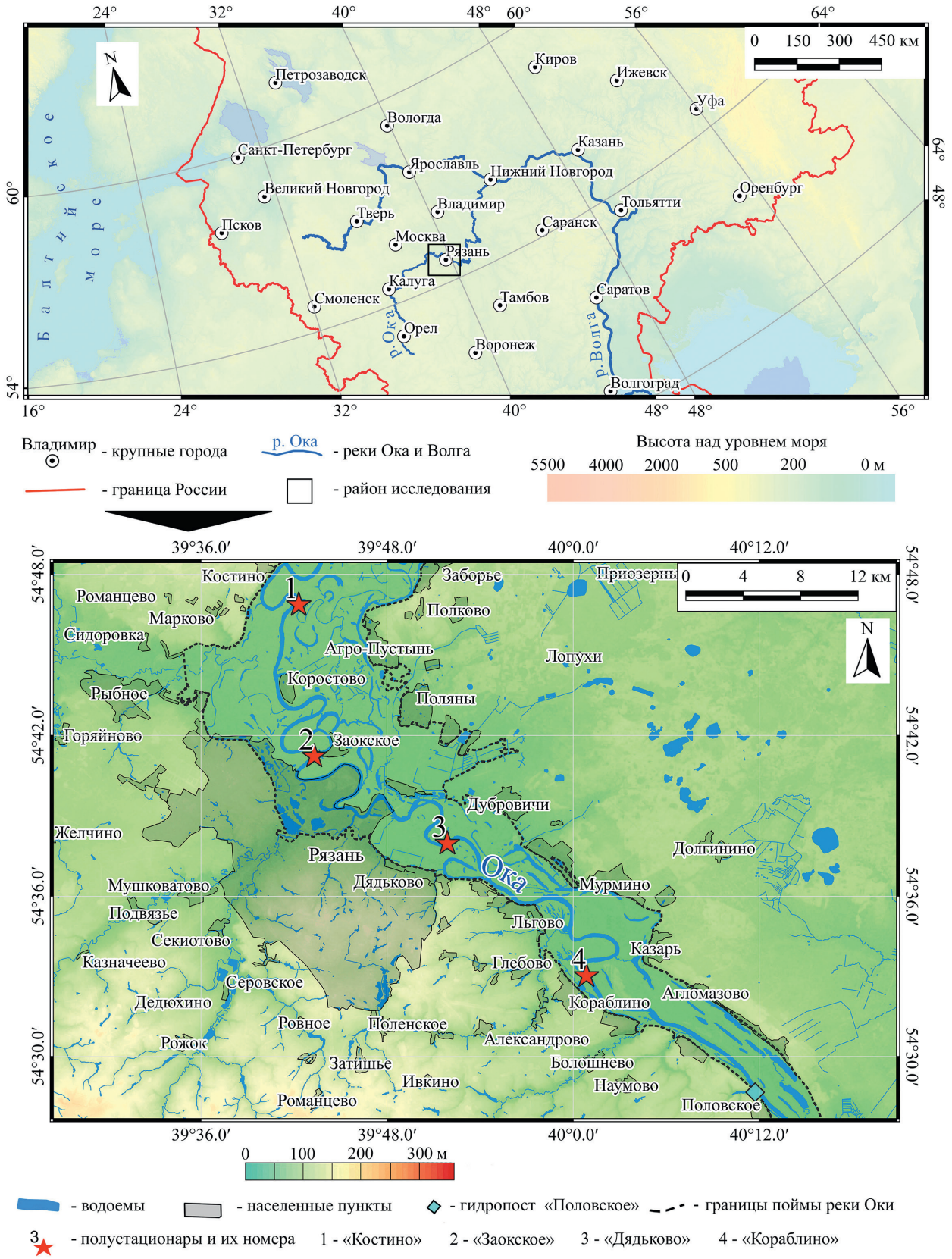


Рис. 1. Расположение геоморфологических полустационаров в окрестностях г. Рязани
Fig. 1. Location of the geomorphological semi-stationary areas in the vicinity of Ryazan

Геологическое строение окской долины в ее среднем течении исследовалось с конца XIX в. [20, 21, 37]. Полная сводка об актуальной на конец 1990-х гг. структурно-геологической, литологической и палеогеографической информации дана В.А. Кривцовым [10]. Долина на участке исследования имеет ассиметричный профиль – крутизна правого борта достигает 90° на стенках срыва оползней и относительную высоту до 50 м над днищем. Пологий левый борт плавно переходит в плейстоценовые озерно-аллювиальные и аллювиальные осадки Мещерской низменности, слагающие террасовый комплекс. Четкие границы левобережной поймы на рязанском участке не выражены, ширина днища долины достигает 8–10 км, средняя абсолютная высота – 96.2 м. Ширина пояса современного меандрирования колеблется от 1.5 до 4.0 км. Преобладает меандрирующий морфодинамический тип русла (77 % протяженности водотока), реже встречаются прямолинейные участки (23 %). Вершины и крылья трех излучин осложнены островными разветвлениями. Из 20 меандров только 2 испытывают смещение, ограниченное коренными бортами долины, до 95 % эрозионно опасных фрагментов русла сосредоточено на вогнутых берегах свободных излучин.

Согласно данным геологического бурения [10, 11], четвертичные рыхлые осадки представлены пойменной (aIVp), русловой (aIVr) и старичной (aIVs) фациями аллювия совокупной мощностью до 10–15 м. Несмотря на значительный опыт агротехнических и мелиоративных мероприятий [18, 19, 24, 36], информация о механическом составе грунтов на большинстве пойменных генераций отсутствует. По классической схеме Е.В. Шанцера, развитой А.А. Лазаренко [20, 21], в том числе на основе литологических исследований плейстоцен-голоценовых осадков окской поймы, aIVp сложена суглинками и супесями. Руслообразующие пески (местами с примесью гравия) в понижениях рельефа нередко отделены от осадков aIVp старичными линзами. Обычны, особенно в границах молодых генераций гривистого рельефа, и смешанные, пойменно-русловые, отложения (субфации прирусловых валов и приречной поймы (aIVpr)). Механизм их формирования включает различные способы транспортировки твердофазного материала, одновременное участие в приречной аккумуляции влекомых и взвешенных наносов, что отражается в гранулометрическом составе и текстурно-структурных признаках. Новейшие исследования в регионе [38] свидетельствуют о сходном механическом составе перечисленных аллювиальных фаций и в днище долины р. Мокши.

2. Методы исследования

Все четыре полустационара были заложены в пределах рязанского участка (Рязанского расширения) поймы р. Оки (рис. 1). Циклы полевых работ на учетных площадках приурочены, главным образом, к теплому времени года. На береговых уступах учетных площадок, вскрытых флювиальными, склоновыми, зоогенными и антропогенными рельефообразующими процессами, был отобран 231 образец грунтов. Аэрофотосъемка, заложение шурфов и зачисток естественных обнажений, полевые зарисовки и геодезические измерения стали фактической основой для драпировки растров цифровых моделей рельефа (ЦМР) фациальными ареалами (рис. 2). Позиции точек отбора соответствуют субфациям погребенных прирусловых валов и приречной поймы, центральной поймы, а также центральных частей стариц [4, 21]. Косослоистые пачки aIVr в настоящем исследовании исключены из аналитической работы, поскольку они обнаружены на урезе реки либо еще глубже.

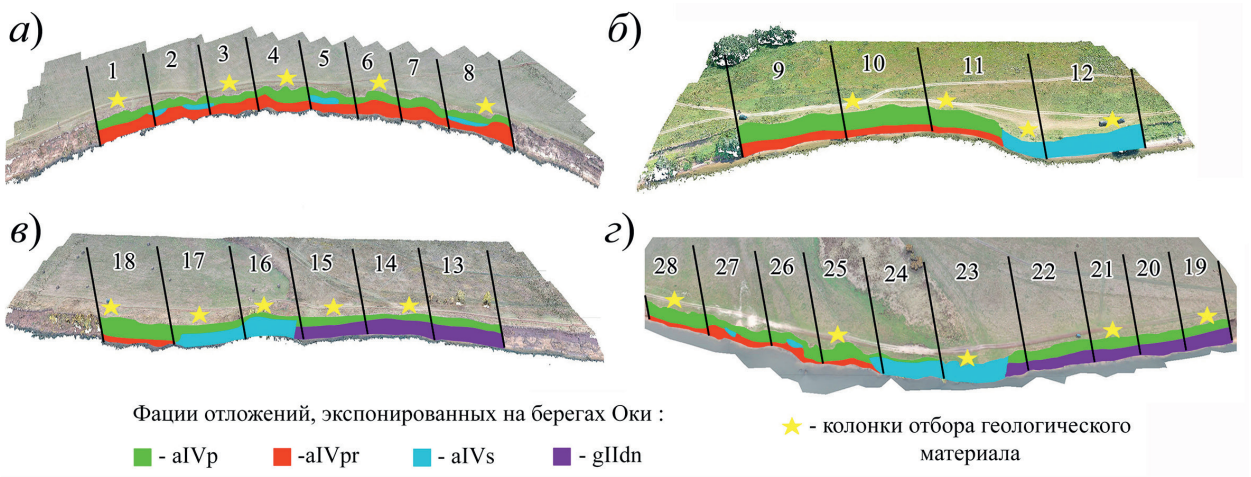


Рис. 2. Фациальная структура полустационаров, их границы и номера секторов: *а*) «Костино»; *б*) «Заокское»; *в*) «Дядьково»; *г*) «Кораблино»

Fig. 2. Facies structure of the semi-stationary areas, with boundaries and sector numbers: *a*) “Kostino”; *b*) “Zaokskoe”; *c*) “Diad’kovo”; *d*) “Korablino”

Методика формирования ЦМР реализована с учетом практики подобных исследований в России [22] и за рубежом [39]. Беспилотный летательный аппарат DJI Mavic 2 оснащен собственным GNSS-приемником. С помощью второго приемника EFT M4 GNSS определяли координаты опорных знаков на земле в форме пластиковых и картонных пластинок с крестовыми метками. Съемку проводили в летне-осенний сезон 2022 г. после препарирования весенним паводком геологических тел полустационаров при руслонаполнении. Разрешение фотоматериалов, полученных камерой со CMOS-матрицей 4/3, составляло 4000×2500 пикселей. Для каждого стационара получено самостоятельное множество позиционированных точек (до 30 млн), набор ортофотопланов сформирован в программе Agisoft Metashape (Agisoft LLC, Россия).

Моделирование рельефа осуществляли с помощью AutoCAD (модуль Civil 3D) (Autodesk, Inc., США) на основе облаков точек. Выборку явно ошибочных элементов, как и выделение ареалов поверхности с неодинаковым участием растительного покрова в поверхности цифровой модели местности, проводил оператор. Переход от цифровой модели местности к полноценной ЦМР выполнен в полуавтоматическом режиме. Вертикальное и горизонтальное разрешение продуктов моделирования составляло 1.3 см, ряд позиций для заложения колонок отбора проб выбирали только после крупномасштабной геоинформационной визуализации рельефа. Полустационары по своей длине фрагментировали на 28 отрезков (секторов) длиной по 50 метров. Колонки отбора проб и опорные шурфы были расположены в секторах № 1, 3, 4, 6, 8, 10–12, 14–18, 19, 21, 23, 25, 28. Каждый образец грунтов соотносили с местной системой координат МСК-62 зона 1 и с Балтийской системой высот 1977 г. для будущего обобщения геологической информации, полученной на различном удалении от окского русла, при формировании 3D-моделей геологических тел ключевых участков исследования.

Особенностью учетных площадок «Дядьково» и «Кораблино» является наличие пород ледникового генезиса, днепровской [7], или, по некоторым данным [40], донской морены (gIIdn). Крупный кластический материал (валуны, щебень, дресва) разделены в теле гляциальной толщи коричнево-серым дисперсным заполнителем. Его механический состав неизвестен, так как морена ранее не подвергалась литологическому анализу вследствие

оригинальности места ее дислокации. Отбор полевого материала осуществляли точечным методом [2, 41, 42] в колонках с шагом 0.5 м по высоте в геоморфологически наиболее репрезентативных частях полустационаров, для которых сформированы ЦМР.

Механический состав полевого материала определяли с учетом его щебнистости и результатов гранулометрического анализа. Гранулометрический состав дисперсной части каждой пробы устанавливали гидравлическим методом (в ФГБУ «САС «Рязанская») в сочетании с ситованием. Для этого использовали мокрый ситовой метод гранулометрического анализа дисперсных грунтов (всего 18 сит), рекомендованный для пород, сложенных в значительной степени глинистыми песками [42]. Крупнообломочные фракции (рис. 3) выделяли в шлифах и сухим ситованием. Интегральный вид гранулометрического состава осадка отображали кумулятивной кривой [3, 5, 25, 35, 42], сглаживание которой между центрами тяжести для песчаных фракций проводили методом наименьших квадратов (рис. 4). Объем проб, взятых из шурфов и зачисток для определения содержания крупнообломочных разностей, составлял 15–50 кг, для анализа просеиванием – 0.5–2.0 кг, для пипеточного метода – менее 0.5 кг.

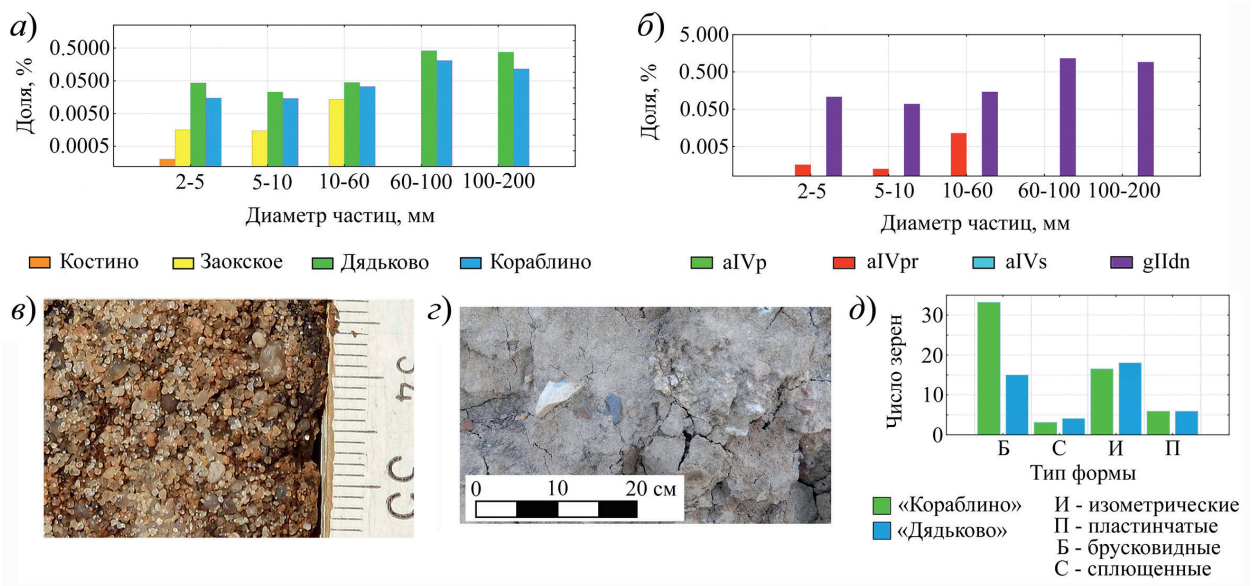


Рис. 3. Крупнообломочный компонент состава пойменных массивов на полустационарах: *а*) процентное содержание в отложениях; *б*) доля по фациям; *в*) выветрелый гравий и многочисленные зерна грубого песка, фация aIVpr, полустационар «Костино»; *г*) щебень с нарушенной фасеткой в смешанных продуктах эрозии, полустационар «Кораблино»; *д*) форма щебня из gIIdn

Fig. 3. Coarse clastic component of the floodplain sediments in the semi-stationary areas: *a*) percentage content in the sediments; *b*) proportion by facies; *c*) weathered gravel and numerous grains of coarse sand, facies aIVpr, “Kostino” semi-stationary area; *d*) crushed stone with altered facets in mixed erosion products, “Korablino” semi-stationary area; *e*) shape of crushed stone from gIIdn

В исследовании воспроизведен интегральный подход к типизации обломочных осадочных отложений с размерами частиц 0.001–2.0 мм, который объединяет отечественный [1, 28, 41, 42] и зарубежный [15, 25, 32, 35] опыт, исходя из объективных возможностей ситового и пипеточного методов гранулометрического анализа. Определена доля фракций в песчаном (0.06–2.0 мм), алевритовом (0.001–0.06 мм) и илистом (< 0.001 мм) размерном классах частиц. Крупнообломочный материал разделяли по общепринятой градации размерности [3, 6], второстепенное значение имела степень окатанности обломков. Ограниченное участие этой категории частиц в сложении геологических тел пойменных мас-

сивов выдвигает на первый план для фациально-генетической интерпретации сам факт их присутствия в отложениях. Тем не менее для всех 102 собранных галечно-щебнистых обломков была установлена форма через коэффициенты удлиненности (*b*/*a*) и уплощенности (*c*/*b*) [3, 12]. Морфоскопию проводили под бинокулярным микроскопом БМ-51-2 (АО «КОМЗ», Россия). Соответственно, были выделены типы сплющенных ($b/a > 0.66$, $c/b < 0.66$), изометрических ($b/a > 0.66$, $c/b > 0.66$), пластинчатых ($b/a < 0.66$, $c/b < 0.66$) и брусковидных ($b/a < 0.66$, $c/b > 0.66$) зерен (рис. 3, *д*), что позволило сделать первичные выводы о механизме транспортирующей среды и фоновых условиях древней обстановки осадконакопления.

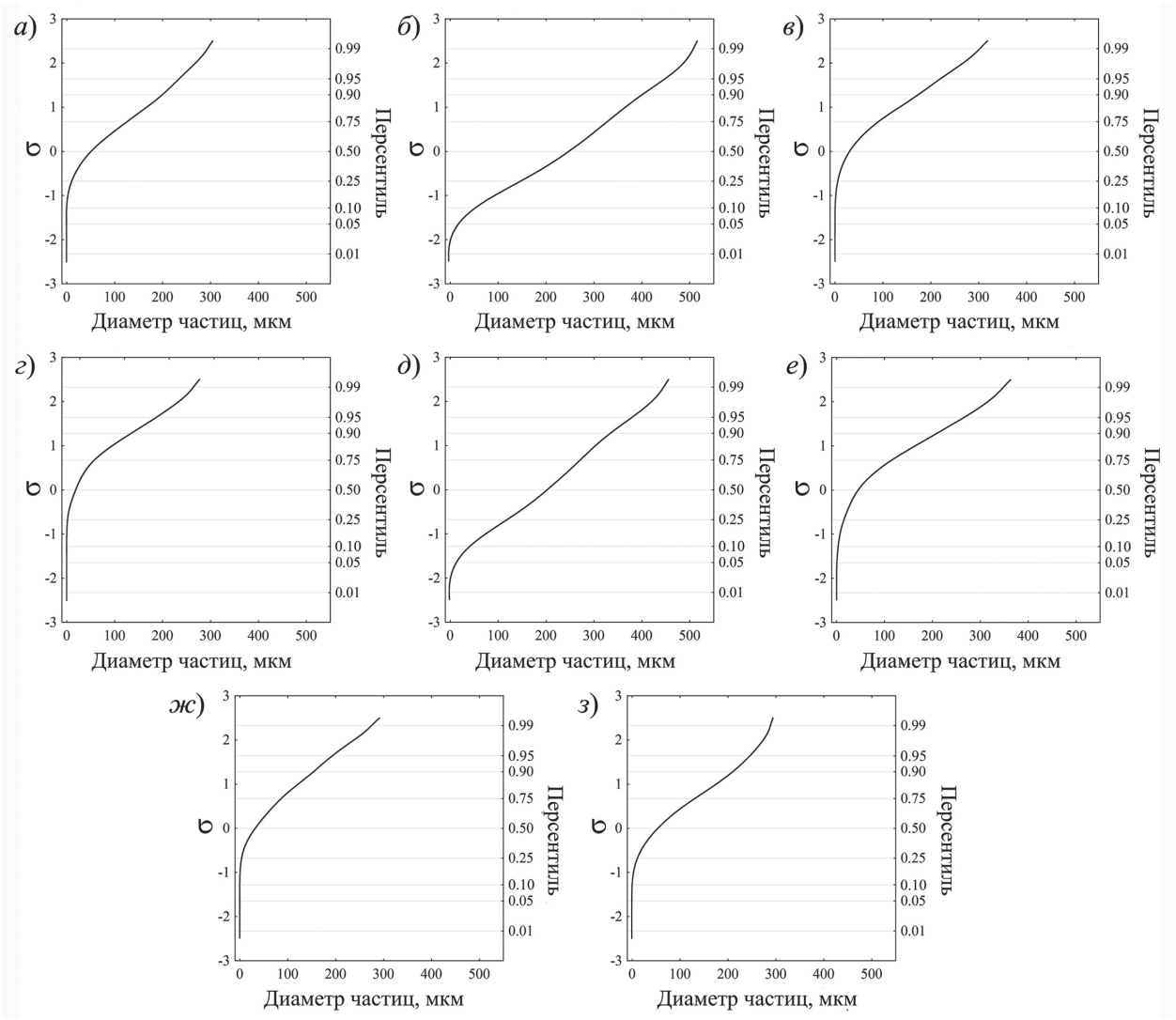


Рис. 4. Усредненные кумулятивные кривые гранулометрического состава отложений: *а*) aIVp; *б*) aIVpr; *в*) aIVs; *г*) gIIdn; *д*) полустационар «Костино»; *е*) полустационар «Заокское»; *ж*) полустационар «Дядьково»; *з*) полустационар «Кораблино»

Fig. 4. Averaged cumulative granulometric curves of sediment composition: *a*) aIVp; *b*) aIVpr; *c*) aIVs; *d*) gIIdn; *e*) “Kostino” semi-stationary area; *f*) “Zaokskoe” semi-stationary area; *g*) “Diadkovo” semi-stationary area; *h*) “Korablino” semi-stationary area

Фациальную принадлежность пород на ключевых участках устанавливали в ходе полевых работ. Однако при экстраполяции литологических данных на другие участки окской поймы, вероятно, будет решаться обратная задача – распознавание фаций и субфаций от-

ложений по характерным интервалам содержания гранулометрических фракций. Решение легко может оказаться ошибочным, поскольку рельеф многих пойменных массивов полигенетичен: аллювиальное осадконакопление накладывалось на морфологические результаты иных рельефообразующих агентов (термокарст, лимно-аллювиальная аккумуляция, биогенный и ледниковый морфолитогенез) [16, 17, 19, 21, 30]. Кроме того, на постседиментационном этапе осадки часто перерабатывались почвообразованием в супераквальной или практически элювиальной обстановке [16, 21].

Предварительная оценка литологического разнообразия позволила оценить неоднородность множества отобранных проб по содержанию основных фракционных классов (например, суглинков и супесей). Для статистической обработки фактической информации использовали пакеты Statistica 10.0 (Dell Inc., США) и MatLab 8.1 (The MathWorks, Inc., США). Первичное разбиение информационного массива на группы, пригодные для качественной интерпретации (рис. 5), проводили эталонным центроидным методом *k*-средних и иерархическим кластерным анализом (метод Варда, дистанция Евклида) [43, 44].

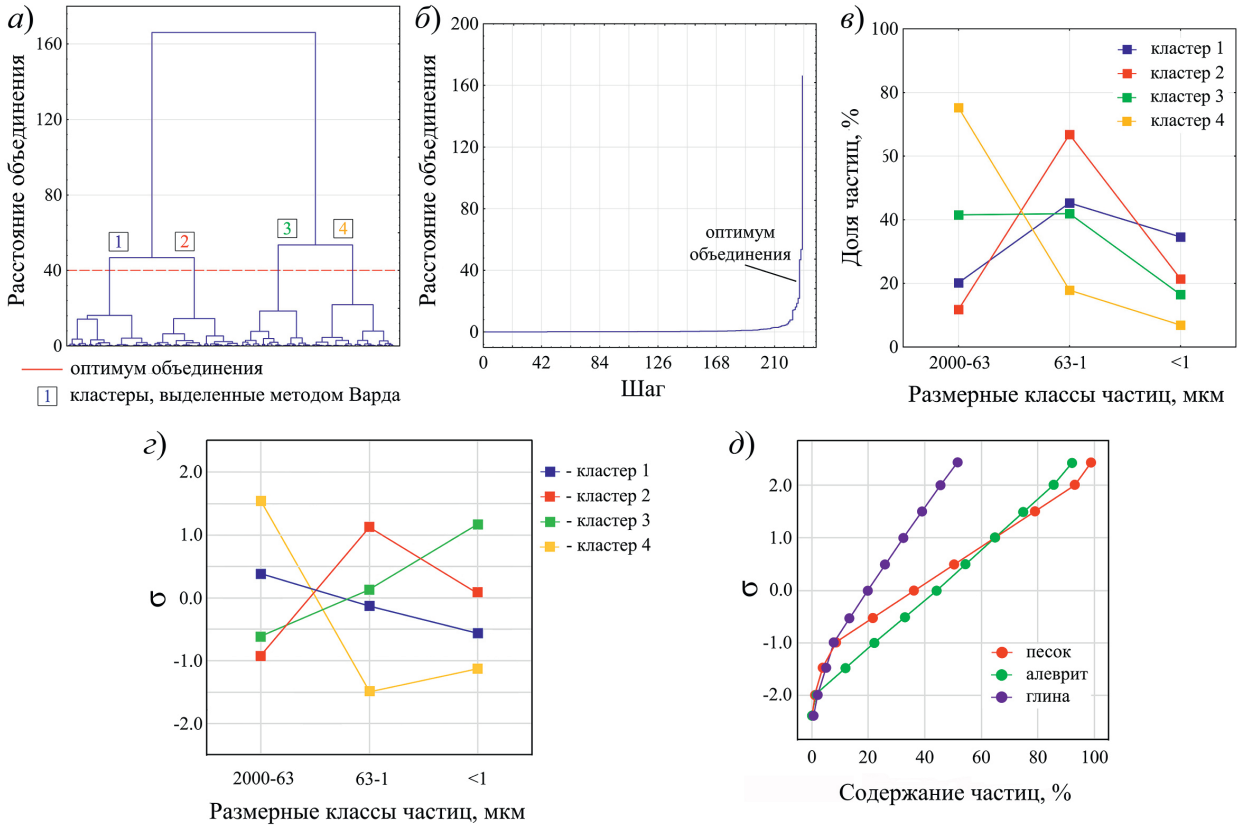


Рис. 5. Кластерный анализ проб грунтов по содержанию песка, алеврита и глины: *а*) дендрограмма иерархической кластеризации методом Варда, дистанция Евклида; *б*) график расстояния объединения кластеров; *в*) средние для кластеров, выделенных методом Варда; *г*) кластеры, выделенные по методу *k*-средних; *д*) рассеивание значений в размерных классах частиц, метод *k*-средних

Fig. 5. Cluster analysis of soil samples by sand, silt, and clay content: *a*) dendrogram of hierarchical clustering by Ward's method, Euclidean distance; *b*) cluster association distance plot; *c*) mean values for clusters selected by Ward's method; *d*) clusters selected by *k*-means method; *e*) scatter plot of values in the particle size classes, *k*-means method

Данные подготовлены к кластерному анализу путем стандартизации признаков – содержания песка, алеврита и глины. Стандартизация осуществлена в автоматическом режиме по формуле 1:

$$z_i = \frac{x - \mu}{\sigma}, \quad (1)$$

где z_i – стандартизированное значение, x – абсолютное значение, μ – математическое ожидание, σ – стандартное отклонение. Довольно сильное искажение геометрии пространства путем *Z*-нормализации оправдано при использовании метода Варда, выделяющего кластеры по их дисперсиям. Рассеивание значений случайной величины (стандартное отклонение) в данном случае позволяет избежать необоснованного влияния масштаба объектов, которое может исказить результаты выбранного метода [43, 44].

Простые подходы к кластеризации дополнены одной из форм машинного обучения – алгоритмом *k*-ближайших соседей (*k*-Nearest Neighbors, kNN) [45]. Выбор оптимального решения о присвоении гранулометрического класса при обращении к геометрическим схемам Охотина, Ферре, Шепарда, Рухина и Пустовалова (рис. 6) основывался, в первую очередь, на точности кросс-валидации, проведенной методом Hold-out, предполагающим простое разделение модели на тренировочное множество, необходимое для обучения, и тестовое, на котором оцениваются результаты [44, 45]. Предполагается, что если гранулометрический треугольник хорошо отражает разнообразие грунтов, то предсказанное тестом распределение проб по гранулометрическим классам будет незначительно отличаться от наблюдаемых значений в тестовой выборке. Точность модели рассчитывали по матрице ошибок с помощью макро- (P_{macro}) и микроусреднения (P_{micro}) согласно формулам 2 и 3 соответственно.

$$P_{\text{macro}} = \frac{1}{K}\left(\frac{TP_1}{TP_1 + FP_1}\right) + \left(\frac{TP_2}{TP_2 + FP_2}\right) + \ldots + \left(\frac{TP_n}{TP_n + FP_n}\right), \quad (2)$$

$$P_{\text{micro}} = \frac{\frac{1}{K}(TP_1 + TP_2 + \ldots + TP_n)}{\frac{1}{K}(TP_1 + TP_2 + \ldots + TP_n) + \frac{1}{K}(FP_1 + FP_2 + \ldots + FP_n)}, \quad (3)$$

где K – число классов грунтов, TP – правильно предсказанная принадлежность к классу, FP – ошибочно предсказанная принадлежность к классу.

Оценка качества классификации методом макроусреднения показывает, насколько значим вклад малочисленных классов в точность модели, а второй критерий (микроусреднение) выравнивает ошибку по модели в целом. Перемешивание данных не проводили, поскольку порядок записей не имеет существенного значения. Объем тестовой выборки, установленный путем подбора, варьируется в диапазоне от 23 % (схемы Охотина и Шепарда) до 30 % (треугольник Пустовалова). Результаты проверки качества пяти классификаций представлены на гистограммах прогнозных и наблюдаемых значений вместе с вычисленными значениями P_{macro} и P_{micro} (рис. 7). Автоматизация поиска оптимального значения *k*-ближайших объектов для группировки визуализирована на двухосевых графиках.

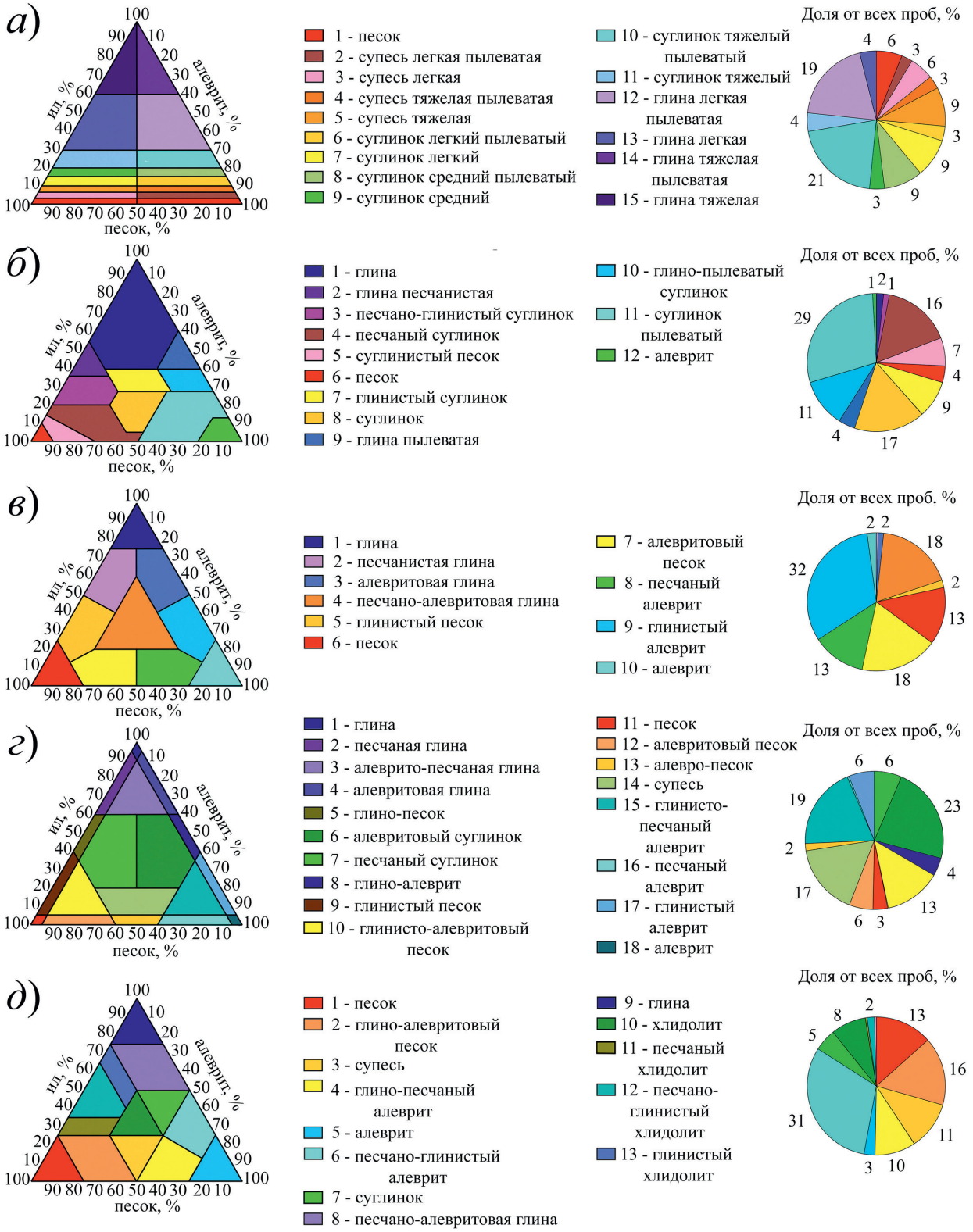


Рис. 6. Распределение проб грунтов на треугольниках: *а*) Охотина; *б*) Ферре; *в*) Шепарда; *г*) Рухина; *д*) Пустовалова

Fig. 6. Ternary diagrams showing the distribution of soil samples: *a*) Okhotin; *b*) Ferre; *c*) Shepard; *d*) Rukhin; *e*) Pustovalov

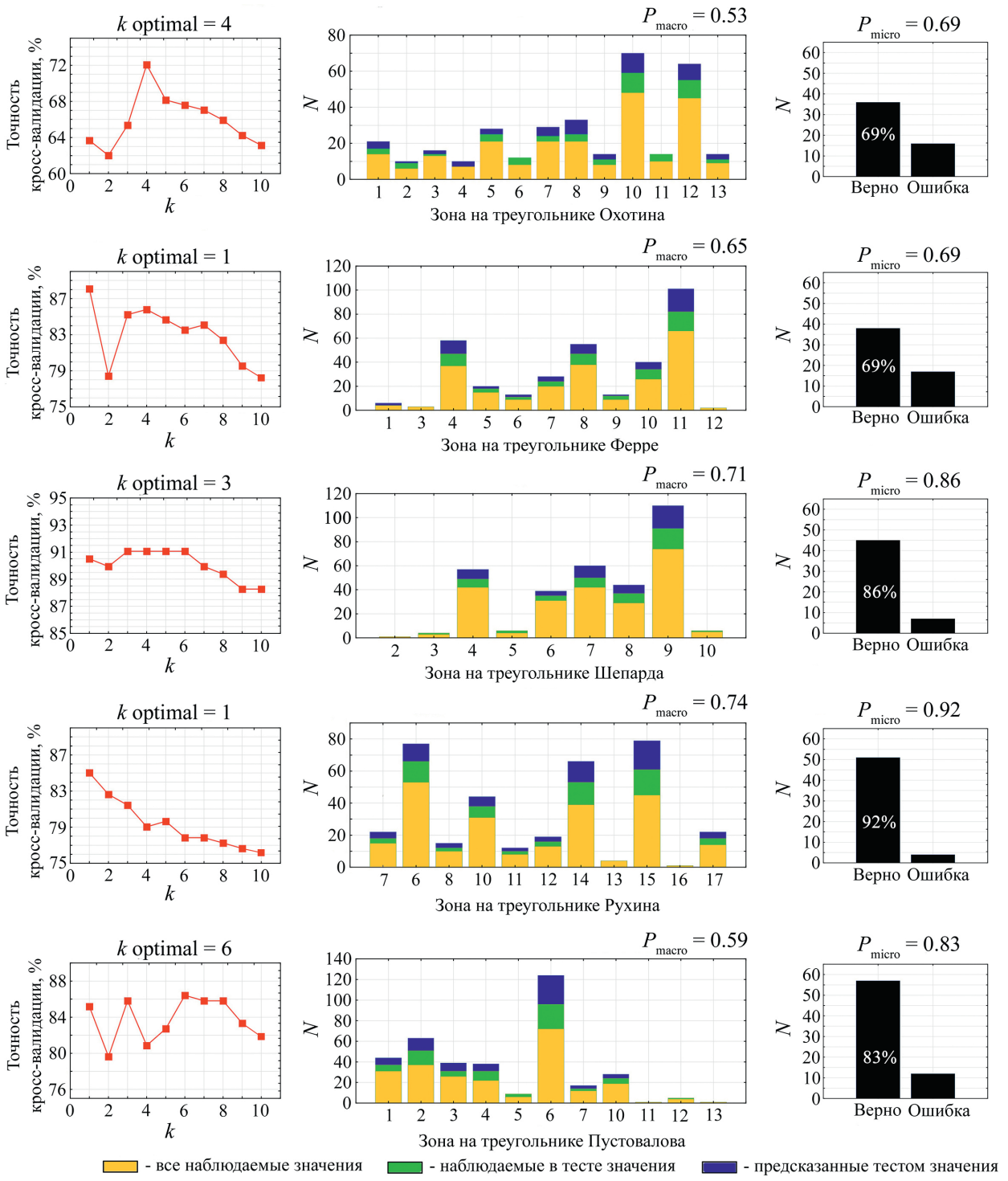


Рис. 7. Результаты обучения методом kNN (*k*-ближайших соседей) для выбора классификации гранулометрического состава грунтов

Fig. 7. Results of kNN (*k*-nearest neighbors) training for selecting the classification of soil granulometric composition

Определение содержания главных мелкообломочных фракций в составе геологического наполнения берегов позволит формализовать их литологию, представив ее изменчивость по длине русла в виде кода. Каждый километр берега может быть описан как фиксированное соотношение гранулотипов, для которых установлена оптимальная классификация мелко-

обломочных пород. Помимо фациально-структурных признаков рельефа, должна учитываться также высота пойменного откоса, являющаяся предиктором в некоторых формулах прогноза горизонтальных русловых деформаций [18, 23]. Четыре выделенных гранулотипа (рис. 8) на берегах-эталонах (сектора № 6, № 11, № 14 и № 23) соответствуют наиболее распространенным в Рязанском расширении поймы р. Оки генерациям наложенной и сегментно-гривистой поймы. Кодирование геолого-геоморфологической информации, значимой для гидролого-морфологического анализа, способно существенно повысить точность и универсальность прогнозов потерь местного земельного фонда, связав их с механическим составом как базовым свойством почв и осадочных пород.

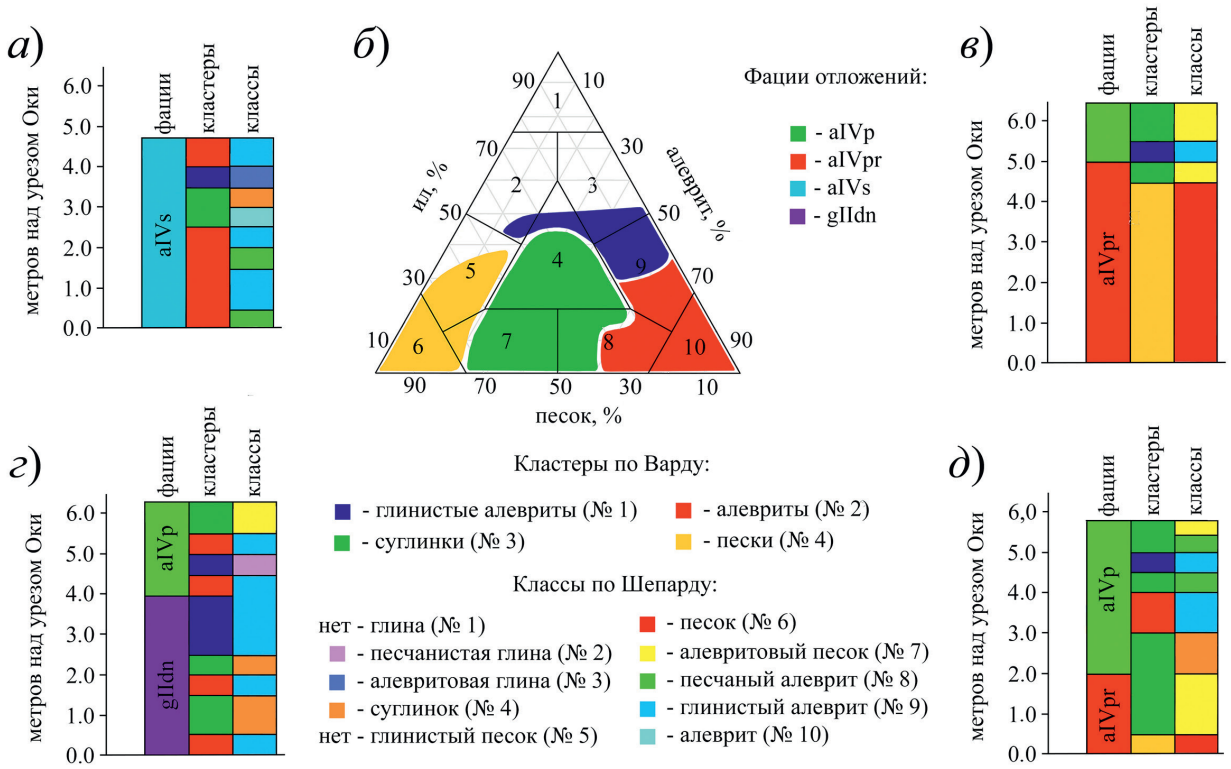


Рис. 8. Гранулотипы эрозионных берегов р. Оки, схемы их стратиграфии и гранулометрических классов отложений: *а*) гранулотип А, сектор № 12; *б*) классы на треугольнике Шепарда и кластеры, выделенные методом Варда; *в*) гранулотип D, сектор № 8; *г*) гранулотип В, сектор № 14; *д*) гранулотип С, сектор № 28

Fig. 8. Granulotypes of the Oka River exposed banks, their stratigraphy and granulometric classes of sediments: *a*) granulotype A, sector no. 12; *b*) classes on Shepard's ternary diagram and clusters identified by Ward's method; *c*) granulotype D, sector no. 8; *d*) granulotype B, sector no. 14; *e*) granulotype C, sector no. 28

3. Результаты исследования

Средний относительный объем гравийно-галечного материала в геологических телах стационаров невысок (не более 0.5%), однако в отдельных пробах грунтов gIIdn с участков «Дядьково» и «Кораблино» он достигает 10–11 %. Тем не менее, согласно ГОСТ 25100-2020 [5], все образцы относятся к мелкообломочным грунтам. Находки крупного и среднего щебня приурочены только к фации gIIdn, экспонированной на пойменных ярах секторов № 13–15 и № 19–22, причем практически весь собранный материал относится к первому баллу окатанности по В.А. Хабакову (угловатые обломки с притертыми

гранями) [3]. Преобладают брусковидная и изометрическая форма щебня известняка, доломита и кремня, пластинчатые и сплющенные обломки выполняют не более 14 % выборки. Гравий и мелкая галька обнаружены и в отложениях субфации прирусловых валов в секторах № 6, № 8, № 9–11. В шлифах, изготовленных из материала aIVpr, отчетливо видны единичные гравийные зерна наряду с более многочисленными частицами размерностью 0.5–2.0 мм и массовым мелко- и среднепесчаным материалом (рис. 3). Буроватый цемент между псаммитовыми отдельностями представлен пылевато-глинистыми частицами, покрытыми корочками из соединений железа. Среди последних в пойме средней Оки должны быть гётит ($Fe(OH)_2$), лепидокрокит (γ-FeO(OH)) и, в меньшей степени, гематит (Fe_2O_3) [19, 21]. Слои из железистых песчаников мощностью до 0.5 м часто обрываются уступом полустационара «Костино», особенно на секторах № 6–8, на остальных учетных площадках подобные горизонты не зафиксированы.

Опыт более ранних работ [14, 19, 21, 29] показывает, что доля минерального компонента в педонах окской поймы составляет не менее 90%, а аллювиальные отложения (за исключением старичных осадков) содержат следовые количества углерода. Как правило, пойменные почвы и подстилающие их породы отождествляются с органоминеральными либо минеральными грунтами согласно ГОСТ 25100-2020. Тем не менее по стратиграфо-генетическим горизонтам запасы углерода могут быть распределены неравномерно. Так, в грунтах, выполняющих погребенные почвы, содержание органического вещества может достигать 1–2 % [16]. Неоднородная стратиграфия полустационаров находит отражение в усредненных кумулятивных кривых гранулометрического состава (рис. 4). Персентиль 50 %-ной обеспеченности для участка «Костино» соответствует мелкому песку (200 мкм), на остальных площадках – фракциям алевритов. Пологая, почти линейная форма графика осадков с площадки «Костино» резко отличается от кривых, близких к логарифмическим (площадки «Заокское» и «Дядьково») и логистической (площадка «Кораблино»).

Отметим, что на полустационарах «Дядьково» и «Кораблино» главные персентили обеспеченности попадают на одинаковые или смежные фракции (25 % – 6–8 мкм, 50 % – 30–53 мкм, 75 % – 95–123 мкм), а максимумы кривых не превышают порог, равный 0.3 мм. В среднем по квартильному размаху наиболее тяжелый гранулометрический состав характерен для отложений gIIdn (размах 5–130 мкм) и, особенно, для aIVs (3–92 мкм). Только осадки ископаемых прирусловых валов и приречной поймы имеют 50 %-ную обеспеченность диаметра частиц во фракции среднего песка (255 мкм) при малой доле алевритов. Однако и пойменную фацию аллювия нельзя признать состоящей лишь из пылевато-глинистого материала (50 %-ная обеспеченность соответствует межфракционной границе 60 мкм). Литологическое обособление собственно пойменных и смешанных пойменно-русловых толщ оправдано более чем двукратными различиями диаметра частиц из верхнего квартиля кривой. Интервал 75–95 %-ной обеспеченности для aIVpr приходится на 325–450 мкм, а для aIVp – на 118–225 мкм.

4. Обсуждение полученных результатов

По стратиграфии и содержанию классов мелкообломочных пород на учетных площадках можно выделить следующие гранулотипы секторов: ложбинный (преобладание тяжелых грунтов aIVs в теле массива), тип наложенной поймы и классический двучленный тип (осадки aIVp залегают на aIVpr) (рис. 8). К первой разновидности (гранулотип А) относятся сектора № 12, 16, 17, 23 и 24, наложенная пойма (гранулотип В) вскрывается на отрезках

№ 13–15 и № 19–22, ко всем остальным секторам приурочена двучленная структура (рис. 2). Эталоны А и В занимают соответственно 17.8 % и 25.0 % фронтов размыва полустационаров. Двучленный и ложбинный гранулотипы рутинны для литологии перстративных отложений в днищах долин крупных водотоков, подобных р. Оке, являясь следствием последовательного развития излучин с чередованием грив и ложбин на создаваемой в ходе данного процесса территории [4, 15, 20, 33]. Отрицательные и положительные формы мезорельефа по-разному откликаются на паводковый размыв. Например, выемки чаще формируются, препарируя именно гривы. Эта закономерность, по нашим ежегодным наблюдениям, проявляется на секторах № 1–8. Описана низкая по сравнению со скрытослоистыми отложениями aIVp устойчивость осадков субфаций приречной поймы и наложенных прирусловых валов не только к флювиальной переработке, но и к склоновым и суффозионным рельефообразующим процессам [6, 20, 27, 32, 49]. Гидродинамика паводковой волны на сегментно-гривистых генерациях рельефа также управляется пространственными сопряжениями ложбин и грив – течения по ложбинам от основного русла на пойму и слив через них осветленного потока на спаде половодья достаточно универсальны на гривистых поймах [8, 13, 31, 33].

Верификация гранулотипа двучленного берега, сложенного аллювиальными породами, зависит от соотношения осадков aIVp и aIVpr. По нашим данным, такой берег имеет высоту 6.1 м над урезом, в среднем 43 % площади откоса выполнено супесями и песками пойменно-руслового генезиса. Однако с учетом того, что усредненные кривые гранулометрического состава двух фаций резко отличаются, высокие берега априори не могут быть объединены в общий гранулотип. В частности, на отрезках № 10 и № 18 мощность пойменной фации аллювия достигает 4.0–5.0 м, в то время как на полустационаре «Костино» обычная мощность aIVp составляет 1.5–2.0 м. С морфогенетических позиций оправдано выделение двух гранулотипов геологической структуры берегов, косвенно связанных с возрастом рельефа. Их можно соотнести с древней (гранулотип С) и молодой (гранулотип D) поймами (рис. 8).

Геоархеологические и палеогеографические исследования в долине р. Оки в ее среднем течении [16, 29] свидетельствуют о возможности формирования мощных пакетов пойменных суглинков. Это происходит, если за последние 8–12 тысяч лет рельеф не подвергался русловой переработке. В Дединовском, Рязанском и Спасском расширениях днища окской долины подобные древние участки с практически снивелированным рельефом занимают большие площади [10, 21], что связано с устойчивым депонированием взвешенных наносов при распластывании половодного потока.

Значительный объем тонкодисперсного минерального материала с примесью органического вещества (на русловом створе в г. Калуга – около 1 млн. т/год [30]) поступает в пойму р. Оки с водосборов верхней части ее бассейна. Между тем, на участке окской поймы между устьями р. Москвы и Мокши встречаются и активно смещающиеся меандры, подмывающие берега на несколько метров в год [20]. Отложения, выполняющие их фронты размыва, сложены породами легкого гранулометрического состава: по причине сравнительного молодого геологического возраста подобных участков пойменная фация на них слаборазвита. Обособленные, в зависимости от преобладания aIVp или aIVpr, две разновидности высоких эрозионных берегов показаны на примере секторов № 28 (гранулотип С) и № 8 (гранулотип D). Средний объем грунтов пойменной фации аллювия в первом случае составляет 34 %, а на откосах IV типа – 69 % (табл.). Распространение их примерно одинаковое: до 25.0 % площади берегов на полустационарах можно соотнести с молодой, а 28.5 % – с древней двучленной поймой.

Номенклатура гранулометрического состава фаций на эталонах заимствована из треугольника Шепарда. В отличие от простых методов кластеризации, данная схема лучше различает осадки aIVs, aIVp и gIIdn. Группировка проб грунта на ней осуществляется по нескольким ближайшим соседям, что снижает риск недообучения модели. Показательно, что алгоритм, совершив необходимое количество итераций и достигнув уровня $k = 3$, поддерживает неизменно высокий уровень точности вплоть до $k = 6$. Причиной устойчивости качества оценки является пропорциональность треугольника и, как следствие, простота распознавания правильных контуров группы объектов в окрестностях выбранной точки. В схематических разрезах каждого берега-эталона классы схемы Шепарда дублируются результатами иерархической кластеризации, при этом очевидна положительная роль небольшого количества групп треугольника (рис. 8). Пески четко отождествляются с классами № 5 и 6, алевриты – с классами № 8–10, суглинки – № 4, 7 и 8 (визуализация выполнена в MatLab 8.1). Верхняя часть фигуры глинисто-алевритового кластера скошена на уровне содержании ила около 50 % (классы № 3 и № 9). Сложены коллоидами более чем наполовину, например, тяжелые грунты морского (крымский кил) или субтропического континентального происхождения (скифские глины, украинский пестроцвет) [2, 3]. В бореальных континентальных осадках подобное обогащение тонкодисперсным материалом обнаруживается редко.

Табл. Характерные гранулотипы пойменных массивов и классификация выполняющих их отложений
Table. Characteristic granulotypes of the floodplain massifs and their sediment classification

Гранулотип	Доля в структуре берегов, %	Средняя высота берега, м	Доля фаций, %	Кластеры по Варду	Классы по Шепарду
A	17.8	4.8	14 (aIVp) 86 (aIVs)	1, 2, 3	4, 8, 9
B	25.0	6.2	38 (aIVp) 62 (gIIdn)	1, 2, 3	4, 9
C	28.5	5.8	69 (aIVp) 4 (aIVs) 27 (aIVpr)	1, 2, 3	4, 6, 8, 9
D	25.0	6.3	34 (aIVp) 6 (aIVs) 60 (aIVpr)	3, 4	6, 7, 8

Схема Рухина, несмотря на низкий процент ошибочного определения класса, излишне фрагментирует пространство объектов. Избыточность количества полигонов данного треугольника отмечалась ранее в обобщающей сводке [3]. Некоторые классы (например, глинистые алевриты и глинистые пески) занимают настолько малое место на геометрической фигуре, что алгоритм обучения вынужден присваивать среднее значение лишь по одному ближайшему объекту (обучение отсутствует). Выделение гомогенных групп грунтов по треугольникам Ферре и Охотина осложнено смещением барицентров в выполняющих их полигонах неправильной формы. Подмножества, обособляемые по гранулометрическому составу, должны строго заполнять эти фигуры, что наблюдается лишь отчасти. Неудовлетворительные результаты по метрикам *P*micro и *P*macro, равно как и высокая кросс-валидационная ошибка, во втором случае являются следствием слишком узких полигонов для песчано-суглинистых классов № 1–9.

Внутренняя геометрия схемы Пустовалова относительно симметрична. Ожидается, что ее классификационный потенциал расширится при увеличении выборки в ходе дальнейших исследований литологии берегов р. Оки. Кроме того, хлидолиты, обнаруженные в aIVp, маркируют особые седиментационные обстановки затопляемой высокой поймы, на поверхность которой когда-то поступали руслоообразующие наносы и формировали осадок при коагуляции коллоидов. Ранее было показано [10, 28], что алевритовые частицы играют значительную роль в составе современного наилка на аккумулятивных берегах р. Оки, поскольку в ее бассейне широко распространены лессовидные породы – источники взвешенных наносов. Тем не менее около 10 % проб, полученных из эрозионных берегов, относится именно к хлидолитам, не наследующим по своему составу геолого-геоморфологической основе окских водосборов.

Заключение об алевритовом и суглинистом составе грунтов aIVp справедливо, в первую очередь, в региональном масштабе. Так, состав субфации прирусловых валов в приустьевой части долины р. Миссисипи описывается аналогичными усредненными кривыми [3], а пойменные осадки в верхнем течении содержат до 50 % песка и гравия [35]. До пересечения р. Хуанхэ плато Ордос обвалование ее поймы на 30–50 % осуществляется за счет аккумуляции псаммитовых частиц [32], но в среднем и нижнем течении в составе рельефа абсолютно доминируют алевриты [8]. В районе нашего исследования соотношение в твердом стоке р. Оки взвешенных и влекомых наносов составляет около 6/1 [30], сохраняя ограниченные возможности обвалования русла песками и супесями. Сопряжения наложенных прирусловых валов и толщ скрытослоистой субфации aIVp на выровненных участках создают в расширениях окской поймы мозаику мезорельефа, осложняющую прогнозы русловых деформаций и их геоэкологических последствий.

Преобладающими породами в составе грунтов aIVs согласно схеме Шепарда являются глинистые и песчаные алевриты, реже – суглинки. Как и в долинах большинства крупных рек Центральной и Восточной Европы, заполнение старичных ложбин окской поймы происходит за сотни и первые тысячи лет путем осаждения в стоячих или медленно текущих суспензиях тонкодисперсного материала [21, 26, 29]. В разных источниках он, зачастую произвольно, обозначается как илы [11, 21, 34, 36], глины [1, 3], алевриты [8, 10] или тяжелые суглинки [19, 24]. На одной части секторов полустационаров с ложбинным типом стратиграфии фация aIVs представлена сочетанием классов суглинков, песчаных и глинистых алевритов (рис. 8). Это позволяет предполагать значительную роль наносов бассейнового генезиса в ее составе. Напротив, старичные линзы секторов № 16 и № 23 практически полностью сложены глинистыми алевритами. По всей видимости, основным источником твердофазного материала для них были фронты размыва на тех же самых излучинах р. Оки, поскольку в близлежащих осадках gIIdn доля глины также достигает 30–50 %.

Тяжелый гранулометрический состав, коричнево-серый цвет, малое содержание крупнообломочного материала, преимущественно местного происхождения, сближают ледниковые отложения на полустационарах с пачками базальной (донной) морены на ряде разрезов центра Русской равнины. На Сатинском полигоне МГУ имени М.В. Ломоносова (разрез Боровск, верхняя Ока) [7] вскрыт сходный слой gIIdn, кластический материал которого свидетельствует о потоковом движении ледяной массы от Новоземельско-Уральского центра сноса материала. В рыхлых шлейфах осыпей на учетных площадках «Кораблино» и «Дядьково» определить исходную ориентировку валунов, галек и гравия невозможно, но в стенках опорных шурфов брусковидные обломки также имеют положение главной оси преимуще-

ственно с севера на юг или с северо-востока на юго-запад. Плотное монолитное сложение, диагностированное нами для грунтов gIIdn, характерно и для базальной «донской» морены в долинах р. Савалы, Вороны и Ближней Сурены (Воронежская область), сложенной тяжелыми суглинками и легкими глинами [39]. Предполагается, что берега гранулотипа B должны быть наиболее редкими в среднем течении р. Оки, несмотря на спорадическую дислокацию в рязанской части Мещерской низменности скважин, проходящих одну или две морены [11].

Своеобразное строение наложенной поймы оказывает влияние как на общую устойчивость окского русла, так и на сезонную морфолитодинамику его берегов. В течение всего года отложения gIIdn отличаются повышенной степенью влагонасыщения [37], а монолитность и уплотненность (плотность скелета грунта достигает 1.60–1.75 г/см3) делает их хорошим водоупором. При наклонном залегании пластов, как, например, на секторе № 15, силы трения на границе фациального раздела имеют минимальные значения. В таких условиях не исключено развитие оползней, в том числе, подводных. Проводимый ежегодный мониторинг состояния рельефа многократно фиксировал отседание блоков aIVp после паводка, которое в последующие месяцы сменялось осыпанием [47]. Летом, из-за большого содержания глины, значимым минералогическим компонентом которой должен быть разбухающий смектит [19], рельефообразующие процессы в «ледниковой» части откоса редуцированы. Крупные обрушения его надводного основания и подводного склона инспирированы непосредственным размывом в половодье. Для берегов-эталонов C и D характерны обсохшие в теплый период года откосы, переработка которых склоновыми, антропогенными и биогенными процессами идет постоянно. В то же время, бесструктурные осадки gIIdn на элементарных уклонах крутизной 40–60° интенсивно размываются летними ливнями. Следами таких размывов являются эрозионные борозды (риллы [8]) на поверхности коричнево-серой ледниковой толщи, которая никогда не бывает задернованной.

Карнизы из почвенно-растительного слоя, нависающие над осыпавшимися и отсевшими блоками aIVp и aIVpr, подчеркивают повышенную противоэрозионную устойчивость приповерхностных дерновых горизонтов [48]. Периодическое возобновление зонального почвообразования на протяжении голоцена привело к формированию мощных погребенных педолитокомплексов, частично слагающих берега-эталоны B и C [16]. Классификация Шепарда, в том числе по причине больших интервалов в колонках отбора проб, нечетко обособляет палеопочвы. Как правило, положение их гумусово-аккумулятивных и текстурно-иллювиальных горизонтов в разрезах совпадает с утяжелением гранулометрического состава отложений. Чаще всего они представлены глинистыми алевритами (класс № 9 по Шепарду). Не зафиксировано ни одной палеопочвы, сформировавшейся на песчано-супесчаных отложениях, соотнесенных с классами № 5 и 6 или группированных в кластер № 4 по методу Варда. Роль трансформации материнских пород древним почвообразованием в их противоэрозионной устойчивости в настоящее время не определена [6, 10, 18, 20, 29, 31, 34]. Предполагается, что она оказывает влияние, главным образом, на поперечный профиль откоса, его осложнение эфемерным микрорельефом, а также на преобладающие механизмы эрозии в теплое время года. Разрушение берегов в половодья и, как следствие, потери ценного земельного фонда зрелой (термин Е.В. Шанцера [40]) поймы управляются более универсальными гидролого-геоморфологическими закономерностями.

Инвентаризация гранулометрического состава русловых склонов на полустационарах формализует их геологическую структуру до простых кодов: «Костино» –

D8 (или DDDDDDDD), «Заокское» – A1C3, «Дядьково» – A2B3C1, «Кораблино» – A2B4C4. Литология откосов сводится к категориальной переменной, дискриминирующей количественные критерии морфологии берегов (высоту, крутизну, продольную и плановую кривизну рельефа) и русла (ширину, глубину, уклон) в контексте достоверности их влияния на динамику боковой эрозии. Соотношение фаций в рамках каждого гранулотипа (в будущем возможен переход к литотипам) и высота берега будут уточняться при увеличении пространственного охвата исследований. Не исключено, что оценки этих параметров станут интервальными, что наиболее вероятно в отношении гранулотипа А из-за неодинакового возраста старичных ложбин и, как следствие, различной их глубины. В первую очередь, предложенный подход определения значимости геолого-геоморфологических факторов эрозии целесообразно применить на других фронтах размыва окских меандров – основных зонах ежегодных потерь земельных угодий.

Заключение

Благодаря геодезической съемке берегов русла р. Оки и полевым работам установлены главные черты строения неодинаковых по морфологии пойменных генераций в пределах геоморфологических полустационаров. На протяжении 1.4 км эрозионных берегов водотока голоценовые аллювиальные осадки слагают 84 % руслового склона, а оставшаяся часть откосов вскрывает ледниковые отложения днепровского возраста. С ними связаны находки крупного кластического материала, большая часть которого представлена изометрическим и брусковидным щебнем кремня и местных карбонатов. Морена, предположительно донная, сохранилась от руслового размыва на 25 % общей площади учетных площадок, частично выполняя сложные геологические тела наложенной поймы. Гравий, дресва и щебень составляют не более 5 % объема древних пойменных массивов, однако выражена их маркирующая роль для локального геоморфологического районирования окской поймы.

Средний диаметр руслообразующих частиц (D_{50}) на надводных частях берегов Оки составляет 0.09 мм. Поскольку отечественная нормативная документация идентифицирует изъятые пробы отложений, преимущественно как минеральные мелкообломочные грунты, то предложена их классификация на основе метода *k*-ближайших соседей с учетом соотношения песка, алеврита и глины. Гранулометрический треугольник Шепарда выбран в качестве оптимальной схемы классификации, так как она пропорциональна, четко обосновывает группировку проб с использованием популярных литологических терминов и демонстрирует хорошую сходимость с результатами традиционного кластерного анализа.

Неопределенная характеристика окских пойменных отложений как «суглинистых» уточнена при совместном применении иерархической, центроидной и машинной кластеризации. Выделенные 4–5 групп образцов определяют ледниковые плейстоценовые отложения в основном как глинистые алевриты. По выбранному треугольнику рельеф осадков голоценового возраста выполнен пойменным аллювием суглинистого и алевритового состава, на молодых генерациях рельефа он подстилается песками, глинистыми песками и песчаными алевритами. Установлены отличия в механическом составе старичных линз на полустационарах. Предполагается контроль их литологии источниками наносов бассейнового и руслового происхождения. Все четыре предложенные гранулотипа берегов р. Оки соответствуют высокой пойме. Три из берегов-эталонов представляют склоны пойменных генераций голоценового возраста, еще один – стратиграфию наложенной поймы. Геологическое строение, структурно-морфологические параметры берегов-эталонов и приуроченность их к опреде-

ленным морфодинамическим позициям русла нуждаются в проверке на более обширном материале. Дальнейшие исследования предполагают использование алгоритма машинной классификации без учителя на новых литологических записях как для отложений учетных площадок, так и на прочих фрагментах эрозионных берегов, которые не рассматривались в настоящем исследовании.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Conflicts of Interest. The authors declare no conflicts of interest.

Литература

1. *Романовский С.И.* Физическая седиментология. Л.: Недра, 1988. 240 с.
2. *Трофимов В.Т., Королев В.А., Вознесенский Е.А., Голодковская Е.А., Васильчук Ю.К., Зиангиров Р.С.* Грунтоведение. М.: Изд-во МГУ, 2005. 1024 с.
3. *Фролов В.Т.* Литология. Книга 2. М.: Изд-во МГУ, 1992. 430 с.
4. *Miall A.* Fluvial Depositional Systems. Ser.: Springer Geology. Cham: Springer, 2014. ix, 316 p. https://doi.org/10.1007/978-3-319-00666-6.
5. ГОСТ 25100-2020. Грунты. Классификация. М.: Стандартинформ, 2020. 41 с.
6. *Коробкин В.И., Передельский Л.В.* Инженерная геология и охрана окружающей среды. Ростов-на-Дону: Изд-во Рост. ун-та, 2013. 348 с.
7. *Фаустов С.С., Карпухин С.С., Судакова Н.Г.* Влияние условий седиментации морен на ориентировку векторов остаточной намагниченности // Вестн. Московского университета. Серия 5. География. 2010. № 1. С. 35–43.
8. Эрозионно-русловые системы / под ред. Р.С. Чалова, В.Н. Голосова, А.Ю. Сидорчука. М.: ИНФРА-М, 2017. 702 с.
9. *Woodward J., Foster I.* Erosion and suspended sediment transfer in river catchments: Environmental controls, processes and problems // Geography. 1997. V. 82, No 44. P. 353–376. https://doi.org/10.1080/20436564.1997.12452621.
10. *Кривцов В.А.* Рельеф Рязанской области (региональный геоморфологический анализ). Рязань: Изд-во РГПУ, 1998. 195 с.
11. *Кривцов В.А., Воробьев А.Ю., Комаров М.М.* Река Ока и некоторые особенности развития рельефа южной части Мещерской низменности в четвертичное время // Вестник Ряз. гос. ун-та. 2016. №2/51. С. 181–197.
12. *Симонов Ю.Г.* Геоморфология. Методология фундаментальных исследований. СПб.: Питер, 2005. 427 с.
13. *Барышников Н.Б.* Проблемы морфологии, гидрологии и гидравлики пойм. СПб.: РГГМУ, 2012. 426 с.
14. *Зайдельман Ф.Р., Беличенко М.В., Бибин А.С.* Деградация и восстановление почв поймы р. Москва за последние 50 лет // Почвоведение. 2013. № 11. С. 1377–1386. https://doi.org/10.7868/S0032180X13110105.
15. *Das V.K., Roy S., Barman K., Chaudhuri S., Debnath K.* Study of clay–sand network structures and its effect on river bank erosion: An experimental approach // Environ. Earth Sci. 2019. V. 78, No 20. Art. 591. https://doi.org/10.1007/s12665-019-8613-5.
16. *Александровский А.Л., Гласко М.П.* Взаимодействие аллювиальных и почвообразовательных процессов на разных этапах формирования пойм равнинных рек в голоцене (на примере рек центральной части Восточно-Европейской равнины) // Геоморфология. 2014. № 4. С. 3–17. https://doi.org/10.15356/0435-4281-2014-4-3-16.

17. *Баровский Н.А.* Гидролого-морфодинамический анализ свободно меандрирующих русел на разных стадиях развития // Геоморфология. 2005. № 4. С. 54–63. https://doi.org/10.15356/0435-4281-2005-4-54-63.

18. *Беркович К.М.* Русла рек и деятельность человека. М.: Принтков, 2020. 146 с.

19. *Муромцев Н.А., Мажайский Ю.А., Семенов Н.А., Лыткин И.И., Шуравилин А.В., Томин Ю.А.* Почвы долин рек Оки и Угры и их продуктивность. Рязань: РГАТУ им. проф. П.А. Костычева, 2011. 203 с.

20. *Шанцер Е.В.* Аллювий равнинных рек умеренного пояса и его значение для познания закономерностей строения и формирования аллювиальных свит // Труды Института геолог. наук. Геологическая серия (№ 55). 1951. Вып. 135. 271 с.

21. *Лазаренко А.А.* Литология аллювия равнинных рек гумидной зоны (на примере Днепра, Десны, Оки) // Труды Геол. инст. АН СССР. 1964. Вып. 120. 237 с.

22. *Лучников А.И., Ляхин Ю.С., Лепихин А.П.* Опыт применения беспилотных летательных аппаратов для оценки состояния берегов поверхностных водных объектов // Водное хозяйство России: проблемы, технологии, управление. 2018. № 1. С. 37–46. https://doi.org/10.35567/1999-4508-2018-1-3.

23. Рекомендации по оценке и прогнозу размыва берегов равнинных рек и водохранилищ для строительства ПНИИИС Госстроя СССР. М.: Стройиздат, 1987. 200 с.

24. *Солнцев Н.А.* Учение о ландшафте: избранные труды. М.: Изд-во МГУ, 2001. 383 с.

25. *Barman K., Roy S., Das V.K., Debnath K.* Effect of clay fraction on turbulence characteristics of flow near an eroded bank // J. Hydrol. 2019. V. 571. P. 87–102. https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2019.01.061.

26. *Lagasse P.F., Zewenbergen L.W., Spitz W.J., Thorne C.R.* Methodology for Predicting Channel Migration. Washington, DC: Transp. Res. Board, 2004. 214 p.

27. *Karmaker T., Dutta S.* Erodibility of fine soil from the composite river bank of Brahmaputra in India // Hydrol. Processes. 2011. V. 25, No 1. P. 104–111. https://doi.org/10.1002/hyp.7826.

28. *Воробьев А.Ю., Кривцов В.А., Кадыров А.С.* Современная динамика накопления и состав аллювия прирусловой поймы реки Оки // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2021. Т. 163, кн. 4. С. 603–625. https://doi.org/10.26907/2542-064X.2021.4.603-625.

29. *Кривцов В.А., Воробьев А.Ю., Водорезов А.В., Зазовская Э.П.* Особенности формирования поймы реки Оки в ее среднем течении (на примере Спасского расширения) // Геоморфология. 2020. № 3. С. 56–71. https://doi.org/10.31857/S0435428120030050.

30. *Беляков А.А., Беркович К.М.* Река Ока: проблемы и перспективы реконструкции // Эрозионные и русловые процессы. Вып. 4. М: Изд-во МГУ, 2005. С. 251–273.

31. *Luppi L., Rinaldi M., Teruggi L.B., Darby S.E., Nardi L.* Monitoring and numerical modelling of riverbank erosion processes: A case study along the Cecina River (central Italy) // Earth Surf. Processes. Landforms 2009. V. 34, No 4. P. 530–546. https://doi.org/10.1002/esp.1754.

32. *Shu A., Li F., Liu H., Duan G., Zhou X.* Characteristics of particle size distributions for the collapsed riverbank along the desert reach of the upper Yellow River // Int. J. Sediment Res. 2016. V. 31, No 4. P. 291–298. https://doi.org/10.1016/j.ijsrc.2016.03.002.

33. *Zong Q., Xia J., Zhou M., Deng S., Zhang Y.* Modelling of the retreat process of composite riverbank in the Jingjiang Reach using the improved BSTEM // Hydrol. Process. 2017. V. 31, No 26. P. 4669–4681. https://doi.org/10.1002/hyp.11387.

34. *Смирнова Е.А., Лобанов Г.В., Бастраков Г.В.* Влияние прочностных характеристик грунтов на интенсивность русловых деформаций в среднем течении р. Десны // Геоморфология. 2009. № 2. С. 75–83. https://doi.org/10.15356/0435-4281-2009-2-75-83.

35. *Remo J.W.F., Heine R.A., Ickes B.S.* Particle size distribution of main-channel-bed sediments along the upper Mississippi River, USA // Geomorphology. 2016. V. 264. P. 118–131. https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2016.04.012.

36. *Еленевский Р.А.* Окские луга. М.: Новая деревня, 1924. 64 с.

37. Подземная охранная зона исторической территории Рязанского Кремля / под ред. Романовой Е.И., Купцова А.Г. Рязань: Стиль, 1995. 138 с.

38. *Матлахова Е.Ю., Украинцев В.Ю.* Строение поймы реки Мокши как ключ к позднеплейстоценовой истории развития долины // Геоморфология. 2022. Т. 53, № 5. С. 127–133. https://doi.org/10.31857/S0435428122050108.

39. *Hamshaw S.D., Bryce T., Rizzo D.M., O'Neil-Dunne J., Frolik J., Dewoolkar M.M.* Quantifying streambank movement and topography using unmanned aircraft system photogrammetry with comparison to terrestrial laser scanning // River Res. Applic. 2017. V. 33, No 8. P. 1354–1367. https://doi.org/10.1002/rra.3183.

40. *Глушков Б.В.* Геология отложений ледникового комплекса донского ледникового языка // Вестник ВГУ. Серия: Геология. 2011. № 2. С. 40-48.

41. *Вадюнина А.Ф., Корчагина З.А.* Методы исследования физических свойств почв. М.: Агропромиздат, 1986. 416 с.

42. ГОСТ 12536-2014. Грунты. Методы лабораторного определения гранулометрического (зернового) и микроагрегатного состава. М.: Стандартинформ, 2019. 23 с.

43. *Вуколов Э.А.* Основы статистического анализа. Практикум по статистическим методам и исследованию операций с использованием пакетов STATISTICA и EXCEL. М.: ФОРУМ, 2008. 464 с.

44. *Fahad A., Alshatri N., Tari Z., Alamri A., Khalil I., Zomaya A.Y., Foufou S., Bouras A.* A survey of clustering algorithms for big data: Taxonomy and empirical analysis // IEEE Trans. Emerg. Top. Comput. 2014. V. 2, No 3. P. 267–279. https://doi.org/10.1109/TETC.2014.2330519.

45. *Xia J., Zhang J., Wang Y., Han L., Yan H.* WC-KNNG-PC: Watershed clustering based on *k*-nearest-neighbor graph and Pauta Criterion // Pattern Recognit. 2022. V. 121. Art. 108177. https://doi.org/10.1016/j.patcog.2021.108177.

46. *Fox G.A., Heeren D.M., Miller R.B., Mittelstet A.R., Storm D.E.* Flow and transport experiments for a streambank seep originating from a preferential flow pathway // J. Hydrol. 2011. V. 403, Nos 3–4. P. 360–366. https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2011.04.014.

47. *Воробьев А.Ю., Кадыров А.С., Локтеев Д.С., Бургов Е.В., Балобина А.А.* Расчет сезонной эрозии на береговых откосах реки Оки с помощью геодезических методов // Известия Русского географического общества. 2023. Т. 155, № 2. С. 25–43. https://doi.org/10.31857/S0869607123020088.

48. Теории и методы физики почв: коллективная монография / под ред. Е.В. Шеина, Л.О. Карпачевского. М: Гриф и К, 2007. 616 с.

References

1. Romanovskii S.I. *Fizicheskaya sedimentologiya* [Physical Sedimentology]. Leningrad, Nedra, 1988. 240 p. (In Russian)

2. Trofimov V.T., Korolev V.A., Voznesenskii E.A., Golodkovskaya E.A., Vasil'chuk Y.K., Ziangirov R.S. *Gruntovedenie* [Soil Science]. Moscow, Izd. MGU, 2005. 1024 p. (In Russian)

3. Frolov V.T. *Litologiya* [Lithology]. Book 2. Moscow, Izd. MGU, 1992. 430 p. (In Russian)

4. Miall A. *Fluvial Depositional Systems*. Ser.: Springer Geology. Cham, Springer, 2014. ix, 316 p. https://doi.org/10.1007/978-3-319-00666-6.

5. State Standard 25100-2020. Soils. Classification. Moscow, Standartinform, 2020. 41 p. (In Russian)

6. Korobkin V.I., Peredel'skii L.V. *Inzhenernaya geologiya i okhrana okruzhayushchei sredy* [Engineering Geology and Environmental Protection]. Rostov-on-Don, Izd. Rostov. Univ., 2013. 348 p. (In Russian)

7. Faustov S.S., Karpukhin S.S., Sudakova N.G. Influence of moraine sedimentation conditions on the remanence direction. *Vestn. Mosk. Univ. Ser. 5. Geogr.*, 2010, no. 1, pp. 35–43. (In Russian)

8. Chalov R.S., Golosov V.N., Sidorchuk A.Yu. (Eds.) *Erozionno-ruslovye sistemy* [Catchment Erosion-Fluvial Systems]. Moscow, INFRA-M, 2017. 702 p. (In Russian)
9. Woodward J., Foster I. Erosion and suspended sediment transfer in river catchments: Environmental controls, processes and problems. *Geography*, 1997, vol. 82, no. 44, pp. 353–376. https://doi.org/10.1080/20436564.1997.12452621.
10. Krivtsov V.A. *Rel'ef Ryazanskoi oblasti (regional'nyi geomorfologicheskii analiz)* [Relief of the Ryazan Region (Regional Geomorphologic Analysis)]. Ryazan, Izd. RGPU, 1998. 195 p. (In Russian)
11. Krivtsov V.A., Vorobyev A.Yu., Komarov M.M. The Oka River and the evolution of relief in the southern part of the Meschera Lowland in the quaternary period. *Vestn. Ryazan. Gos. Univ.*, 2016, no. 2/51, pp. 181–197. (In Russian)
12. Simonov Yu.G. *Geomorfologiya. Metodologiya fundamental'nykh issledovanii* [Geomorphology. Fundamental Research Methodology]. St. Petersburg, Piter, 2005. 427 p. (In Russian)
13. Baryshnikov N.B. *Problemy morfologii, gidrologii i gidravliki poim* [Problems of Morphology, Hydrology, and Hydraulics of Floodplains]. St. Petersburg, RGGMU, 2012. 426 p. (In Russian)
14. Zaidelman F.R., Belichenko M.V., Bibin A.S. Degradation and restoration of soils in the Moscow River floodplain for the last fifty years. *Eurasian Soil Sci.*, 2013, vol. 46, no. 11, pp. 1097–1106. https://doi.org/10.1134/S1064229313110070.
15. Das V.K., Roy S., Barman K., Chaudhuri S., Debnath K. Study of clay–sand network structures and its effect on river bank erosion: An experimental approach. *Environ. Earth Sci.*, 2019, vol. 78, no. 20, art. 591. https://doi.org/10.1007/s12665-019-8613-5.
16. Glasko M.P., Alexandrovskiy A.L. Interaction of alluvial and soil formation processes at different stages of the flood plains development during the Holocene (the rivers of the central part of the East European Plain as an example). *Geomorfologiya*, 2014, no. 4, pp. 3–17. https://doi.org/10.15356/0435-4281-2014-4-3-16. (In Russian)
17. Barovsky N.A. Hydrologic-morphodynamic analysis of free-meandering channels at different stages of their evolution. *Geomorfologiya*, 2005, no. 4, pp. 54–63. https://doi.org/10.15356/0435-4281-2005-4-54-63. (In Russian)
18. Berkovich K.M. *Rusla rek i deyatel'nost' cheloveka* [River Channels and Human Activity]. Moscow, Printkov, 2020. 146 p. (In Russian)
19. Muromtsev N.A., Mazhaiskii Yu.A., Semenov N.A., Lytkin I.I., Shuravilin A.V., Tomin Yu.A. *Pochvy dolin rek Oki i Ugry i ikh produktivnost'* [Soils of the Oka and Ugra Valleys and Their Productivity]. Ryazan, RGATU im. prof. P.A. Kostycheva, 2011. 203 p. (In Russian)
20. Shantser E.V. Alluvium of lowland rivers in the temperate zone and its importance for understanding the structure and development of alluvial formations. *Tr. Inst. Geol. Nauk. Geol. Ser. (no. 55)*, 1951, vol. 135. 271 p. (In Russian)
21. Lazarenko A.A. Alluvium lithology of lowland rivers in the humid zone (a case study of the Dnieper, Desna, and Oka). *Tr. Geol. Inst. Akad. Nauk SSSR*, 1964, no. 120. 237 p. (In Russian)
22. Luchnikov A.I., Lyakhin Y.S., Lepikhin A.P. Using unmanned aerial vehicles for assessing the condition of shorelines in surface water bodies. *Vodn. Khoz. Ross.: Probl., Tekhnol., Upr.*, 2018, no. 1, pp. 37–46. https://doi.org/10.35567/1999-4508-2018-1-3. (In Russian)
23. *Rekomendatsii po otsenke i prognozu razmyva beregov ravninnykh rek i vodokhranilishch dlya stroitel'stva PNIIIS Gosstroya SSSR* [Recommendations on Assessing and Forecasting the Erosion of Lowland River and Reservoir Banks for Construction of the Production and Research Institute for Engineering Surveys in Construction, State Committee for Construction in the Soviet Union]. Moscow, Stroiizdat, 1987. 200 p. (In Russian)
24. Solntsev N.A. *Uchenie o landshafte: izbrannye trudy* [Landscape Studies: Selected Works]. Moscow, Izd. MGU, 2001. 383 p. (In Russian)

25. Barman K., Roy S., Das V.K., Debnath K. Effect of clay fraction on turbulence characteristics of flow near an eroded bank. *J. Hydrol.*, 2019, vol. 571, pp. 87–102. https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2019.01.061.
26. Lagasse P.F., Zewenbergen L.W., Spitz W.J., Thorne C.R. *Methodology for Predicting Channel Migration*. Washington, DC, Transp. Res. Board, 2004. 214 p.
27. Karmaker T., Dutta S. Erodibility of fine soil from the composite river bank of Brahmaputra in India. *Hydrol. Processes*, 2011, vol. 25, no. 1, pp. 104–111. https://doi.org/10.1002/hyp.7826.
28. Vorobyov A. Yu., Krivtcov V.A., Kadyrov A.S. Current dynamics of accumulation and composition of alluvium in the near-channel floodplain of the Oka River (Russia). *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2021, vol. 163, no. 4, pp. 603–625. https://doi.org/10.26907/2542-064X.2021.4.603-625. (In Russian)
29. Krivtsov V.A., Vorobyov A.Yu., Vodorezov A.V., Zazovskaya E.P. Features of the floodplain formation of the Oka River in its middle reaches: The case study of the "Spasskoe" local widening. *Geomorfologiya*, 2020, no. 3, pp. 56–71. https://doi.org/10.31857/S0435428120030050. (In Russian)
30. Belyakov A.A., Berkovich K.M. The Oka River: Problems and prospects for reconstruction. In: *Erozionnye i ruslovye protsessy* [Erosion and Channel Processes]. Vol. 4. Moscow, Izd. MGU, 2005. pp. 251–273. (In Russian)
31. Luppi L., Rinaldi M., Teruggi L.B., Darby S.E., Nardi L. Monitoring and numerical modelling of riverbank erosion processes: A case study along the Cecina River (central Italy). *Earth Surf. Processes Landforms*, 2009, vol. 34, no. 4, pp. 530–546. https://doi.org/10.1002/esp.1754.
32. Shu A., Li F., Liu H., Duan G., Zhou X. Characteristics of particle size distributions for the collapsed riverbank along the desert reach of the upper Yellow River. *Int. J. Sediment Res.*, 2016, vol. 31, no. 4, pp. 291–298. https://doi.org/10.1016/j.ijsrc.2016.03.002.
33. Zong Q., Xia J., Zhou M., Deng S., Zhang Y. Modelling of the retreat process of composite riverbank in the Jingjiang Reach using the improved BSTEM. *Hydrol. Processes*, 2017, vol. 31, no. 26, pp. 4669–4681. https://doi.org/10.1002/hyp.11387.
34. Smirnova E.A., Lobanov G.V., Bastrakov G.V. The impact of ground hardness on riverbed deformations in the middle reach of the Desna River. *Geomorfologiya*, 2009, no. 2, pp. 75–83. https://doi.org/10.15356/0435-4281-2009-2-75-83.
35. Remo J.W.F., Heine R.A., Ickes B.S. Particle size distribution of main-channel-bed sediments along the upper Mississippi River, USA. *Geomorphology*, 2016, vol. 264, pp. 118–131. https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2016.04.012.
36. Elenevskii P.A. *Okskie luga* [Meadows of the Oka River]. Moscow, Nov. Derevnya, 1924. 64 p. (In Russian)
37. Romanova E.I., Kuptsov A.G. (Eds.) *Podzemnaya okhrannaya zona istoricheskoi territorii Ryazanskogo Kremlya* [Protected Underground Space of the Ryazan Kremlin Territory]. Ryazan, Stil', 1995. 138 p. (In Russian)
38. Matlakhova E.Yu., Ukraintsev V.Yu. The structure of the Moksha River floodplain as a key to the Late Pleistocene history of the valley development. *Geomorfologiya*, 2022, vol. 53, no. 5, pp. 127–133. https://doi.org/10.31857/S0435428122050108. (In Russian)
39. Hamshaw S.D., Bryce T., Rizzo D.M., O'Neil-Dunne J., Frolik J., Dewoolkar M.M. Quantifying streambank movement and topography using unmanned aircraft system photogrammetry with comparison to terrestrial laser scanning. *River Res. Appl.*, 2017, vol. 33, no. 8, pp. 1354–1367. https://doi.org/10.1002/rra.3183.
40. Glushkov B.V. Sedimentasry geology of the Don ice tongue complex. *Vestn. VGU. Ser.: Geol.*, 2011, no. 2, pp. 40–48. (In Russian)
41. Vadyunina A.F., Korchagina Z.A. *Metody issledovaniya fizicheskikh svoistv pochv* [Methods for Studying the Physical Properties of Soils]. Moscow, Agropromizdat, 1986. 416 p. (In Russian)

42. State Standard 12536-2014. Soils. Methods of laboratory granulometric (grain-size) and microaggregate distribution. Moscow, Standardinform, 2019. 23 p. (In Russian)

43. Vukolov E.A. *Osnovy statisticheskogo analiza. Praktikum po statisticheskim metodam i issledovaniyu operatsii s ispol'zovaniem paketov STATISTICA i EXCEL* [Fundamentals of Statistical Analysis. Handbook of Statistical Methods and Operations Research Using STATISTICA and EXCEL Packages]. Moscow, FORUM, 2008. 464 p. (In Russian)

44. Fahad A., Alshatri N., Tari Z., Alamri A., Khalil I., Zomaya A.Y., Foufou S., Bouras A. A survey of clustering algorithms for big data: Taxonomy and empirical analysis. *IEEE Trans. Emerg. Top. Comput.*, 2014, vol. 2, no. 3. pp. 267–279. https://doi.org/10.1109/TETC.2014.2330519.

45. Xia J., Zhang J., Wang Y., Han L., Yan H. WC-KNNG-PC: Watershed clustering based on *k*-nearest-neighbor graph and Pauta Criterion. *Pattern Recognit.*, 2022, vol. 121, art. 108177. https://doi.org/10.1016/j.patcog.2021.108177.

46. Fox G.A., Heeren D.M., Miller R.B., Mittelstet A.R., Storm D.E. Flow and transport experiments for a streambank seep originating from a preferential flow pathway. *J. Hydrol.*, 2011, vol. 403, nos. 3–4, pp. 360–366. https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2011.04.014.

47. Vorob'ev A.Ju., Kadyrov A.S., Lokteev D.S., Burgov E.V., Balobina A.A. Calculation of seasonal erosion on the Oka River riverbanks using geodetic modeling. *Izv. Russ. Geogr. O-va.*, 2023, vol. 155, no. 2, pp. 25–43. https://doi.org/10.31857/S0869607123020088. (In Russian)

48. Shein E.V., Karpachevskii L.O (Eds.). *Teorii i metody fiziki pochv* [Theories and Methods of Soil Physics]. Moscow, Grif i K, 2007. 616 p. (In Russian)

Информация об авторах

Алексей Юрьевич Воробьев, кандидат географических наук, доцент кафедры географии, экологии и туризма, Рязанский государственный университет имени С.А. Есенина
E-mail: *a.vorobyov90@mail.ru*
ORCID: https://orcid.org/0000-0002-7110-4232

Александр Сергеевич Кадыров, аспирант, лаборант кафедры географии, экологии и туризма, Рязанский государственный университет имени С.А. Есенина
E-mail: *alieksandr.kadyrov93@yandex.ru*
ORCID: https://orcid.org/0009-0007-1416-7898

Евгений Вадимович Бургов, кандидат биологических наук, начальник группы биотехнических систем КК МБИКС-ПТ лаборатории робототехники, Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»; инженер, Лаборатория почвенной зоологии и общей энтомологии, Институт проблем экологии и эволюции имени А.Н. Северцова Российской академии наук
E-mail: *burgov.ev@yandex.ru*
ORCID: https://orcid.org/0000-0002-3983-5748

Дмитрий Сергеевич Локтеев, студент Заочного факультета, Московский государственный университет геодезии и картографии
E-mail: *lokteev@gmail.com*
ORCID: https://orcid.org/0000-0002-0345-0504

Анна Александровна Балобина, магистрант Института экологии, Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы
E-mail: *balobina-anna@rambler.ru*
ORCID: https://orcid.org/0009-0001-0261-7392

Author Information

Aleksey Y. Vorobyov, Cand. Sci. (Geography), Associate Professor, Department of Geography, Ecology, and Tourism, Ryazan State University named for S. Yesenin
E-mail: *a.vorobyov90@mail.ru*
ORCID: https://orcid.org/0000-0002-7110-4232

Aleksandr S. Kadyrov, Postgraduate Student, Assistant, Department of Geography, Ecology, and Tourism, Ryazan State University named for S. Yesenin
E-mail: *alieksandr.kadyrov93@yandex.ru*
ORCID: https://orcid.org/0009-0007-1416-7898

Evgenii V. Burgov, Cand. Sci. (Biology), Head of the Biotechnical KK MBIKS-PT Systems Group of the Robotics Laboratory, National Research Center "Kurchatov Institute"; Engineer, Laboratory of Soil Zoology and General Entomology, A.N. Severtsov Institute of Ecology and Evolution, Russian Academy of Sciences
E-mail: *burgov.ev@yandex.ru*
ORCID: https://orcid.org/0000-0002-3983-5748

Dmitry S. Lokteev, Student, Correspondence Faculty, Moscow State University of Geodesy and Cartography
E-mail: *lokteev@gmail.com*
ORCID: https://orcid.org/0000-0002-0345-0504

Anna A. Balobina, Master's Student, Institute of Ecology, Peoples' Friendship University of Russia named after Patrice Lumumba
E-mail: *balobina-anna@rambler.ru*
ORCID: https://orcid.org/0009-0001-0261-7392

Поступила в редакцию 28.04.2024 Received April 28, 2024
Принята к публикации 25.07.2024 Accepted July 25, 2024