

Вестник Российского фонда фундаментальных исследований

№ 3-4 (119-120) июль–декабрь 2023 года

Основан в 1994 году

Зарегистрирован Комитетом РФ по печати, рег. № 012620 от 03.06.1994

Сетевая версия зарегистрирована Роскомнадзором, рег. № ФС77-61404 от 10.04.2015

Учредитель

**Федеральное государственное бюджетное учреждение
«Российский фонд фундаментальных исследований»**

Главный редактор В.Я. Панченко,
заместители главного редактора В.В. Квардаков и В.Н. Фридлянов

Редакционная коллегия:

В.П. Анаников, В.Б. Бетелин, К.Е. Дегтярев, И.Л. Еременко,
П.К. Кашкаров, В.П. Матвеев, Е.И. Моисеев,
А.С. Сигов, В.А. Ткачук, Р.В. Петров, И.Б. Федоров, Д.Р. Хохлов

Редакция:

Е.Б. Дубкова, И.А. Мосичева

Адрес редакции:

119334, г. Москва, Ленинский проспект, 32а

Тел.: (499) 995-16-05

e-mail: pressa@rfbr.ru



Russian Foundation for Basic Research Journal

N 3-4 (119-120) July–December 2023

Founded in 1994

Registered by the Committee of the Russian Federation for Printed Media, 012620 of 03.06.1994 (print)

Registered by the Roskomnadzor FS77-61404 of 10.04.2015 (online)

The Founder
Federal State Institution
“Russian Foundation for Basic Research”

Editor-in-Chief V. Panchenko,
Deputy chief editors V. Kvardakov and V. Fridlyanov

Editorial Board:

V. Ananikov, V. Betelin, K. Degtyarev, I. Eremenko,
P. Kashkarov, V. Matveenko, E. Moiseev,
A. Sigov, V. Tkachuk, R. Petrov, I. Fedorov, D. Khokhlov

Editorial staff:

E. Dubkova, I. Mosicheva

Editorial Address:

32a, Leninskiy Ave., Moscow, 119334, Russia
Tel.: (499) 995-16-05
e-mail: pressa@rfbr.ru

"RFBR Journal"

N 3-4 (119-120) July-December 2023

THEMED ISSUE EDITOR'S COLUMN

About the Editor of the Themed Section Academician V.Ya. Panchenko 7

Abstract of the Themed Section 9

V.Ya. Panchenko

THEMED SECTION: FUNDAMENTAL SCIENTIFIC RESEARCH IN THE FIELD OF NATURAL SCIENCES

Long-Term Impact of Municipal Solid Waste Landfills on the Transformation
of Groundwater Chemistry 11

I.V. Galitskaia, I.A. Kostikova, I.A. Pozdnyakova, V.S. Putilina, T.I. Iuganova

Study of Weather and Climate Predictability at Seasonal Time Scales
with Climate Model of INM RAS 32

E.M. Volodin, V.V. Vorobyeva, M.A. Tarasevich

Preparation and Study of Fe and Ni Containing Composite Materials Based
on Zeolite H-ZSM-5 as Membranes for Hydrogen Purification 45

R.V. Brovko, M.A. Monzcharenko, S.P. Mikhailov, K.E. Salnikova, V.Yu. Doluda

Molecular Genetic Analysis of Cases of Hearing Loss in Evenks and Evens of Yakutia 60

V.G. Pshennikova, F.M. Teryutin, N.A. Barashkov

RNA-Chromatin Interactions. The Data Analysis 71

G.K. Ryabykh, A.A. Zharikova, I.S. Ilitskiy, A.A. Mironov

Sentiment Frames RuSentiFrames for Russian:
Creation, Testing, Use 77

N.V. Lukashovich, N.L. Rusnachenko

On the Issue of Thermal Stability of Metallization Systems and Contacts
of Ultra-Large Integrated Circuits 92

M.V. Koryachko, V.K. Nikolaev, D.E. Pshonkin, A.A. Skvortsov



О редакторе тематического блока академике Владиславе Яковлевиче Панченко



- *Вице-президент Российской академии наук*
- *Академик-секретарь Отделения нанотехнологий и информационных технологий РАН*
- *Вице-президент НИЦ «Курчатовский институт»*
- *Научный руководитель Института проблем лазерных и информационных технологий РАН*
- *Заведующий кафедрой медицинской физики МГУ имени М.В. Ломоносова*
- *Главный редактор журнала «Вестник РФФИ», член редколлегий ряда российских научных журналов*
- *Председатель и член ряда научных советов РАН и Правительства Российской Федерации, рабочих групп и комитетов при Президенте Российской Федерации*

- *Vice-President of the Russian Academy of Sciences*
- *Academician Secretary of the Nanotechnologies & Information technologies Division of RAS*
- *Vice-President of the National Research Center “Kurchatov Institute”*
- *Scientific Director, Institute of Laser and Information Technologies RAS*
- *Head, Medical Physics Department of Lomonosov Moscow State University*
- *Editor-in-Chief, “RFBR Journal”; member of the editorial boards of several Russian scientific journals*
- *Chairman and a member of several scientific councils of RAS and the Government of the Russian Federation, the Presidential Committees*

номических и социальных проблем регионов России, разработал эффективные механизмы софинансирования этих исследований и привлечения средств региональных предприятий. В совместных конкурсах было задействовано более 50 регионов, создавались региональные экспертные советы, развивались тематические направления, являющиеся базовыми для научно-образовательных центров мирового уровня в данных субъектах федерации.

Предметом особой гордости и заботы Фонда стала программа поддержки молодых ученых. В Фонде была разработана модель «сквозных» конкурсов по цепочке «студент – аспирант – кандидат наук – молодой доктор наук». Создавались условия для подготовки диссертационных работ аспирантов и для закрепления перспективных молодых ученых в российских научных организациях.

Масштабна история и география международного сотрудничества Фонда, велико количество международных

партнеров – более 60 из 40 стран, актуальна междисциплинарная тематика совместных международных конкурсов.

В связи с преобразованием РФФИ в Российский центр научной информации (РЦНИ) объявление новых конкурсов РФФИ было завершено в 2021 году. Финансирование принятых ранее в РФФИ проектов и прием отчетов были продолжены в РЦНИ, который продолжил традиции РФФИ в области информационно-аналитической деятельности, международного научно-технического сотрудничества и доступа российских ученых к научной информации. В 2023 году в РЦНИ состоялся прием заключительных отчетов по проектам РФФИ конкурса «а» 2020 года.

Велик вклад конкурса «а» и других конкурсов РФФИ в развитие отечественной грантовой системы и всей фундаментальной науки. Настоящим выпуском «Вестника РФФИ» мы отдаем должное 30-летней истории конкурса «а» и размещаем публикации по результатам заключительных отчетов некоторых проектов, рекомендованных соответствующими экспертными советами по естественным наукам. Отрадно отметить, что эти проекты имеют междисциплинарную направленность и перспективы прикладного использования.

*Вице-президент РАН,
академик В.Я. Панченко*

Abstract of the Themed Section

Dear reader!

This issue of *RFBR Journal* is unique, as unlike the previous ones, it is not thematic. It is dedicated to the 30th anniversary of the Basic Research Program “The best initiative projects of fundamental scientific research” conducted in all fields of knowledge. It is the very first and the most popular Russian Foundation for Basic Research (RFBR) program codenamed the “A-Program”.

In 1993, *i.e.* just one year after the foundation of the RFBR, the “A-Program” was held in six fields of knowledge: (1) mathematics, mechanics and computer science; (2) physics and astronomy; (3) chemistry; (4) biology and medical science; (5) Earth sciences; (6) humanities and social sciences.

Over the years, the number of fields of knowledge in the “A-Program” classifier

has increased to 16, covering almost all fundamental areas of natural sciences and humanities: (07) information and communication technologies and computing systems; (08) fundamentals of engineering sciences; (09) history, archaeology, anthropology and ethnology; (10) economics; (11) philosophy, political science, sociology, law, history of science and technology, science studies; (12) philology and art history; (13) psychology, fundamentals of education, social issues of human health and ecology; (14) global problems and international relations; (15) fundamentals of medical sciences; (16) fundamentals of agricultural sciences.

The main task of the “A-Program” was to support fundamental scientific research projects vital to acquiring new knowledge of critical importance. At the same time, topics for the projects were formed on the “bottom-to-top” basis, *i.e.* by the very initiators of calls for proposals.

Based on the experience gained by the regularly held “A-Program” the domestic system of grant support for fundamental science was created. Subsequently, the requirements for calls for proposals, expertise criteria and project reports were developed; expert councils and expert databases formed.

Долгосрочное влияние полигонов твердых коммунальных отходов на трансформацию химического состава подземных вод*

И.В. Галицкая, И.А. Костикова, И.А. Позднякова, В.С. Путилина, Т.И. Юганова

Рассмотрен комплексный подход к оценке влияния полигонов твердых коммунальных отходов (ТКО) на трансформацию химического состава подземных вод. Приведены примеры исследования закономерностей перехода загрязняющих веществ в фильтрат, а также изменения интенсивности и масштабов их поступления в подземные воды в зависимости от этапов разложения органического вещества в свалочном теле полигона ТКО, рассмотрены особенности изменения гидрогеохимической ситуации в пострекультивационный период. Проведена эколого-геохимическая оценка состояния и роли отложений зоны аэрации как вторичного источника загрязнения подземных вод на участках расположения полигонов ТКО в Московском регионе. Приводится пример прогноза миграции загрязнения в свалочном теле и подземных водах при помощи численного моделирования процессов влаго- и массопереноса в зоне аэрации и геофильтрации и геомиграции подземных вод, выполненный для полигона ТКО «Дубна Правобережная».

Ключевые слова: свалочное тело, процессы деградации, загрязняющие вещества, зона аэрации, подземные воды, миграция, моделирование.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №20-05-00574).

Введение

Интенсивная урбанизация населения в мире привела к постоянно увеличивающемуся количеству твердых коммунальных отходов (ТКО) и росту масштабов экологических проблем, связанных с данным обстоятельством. В соответствии с Федеральным законом №89 «Об отходах производства и потребления» и утвержденным 30 апреля 2012 г. президентом Российской Федерации документом «Основы государственной политики в области экологического развития Российской Федерации на период до 2030 года» экологически безопасное обращение с отходами отнесено к одной из важнейших проблем в нашей стра-

не. Процессы и механизмы переноса загрязняющих веществ на участках складирования коммунальных отходов являются предметом интенсивных научных исследований и практических разработок практически во всех странах. Однако, несмотря на значительные достижения в этой области, остается нерешенным ряд вопросов, в том числе касающихся длительности влияния свалок и полигонов ТКО на подземную гидросферу.

При проведении исследований в рамках проекта РФФИ нами были изучены различные аспекты данной проблемы с целью уточнения существующих представлений о процессах и механизмах переноса загрязняющих веществ в свалочном теле; интенсивности и масштабов поступления загрязняющих веществ в подземные воды на протяжении «жизненного цикла» ряда полигонов ТКО; методологии проведения ситуационного мониторинга на территории расположения свалок и полигонов ТКО в период эксплуатации



ГАЛИЦКАЯ
Ирина Васильевна
Институт геоэкологии
им. Е.М. Сергеева РАН



КОСТИКОВА
Ирина Анатольевна
Институт геоэкологии
им. Е.М. Сергеева РАН



ПОЗДНЯКОВА
Ирина Алексеевна
Институт геоэкологии
им. Е.М. Сергеева РАН



ПУТИЛИНА
Вера Сергеевна
Институт геоэкологии
им. Е.М. Сергеева РАН



ЮГАНОВА
Татьяна Игоревна
Институт геоэкологии
им. Е.М. Сергеева РАН

полигона и после его закрытия и/или рекультивации; а также долгосрочного прогноза изменения гидрогеохимической обстановки на территории расположения свалок и полигонов ТКО.

В данной статье основное внимание сосредоточено на рассмотрении результатов:

- изучения особенностей перехода загрязняющих веществ в фильтрат в зависимости от стадии разложения свалочного тела и их миграции в водоносных горизонтах на тестовых участках;
- эколого-геохимической оценки состояния отложений зоны аэрации и изучения их роли как вторичного источника загрязнения подземных вод на участках расположения полигонов ТКО в Московском регионе;
- прогноза миграции загрязнения в свалочном теле и подземных водах при помощи численного моделирования процессов влаго- и массопереноса в зоне аэрации и геофильтрации и геомиграции подземных вод, выполненного для полигона ТКО «Дубна Правобережная».

Исследование особенностей перехода загрязняющих веществ в фильтрат в зависимости от стадии разложения свалочного тела и их миграции в водоносных горизонтах

На основании анализа результатов изучения ряда полигонов ТКО в Московском регионе в качестве основных тестовых участков выбраны полигоны, различающиеся по геолого-гидрогеологическим и гидрогеохимическим условиям, размеру занимаемой площади, специфике складированных отложений, периоду функционирования (предрекультивационный и послерекультивационный) – «Дубна Правобережная» и «Щербинка».

Сложность анализа состояния свалочного тела заключалась в том, что достоверное определение стадии разложения требует информации о целом ряде показателей: Eh , pH , ХПК, БПК, кислотности, щелочности, содержании летучих жирных кислот (карбоновые кислоты: уксусная, пропионовая, масляная), целлюлозы, лигнина, биохимического метанового потенциала; составе и содержании биогаза, микрофлоре – ацетогенных, сульфатредуцирующих и метаногенных бактериях. На рассматриваемых участках определялся очень ограниченный набор показателей, в связи с чем использовались вспомогательные данные и ориентировочные показатели.

Для прогноза изменения химического состава подземных вод на участках расположения свалок и полигонов ТКО большое значение имеет изучение современного состояния подземных вод, расположения окислительно-восстановительных зон (зоны восста-

новления нитрата, марганца, железа, сульфата и метаногенеза) в водоносных горизонтах и эпигнозная оценка их формирования. Однако в настоящее время при проведении инженерно-экологических изысканий важность получения всех необходимых для этого показателей и компонентов в большинстве случаев не учитывается. На примере полигона «Дубна Правобережная» представлен подход к оценке состояния свалочного тела и подземных вод в условиях дефицита информации о показателях, необходимых для характеристики окислительно-восстановительных условий.

При рассмотрении особенностей миграции загрязняющих веществ в подземных водах основное внимание уделялось соединениям азота и металлам.

Полигон ТКО «Дубна Правобережная»

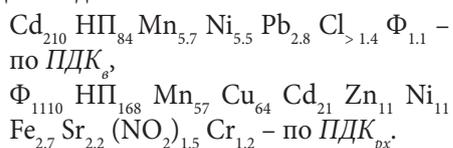
На полигоне ТКО «Дубна Правобережная» оценка состояния свалочного тела проводилась на основании анализа значений pH , ХПК и содержания растворенного кислорода в техногенных водах из дренажной канавы, характеризующих поступающий из свалочного тела фильтрат. Прежде всего, следует остановиться на трактовке аэробных и анаэробных условий. По мнению [1], аэробные условия определяются концентрациями свободного кислорода, превышающими 1.0 мг/дм^3 , а в фильтрате содержание растворенного кислорода не превышало $0.1 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$, то есть на момент исследования для свалочного тела были характерны анаэробные условия.

Высокое значение ХПК ($2780 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$) в техногенных водах также указывает на наличие анаэробных условий. Согласно [2], значения ХПК от 500 до $60000 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$ характерны для анаэробных условий в стадии ацетогенеза. Однако в [3] начальную стадию фазы активного метаногенеза соотносят с предельными значениями от 500 до $4500 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$. На основании изучения содержания рас-

творенного кислорода, значения ХПК, результатов газогеохимической съемки, расчетных значений Eh в фильтрате установлено, что на момент исследования свалочное тело находилось в анаэробных условиях, на одних участках – в фазе ацетогенеза, на других – в фазе активного метаногенеза.

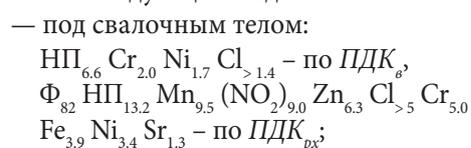
При анализе фильтрата как источника опасности загрязнения подземных вод, а также в дальнейшем загрязненности подземных вод, применялись ПДК в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования (ПДК_г) по СанПиН 1.2.3685-21. Кроме того, так как реки в районе расположения полигона имеют рыбохозяйственное значение, для оценки потенциальной опасности их загрязнения также проводилось сравнение с ПДК в водах водных объектов рыбохозяйственного значения (ПДК_{рх}).

Ассоциации загрязняющих веществ в техногенных водах имеют следующий вид¹:

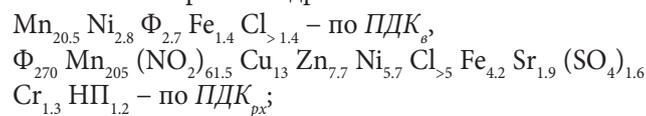


Оценка состояния подземных вод проводилась на основании анализа проб, отобранных под свалочным телом, с внешней стороны от дренажной канавы, а также из колодца на расстоянии более 200 м к юго-востоку от полигона. Поступление с фильтратом целого ряда веществ в подземные воды привело к их значительному загрязнению, особенно в сравнении с нормативами для водных объектов рыбохозяйственного значения.

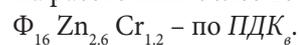
Ассоциации загрязняющих веществ имели следующий вид:



— с внешней стороны от дренажной канавы:



— на расстоянии более 200 м:



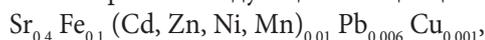
Превышения ПДК_{рх} не выявлены.

На основании критериев выделения окислительно-восстановительных зон был сделан вывод, что по критерию содержания кислорода (>1 мг/дм³) [1] подземные воды на всех опробованных участках находились в аэробных условиях. Ориентировочные значения Eh, определенные на основании анализа природных эмпирических зависимостей [4], составляли в водах из скважины под свалочным телом – 150–350 мВ, из скважины за дренажной канавой – 210–400 мВ, из колодца – 220–450 мВ. Как видно, разброс значений достаточно велик, но важно отметить, что значение Eh во всех случаях положительно.

Содержание растворенного кислорода в подземных водах увеличивалось при удалении от полигона ТКО от 3.1 до 6.1 мгО₂/дм³, соответственно увеличиваются и рассчитанные значения окислительно-восстановительного потенциала. В отличие от этого величина ХПК при удалении от полигона уменьшается от 766 до 16 мгО₂/дм³, что свидетельствует о снижении содержания в подземных водах органического вещества.

На основании анализа распределения химических элементов в подземных водах можно сделать следующие выводы.

В рассматриваемый период из свалочного тела с фильтратом поступает целый ряд тяжелых металлов. Количественно концентрацию металлов в фильтрате можно выразить следующей ассоциацией:



где цифра в нижнем индексе – концентрация элемента в мг/дм³.

Как отмечалось выше, концентрации тяжелых металлов (ТМ), поступающих в подземные воды, превышают установленные нормативы, в ряде случаев достаточно существенно.

В [5] было показано, что наиболее опасные стадии «жизненного цикла» свалочного тела в отношении миграции ТМ в подземные воды – фазы аэробного окисления и анаэробного окисления в фазе ацетогенеза, в течение которых происходит образование карбоновых кислот и снижение pH, что обуславливает активное растворение металлов и образование комплексных соединений с органической материей. Интенсивность миграции металлов в фильтрате за время «жизни» свалки изменяется по экспоненте и уменьшается на два порядка от фазы ацетогенеза до гумусовой фазы, но всё же продолжается.

¹ В ассоциации загрязняющих веществ: Ф – фенолы, НП – нефтепродукты, цифра справа от наименования элемента – коэффициент концентрации, равный отношению концентрации загрязняющего вещества в воде к ПДК_г или ПДК_{рх}.

В фазе ацетогенеза в восстановительных условиях в свалочном теле многие металлы находятся в растворенном состоянии. Подвижность ТМ и опасность их выхода из свалочного тела частично зависят от комплексообразующей способности органической материи (в основном гумусовых веществ) и сульфидов в свалочных отходах. Гуминовые и фульвокислоты могут увеличивать растворимость и подвижность ТМ в свалочном теле за счет формирования растворимых комплексов при подкислении фильтрата. Однако значительная доля таких ТМ, как Cd, Ni, Zn, Cu, Pb, Cr, может быть связана с коллоидными фракциями гумусового вещества, в первую очередь с размером от 0.001 до 0.01 мкм [6–8]. Минерализация свалочного фильтрата существенно влияет на формирование и подвижность растворимых комплексов металлов, способствуя их коагуляции и оседанию на поверхности твердой фазы.

В метаногенной фазе образуется большое количество твердого гумусового вещества, которое устойчиво в течение длительного периода времени и является прекрасным адсорбентом. Количество твердой фазы гумусовых веществ (ГВ) на несколько порядков превышает растворенную форму, и в этом случае можно предположить, что металлы в значительной степени связаны в неподвижной фракции ГВ.

Наибольшее сродство к органическому веществу характерно для меди, ее адсорбция составляет до 54.43% от общего количества металлов, адсорбированных ГВ, тогда как для Zn это 20.84%, Ni – 13.8%, Co – 7.61%, Mn – 4.32% [5]. По-видимому, этим объясняется наиболее низкое содержание меди и более высокое содержание никеля, цинка, марганца в фильтрате рассматриваемого полигона.

Так как на момент изучения разложение отходов переходило в фазу активного метаногенеза, можно предположить, что наиболее интенсивный выход ТМ из свалочного тела уже произошел и в рассматриваемый период наблюдался процесс затухания.

Сложность выводов о состоянии железа в подземных водах обусловлена отсутствием точной информации о величинах Eh и миграционных формах железа, в особенности его комплексах с органическими веществами гумусового ряда – фульво- и гуминовыми кислотами. На основании соотношения pH и рассчитанных значений Eh можно предположить, что в подземных водах на участке полигона железо может находиться преимущественно в форме Fe^{2+} (так как Eh в основном меньше 250 мВ).

В грунтовых водах на расстоянии 200 м железо присутствует в форме Fe^{3+} ($Eh > 250$ мВ). Возможно, на начальных этапах функционирования полигона железо, поступающее с фильтратом в подземные воды, осаждалось на окислительном барьере в виде гидроксидов. Гидроксиды железа и марганца имеют сильно разви-

тую поверхность и являются прекрасным сорбентом для многих металлов, тем самым снижают их подвижность. Железо в различных формах может быть основным регулятором процессов адсорбции – осаждения и таким образом ограничивать протяженность анаэробной части шлейфа фильтрата. В дальнейшем, при развитии более восстановительных условий, ранее осажденное железо могло восстанавливаться и сорбированные на свежесаженном гидроксиде железа ТМ могли переходить в подземные воды.

Таким образом, потенциально возможны следующие пути поступления ТМ в подземные воды: 1 – со свалочным фильтратом, 2 – при восстановлении ранее осажденных гидроксидов железа и переходе сорбированных на них металлов в подземные воды.

Соединения азота. При проведении инженерно-экологических изысканий содержание иона аммония в подземных водах не определялось, по данным инженерно-геологических изысканий, в техногенных и подземных водах на участке расположения полигона концентрации иона аммония и нитратов составляли соответственно 18.8–23.1 и 7.2–8.8 мг/дм³, то есть состав вод был преимущественно аммонийным. Преимущественно аммонийный состав подтверждается и расчетами величины Eh . По данным [4], в околонеutralных подземных водах при Eh менее 200 мВ преобладает NH_4^+ , а при больших – NO_3^- . В скважине за дренажной канавой преобладает нитрат-ион, и можно предположить, что на этом участке существенное увеличение концентрации нитрат-иона происходит в результате процесса нитрификации аммония, поступающего с фильтратом.

Результаты оценки состояния свалочного тела и подземных вод на полигоне ТКО «Дубна Правобережная» наглядно показывали важность определения более полного и представительного перечня показателей и компонентов для обоснованных выводов о сложившейся ситуации.

Полигон ТКО «Щербинка»

На полигоне ТКО «Щербинка» состояние свалочного тела исследовалось на основании химического анализа вод техногенного водоносного горизонта из скважин, пробуренных в теле полигона. Воды техногенного горизонта характеризовались высокими концентрациями хлорид-иона, натрия, аммония, нитрат-иона, железа, марганца, ряда тяжелых металлов в отдельные периоды, и следует отметить, что диапазон изменения концентраций был весьма значителен. Для определения стадии разложения свалочного тела был использован такой ориентировочный показатель как отношение BPK_5/XPK . На основании изучения динамики изменения состояния свалочного тела установлено, что спустя 20 лет после закрытия полигона свалочное тело находилось в стадии стабильного метаногенеза, что подтверждается низким отношением BPK_5/XPK (0.01). На метаногенной стадии существенно снизилось содержание в фильтрате органических веществ, железа, марганца, цинка, магния и ряда других загрязняющих веществ.

Особый интерес представляла миграция соединений азота, особенно аммонийного азота. В фильтрате были обнаружены значительные количества аммонийного азота как преобладающей формы. Высокие концентрации аммонийного азота в фильтрате рядом авторов [9] объясняются процессами биодеструкции легкоразлагаемых фракций ТКО с образованием жирных кислот, аминокислот, глицерина, полисахаридов, аммиака. Неорганические формы аммонийного азота могли также образоваться в результате восстановления нитратов, поступивших на полигон, а также ферментации органических веществ, в основном протеинов. Низкое содержание нитритного азота в отходах с продолжительностью депонирования более 30 лет свидетельствует о стабилизации биохимических процессов разложения отходов и завершении процессов денитрификации.

В водоносных горизонтах на участках, прилегающих к полигону в направлении движения потока подземных вод, были зафиксированы сложные разнонаправленные процессы, приводящие к значительной изменчивости окислительно-восстановительной обстановки с колебаниями в сторону как более окислительных, так и более восстановительных условий. Это связано с уменьшением объема поступающего в подземные воды фильтрата, содержания в нем органических веществ и более существенным влиянием состава вод, поступающих в водоносные горизонты при перетекании или по потоку с незагрязненных участков.

В поведении большинства компонентов (хлорид-иона, натрия, нитрат-иона и др.) после закрытия полигона прослеживалась тенденция уменьшения их концентрации. Рассматривая закономерности изменения химического состава подземных вод после рекультивации, следует особо остановиться на таких компонентах, как железо и марганец. Наряду с общим снижением уровня загрязнения подземных вод на ряде участков отмечалось увеличение концентрации железа, марганца и некоторых металлов. Вряд ли данное обстоятельство могло быть связано с увеличением их поступления из свалочного тела, так как исследования отложений свалочных тел на участках захоронения ТКО показали, что скорость выщелачивания металлов из отходов от ранних стадий деградации до стадии образования метана экспоненциально снижается с течением времени. Поэтому риск поступления металлов в подземные воды после прекращения эксплуатации полигона ТКО минимален.

По-видимому, изменение концентрации в подземных водах данных компонентов в значительной степени определялось сменой окислительно-восстановительных зон в водоносных горизонтах вокруг полигона. На рассматриваемых участках уже произошло изменение зоны восстановления нитрата, наиболее энергетически выгодным стало развитие зон восстановления марганца, затем железа (данные зоны могли частично перекрываться). При восстановлении гидроксидов железа и марганца (в основном ранее осажденных на окислительном барьере) сорбированные металлы, такие как никель, кобальт и ряд других, переходили в подземные воды, увеличивая их загрязнение. Данный вывод в очередной раз подтвердил важность исследования депонирующих сред вокруг полигонов ТКО как вторичных источников загрязнения подземных вод.

Эколого-геохимическая оценка состояния отложений зоны аэрации и изучение их роли как вторичного источника загрязнения подземных вод на участках расположения полигонов ТКО в Московском регионе

Для исследований был выбран ряд полигонов ТКО в Московском регионе, отличающихся размером пло-

щади участка захоронения отходов: малые – до 5,0 га, средние – 5–12 га, крупные – 50–110 га. При оценке опасности загрязнения отложений на участках расположения данных полигонов были собраны и проанализированы материалы инженерно-геологических и инженерно-экологических исследований, проведенных различными организациями. В ходе изысканий в отложениях были определены содержания валовых форм химических элементов I–III классов опасности. Более широкий перечень химических элементов определялся только на крупных полигонах. Подвижные формы элементов определялись в редких случаях.

Оценка уровня химического загрязнения отложений как индикатора неблагоприятного воздействия на здоровье населения проводилась по показателям для почв, разработанным при сопряженных геохимических и гигиенических исследованиях: коэффициенту концентрации (K_c), суммарному показателю загрязнения (Z_c). Для выяснения влияния различных фоновых содержаний загрязняющих веществ на величину Z_c и структуру геохимических ассоциаций проведен сравнительный анализ различных подходов к выбору фоновых (реперных) концентраций веществ. В качестве фоновых значений были использованы: 1) нормативные значения для средней полосы России для дерново-подзолистых песчаных и супесчаных почв по СП 11-102-97 (региональный фон); 2) базисные фоновые значения районов конкретных полигонов (локальный фон); 3) кларки почв [10]. Кроме того, оценивалось превышение концентрации компонента по отношению к ПДК (ОДК).

Результаты оценки загрязнения отложений по отношению к различным значениям представлены в виде геохимических ассоциаций, где индекс справа от символа химического элемента – величина коэффициента концентрации K_c , равного отношению концентрации элемента к фону.

Полученные данные позволили установить уровень полиметаллического загрязнения отложений зоны аэрации на рассматриваемых участках и определить основные геохимические ассоциации загрязняющих металлов и металлоидов, полученные с использованием различных реперных показателей. Сравнение использования различных фоновых параметров (региональных и базисных) при оценке уровня загрязнения отложений показало, что величина Z_c и, соответственно, категория загрязнения существенно зависят от выбора фоновых концентраций. Кроме того, происходит изменение структуры геохимической ассоциации, отражающей уровень аномальности химических элементов. Отмечается существенная разница в уровне загрязнения почв при использовании кларков элементов в почвах, региональных и локальных фоновых содержаний.

В качестве примера в *таблице 1* представлены геохимические ассоциации в поверхностном слое почв

на участках максимального загрязнения на полигонах ТКО: малые – «Ядрово», «Дубна Правобережная»; средние – «Каурцево», «Часцы», «Вальцево»; крупные – «Кучино», «Тимохово».

Как показали результаты изучения уровня загрязненности отложений, наиболее опасный источник вторичного загрязнения подземных вод – полигон ТКО «Кучино», где была отмечена очень высокая степень опасности вследствие высокого содержания хрома.

Для моделирования влаго- и массопереноса в зоне аэрации был выбран полигон ТКО «Кучино», а в качестве загрязняющего вещества – хром.

Предполагалось, что:

профиль загрязнения формируется за счет инфильтрации ионов хрома в период функционирования полигона (50 лет);

после рекультивации полигона в дальнейшем загрязнение не поступает и начинается процесс очищения зоны аэрации.

Общее время моделирования составило 100 лет.

Интенсивность инфильтрации принималась постоянной – 100 мм/год, что соответствует среднемуголетнему значению. Концентрация ионов хрома в инфильтрационном питании принималась постоянной и равной содержанию хрома в пробе с максимальным из зафиксированных значений – 250 мг/л.

Профиль двухслойный. В верхней части песчаные отложения мощностью 6 м с коэффициентом фильтрации 10 м/сут, в нижней части суглинки мощностью 3 м с коэффициентом фильтрации 0.0005 м/сут. Глубина до уровня грунтовых вод – 5 м.

Расчеты проводились в несколько этапов при помощи программного комплекса WHI UnSat Suite Plus, версия 2.2.0.2, разработанного в Waterloo Hydrogeologic Institute в 2002 г.

Формирование профиля загрязнения и последующая очистка ненасыщенной зоны моделировались по модели VS2DT [11]. Значения па-

Таблица 1. Геохимические ассоциации в поверхностном слое почв на участках максимального загрязнения

Геохимическая ассоциация	Z _c
Полигон ТКО «Ядрово»	
Cd _{2,2} As _{1,5} *	2.6
Hg _{6,5-7,0} **	6.5–7.0
Полигон ТКО «Дубна Правобережная»	
Cu _{41,3} Zn _{10,5} Cd _{10,3} Hg _{4,7} Ni _{1,7} Pb _{1,4} *	64.9
Hg ₄₇ Cu ₃₁ Zn _{9,5} Cd _{2,5} Pb _{2,2} Ni _{1,3} ***	88.3
Полигон ТКО «Каурцево»	
Cd _{6,6} Pb _{4,3-4,5} Zn _{2,7-2,8} Cu _{2,3-2,5} *	12.8–16.1
Zn _{11,3-11,5} Cu _{7,2-7,8} Hg _{5,8} Pb _{4,1-4,3} Ni _{3,6-3,9} As _{1,9-3,9} Cd _{2,5-2,6} **	30.7–33.3
Hg _{6,9} Pb _{6,4-6,7} Zn _{2,4-2,6} Cu _{1,7-1,8} Cd _{1,6} ***	15.1–15.6
Полигон ТКО «Часцы»	
Cd _{4,8-6,5} Pb _{2,4-4,5} Cu _{2,4-4,2} Zn _{1,9-2,9} *	15.8
Zn _{8,7-16,5} Cu _{7,5-13,2} Ni _{1,9-6,4} Pb _{3,1-5,8} As _{1,4-5,5} Cd _{2,1-2,8} Mn _{2,1-2,7} Hg _{1,8-2,5} **	26.1–39.5
Hg _{4,8-9,5} Pb _{3,6-6,7} Zn _{1,4-2,6} Cu _{1,8-3,2} Cd _{1,2-1,6} ***	9.7–16.0
Полигон ТКО «Вальцево»	
Pb _{4,6} Cu _{3,8} Cd _{1,8} *	8.2
Pb _{6,9} Hg _{6,8} Cu _{2,9} ***	14.6
Полигон ТКО «Кучино»	
Cd _{76,7} Cu _{12,1} Zn _{5,6} Hg _{4,9} As _{3,1} Pb _{2,8} *	100.2
Cd ₉₂ Cu _{16,7} Bi _{12,3} Hg _{10,7} Cr _{9,8} Zn _{8,6} W _{4,4} Mo _{2,5} Ni _{2,4} As _{2,1} Pb _{1,9} Sb _{1,3} Ba _{1,3} **	153.9
Hg ₁₆₀ Pb _{12,4} Cu _{4,4} Zn _{1,8} As _{1,3} ***	175.9
Полигон ТКО «Тимохово»	
Pb _{13,6} Cu _{2,5} *	15.1
Pb _{35,7} Cu _{10,1} Zn _{2,4} Ni _{1,4} Hg _{1,1} **	46.6
Pb _{20,4} Cu _{1,9} Hg _{1,8} ***	22.1

Примечание. * – Отношение содержания элемента к региональному фону; ** – отношение содержания элемента к локальному фону; *** – отношение содержания элемента к кларку почв.

раметров дисперсии, молекулярной диффузии и плотности скелета сухой породы взяты для всех типов отложений по умолчанию из базы данных, входящей в состав UnSat Suite Plus. Коэффициент распределения принят для верхнего слоя 2, для нижнего слоя 7. Результаты расчета концентрации хрома в зоне аэрации для периодов формирования загрязнения и периода очищения приведены на *рис. 1*.

При моделировании массопереноса в зоне аэрации принимались относительно высокая фильтрационная проницаемость отложений (10 м/сут) и низкие значения K_d (2 мл/г). При этом результаты моделирования показывают процесс распространения загрязнения как медленный, время протекания которого измеряется де-

сятками лет. Концентрации, близкие к концентрации на входящей границе (250 мг/л), формируются в приповерхностном слое, достигая глубины 1.5 м только через 50 лет. С такими же скоростями происходит очищение загрязненного профиля. Через 50 лет на некоторых глубинах сохраняются концентрации, составляющие более половины от исходного загрязнения.

Для оценки опасности зоны аэрации как вторичного источника загрязнения подземных вод перспективным является подход, заключающийся в моделировании влаго- и массопереноса (прогноз концентраций, поступающих на уровень грунтовых вод в заданные периоды времени, и в разрезе зоны аэрации). Сложность в применении данного метода заключается в основном в параметрическом обеспечении, а именно в определении параметров сорбции. При применении лабораторных методов величины параметров сорбции, как правило, очень завышены. Кроме того, на участках расположения полигонов ТКО значительную роль играет органическое вещество, в связи с чем

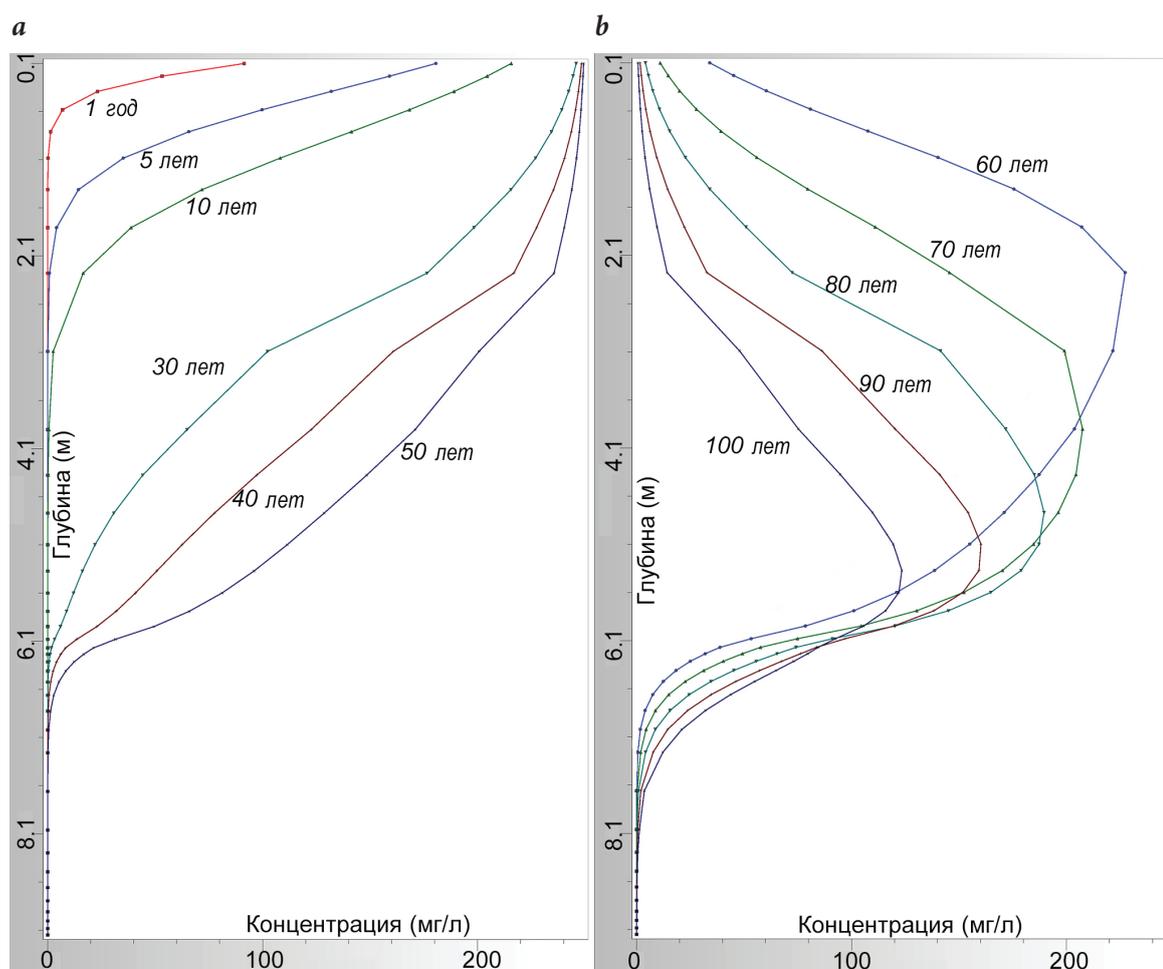


Рис. 1. Изменение содержания хрома в отложениях зоны аэрации: *a* – в период образования загрязнения и *b* – в период очистки (после рекультивации полигона).

необходимо знать параметры сорбции комплексных соединений металлов с органическим веществом.

Оценка влияния полигона ТКО в г. Дубне на загрязнение подземных вод методами численного моделирования переноса загрязняющих веществ в свалочном теле и подземных водах

Влияние свалочного тела на подземные воды заключается в том, что оно долгие годы может поставлять в подземные воды под свалкой загрязняющие вещества вместе с фильтратом. Фильтрат – влага, образующаяся при просачивании атмосферных осадков через толщу отходов и стекающая на уровень подземных вод под свалочным телом. Загрязняющие вещества поступают во влагу (фильтрат) из отходов в результате простых реакций растворения или сложных биохимических процессов разложения компонентов отходов. Фильтрат, содержащий загрязняющие вещества, поступает на уровень подземных вод под свалочным телом в результате гравитационного стекания, где

происходит разбавление фильтрата чистыми подземными водами, поступающими с соседних участков. Далее загрязняющие вещества переносятся потоком подземных вод в направлении их движения.

Степень влияния полигона ТКО на загрязнение подземных вод определяется количеством фильтрата, концентрацией загрязняющих веществ в нем, степенью разбавления чистыми подземными водами, скоростью и дальностью переноса загрязняющих веществ с потоком подземных вод.

Оценка влияния полигона ТКО на загрязнение подземных вод выполняется поэтапно. На первом этапе рассматривается процесс переноса влаги и загрязняющих веществ в ненасыщенном свалочном теле для того, чтобы оценить интенсивность поступления на уровень подземных вод под

свалочным телом фильтрата и концентрацию загрязняющих веществ в нем. На втором этапе рассматривается процесс переноса загрязнения в подземных водах для того, чтобы оценить направление, скорость переноса и изменение во времени концентраций загрязняющих веществ в подземных водах на разном удалении от полигона ТКО.

На обоих этапах при помощи специальных программ создаются численные модели переноса загрязняющих веществ в свалочном теле и подземных водах. Полученные на первом этапе результаты используются для реализации граничных условий на втором этапе.

Оценка в среднемноголетнем разрезе количества фильтрата, поступающего из свалочного тела на уровень подземных вод

Водный баланс свалочного тела можно представить следующим образом. Атмосферные осадки, поступающие на поверхность свалочного тела, расходуются на поверхностный сток, эвапотранспирацию (поглощение влаги растениями и испарение с поверхности растений и свалочного материала) и просачивание влаги (фильтрата) через свалочное тело. Количество фильтрата, поступающее на уровень грунтовых вод под свалочным телом, является инфильтрационным питанием подземных вод. Для расчета статей водного баланса свалочного тела в среднемноголетнем разрезе был использован программный комплекс HELP [12], разработанный Агентством по охране окружающей среды США (US EPA) специально для проектирования широкого спектра конструкций полигонов ТКО.

В программный комплекс входит около 10 расчетных модулей, которые позволяют последовательно, начиная с выпадения атмосферных осадков на поверхность свалочного тела, рассчитать поверхностный сток, эвапотранспирацию, количество влаги, остающейся на поверхности, в почве, формирующейся за счет снеготаяния,

стекающей к основанию под действием сил гравитации и отводимой боковым дренажом. Для расчетов используются три блока данных: о климате; свойствах материала, составляющего свалочное тело, пород зоны аэрации; характеристиках изолирующих и дренирующих слоев. Расчет статей водного баланса выполняется посуточно. Для того, чтобы получить результаты за другой расчетный период (месяц, год, десятки, сотни лет), необходимо в течение этого периода задавать ежесуточные климатические данные (количество осадков, температуру воздуха, инсоляцию). Расчетный модуль Weather Generator из среднемноголетних данных о месячных осадках и температуре стохастически генерирует ежесуточные климатические данные (осадки, температура воздуха, инсоляция) за любой расчетный период.

Количество влаги, поступающее на уровень грунтовых вод и являющееся инфильтрационным питанием подземных вод, в HELP рассчитывается по уравнению водного баланса на поверхности земли и в свалочном теле. Математическая модель водного баланса в HELP включает основные процессы от поступления влаги на поверхность свалочного тела до прихода ее части на уровень грунтовых вод в виде инфильтрационного питания. В HELP учитывается формирование поверхностного стока в период выпадения осадков и снеготаяния с использованием метода нумерованных кривых стока. Эвапотранспирация в корнеобитаемом слое рассчитывается на основе оценки потенциальной эвапотранспирации по модели Прислей – Тейлора и содержания доступной для испарения влаги в верхней части профиля свалочного тела. Движение влаги в свалочном теле рассматривается как вертикальное гравитационное стекание через перекрывающие свалочное тело грунты, отходы, изолирующие слабопроницаемые слои и искусственные мембраны. При наличии в свалочном теле хорошо проницаемых дренирующих слоев в них моделируется горизонтальный дренируемый поток.

Гравитационное стекание рассчитывается по закону Дарси – Клютта для зоны неполного насыщения, при этом используются соотношения Брукса – Корейя для связи коэффициента влагопереноса с коэффициентом фильтрации и высоты всасывания с влажностью.

Расчет водного баланса полигона ТКО был выполнен за столетний период для получения осредненного за этот период количества фильтрата, поступающего из тела свалки на уровень подземных вод. Для расчета суточных климатических показателей были использованы данные метеостанции №27612 на ВДНХ (ежемесячные осадки и температура воздуха), осредненные за последние 60 лет. Были приняты мощность свалочного тела, равная максимальной, – 17.7 м и два варианта его строения: свалочное тело состоит только из от-

ходов (коэффициент фильтрации 0.78 м/сут); свалочное тело состоит из чередования отходов и насыпных грунтов (коэффициент фильтрации 0.1 м/сут). По результатам расчетов осредненная за столетний период интенсивность инфильтрации влаги через основание свалочного тела за год составила 175 мм (24% от объема годовых осадков), если свалочное тело сложено только отходами, и 167 мм (23% от объема годовых осадков), если свалочное тело представлено чередованием отходов и насыпных грунтов (таблица 2).

Сравнение результатов расчета водного баланса свалочного тела для двух разных вариантов его строения показывает, что наличие слабопроницаемых суглинков в свалочном теле немного увеличивает поверхностный сток и уменьшает эвапотранспирацию и интенсивность инфильтрации.

Полученные результаты расчета водного баланса свалочного тела на полигоне ТКО в Дубне укладываются в диапазоны данных, полученных на других полигонах ТКО в Европе, где поверхностный сток составляет от 25 до 40%, эвапотранспирация – от 30 до 70%, интенсивность инфильтрации после окончательной консервации полигона ТКО до 43% от годовой суммы осадков (70–400 мм).

Так как количество влаги, поступающее на уровень грунтовых вод под свалочным телом, рассчитывается из уравнения водного баланса после определения всех других его составляющих, то необходимо оценить, насколько корректно определены поверхностный сток и эвапотранспирация. Для свалочного тела на полигоне ТКО в г. Дубне характерна бедная растительность и преобладание физического испарения с поверхности свалочного тела, засыпанного слабопроницаемыми суглинистыми грунтами, задерживающими влагу. Полученная расчетами водного баланса величина эвапотранспирации в диапазоне 391–413 мм/год соответствует этим условиям и эвапотранспирации для Московского региона, которая колеблется от 373 до 465 мм/год в зависимости от типа почв [13]. Наибольшая неопределенность заключается в оценке поверхностного стока со свалочного тела, который зависит от уклона и количества раститель-

ности на поверхности. При уменьшении на 50% территории, с которой возможен сток, поверхностный сток со свалочного тела уменьшается с 176 до 97 мм/год, а инфильтрация увеличивается с 167 до 247 мм/год, что составляет 34% от 734 мм – среднегодовой годовой суммы осадков. В дальнейших расчетах миграции загрязнений в свалочном теле и подземных водах было принято, что интенсивность инфильтрации может составлять от 20 до 45% от среднегодовой годовой суммы осадков (734 мм/год), то есть от 147 до 330 мм/год, что согласуется с опубликованными данными по водному балансу других полигонов ТКО [14].

Расчет концентрации хлорид-иона в фильтрате, поступающем на уровень подземных вод под свалочным телом

Для оценки влияния полигона ТКО на загрязнение подземных вод был выбран хлорид-ион, так как он, являясь консервативным элементом, не вступает в реакции с другими веществами и породами, поэтому его концентрации снижаются во влаге зоны аэрации и в подземных водах только в результате уменьшения концентрации в источнике поступления и разбавления чистыми осадками и водой.

Концентрация хлорид-иона в фильтрате считается одним из индикаторов геохимической стабильности свалочного тела наряду с химическим и биологическим потреблением кислорода и концентрацией иона аммония [15]. Хлорид-ион поступает

Таблица 2. Результаты расчета водного баланса свалочного тела

Статьи водного баланса свалочного тела	Вариант 1		Вариант 2	
	мм	%	мм	%
Осадки	734	100	734	100
Поверхностный сток	146	20	176	24
Эвапотранспирация	413	56	391	53
Фильтрация вниз через основание свалки (инфильтрация)	175	24	167	23

в фильтрат в течение всего срока существования свалки в результате процессов дехлорирования хлорсодержащих органических соединений и растворения во влаге водорастворимых компонентов пищевых отходов, текстиля, бумаги, картона и т. д. Максимальные концентрации хлорид-иона в фильтрате можно наблюдать в первые 5-6 лет существования полигона. Затем за счет поступления чистых атмосферных осадков и уменьшения растворимых хлорсодержащих соединений в отходах в течение 15–20 лет по данным полевых исследований и 25–30 по данным лабораторных экспериментов происходит снижение концентраций в фильтрате до значений ПДК в подземных водах – 350 мг/л и менее [15].

Концентрации хлорид-иона в фильтрате на полигоне ТКО в г. Дубне точно определить не удалось, однако имеющиеся данные о высоких концентрациях в подземных водах в районе полигона (от 2 836 под центром до 3 403 мг/л на периферии свалочного тела) позволяют предположить, что процесс очищения свалочного тела не закончен и с фильтратом на уровень подземных вод продолжают поступать всё еще высокие концентрации хлорид-иона.

Концентрации хлорид-иона в фильтрате необходимы для расчета концентрации хлорид-иона во влаге, поступающей на уровень подземных вод, которая в свою очередь, как и интенсивность инфильтрационного питания, необходима для прогноза загрязнения подземных вод в районе полигона ТКО. Диапазон концентрации хлорид-иона в фильтрате по опубликованным данным может быть очень большим – от менее чем 1 000 до более чем 15 000 мг/л [16, 17]. Примерный диапазон концентраций хлорид-иона в фильтрате на полигоне в г. Дубне можно оценить по аналогичному полигону коммунально-бытовых отходов, расположенному в близких климатических условиях в Европе и существующему около 23 лет. Мощность свалочного тела на полигоне-аналоге

составляет 22.5 м, концентрация хлорид-иона в фильтрате – 3 074–5 375 мг/л, подземных водах под свалочным телом и вблизи – 878–939 мг/л. Рассчитанная при помощи программы HELP среднесуточная интенсивность инфильтрации составила 43% от годовой суммы осадков – 167 мм/год [14]. Сравнение свалочных тел на полигонах показывает их идентичность по характеру отходов, возрасту, мощности, строению и количеству фильтрата, поступающему на уровень подземных вод. Это позволяет предположить идентичный состав и концентрацию загрязняющих веществ в фильтрате и использовать диапазон изменения концентрации хлорид-иона в фильтрате на полигоне-аналоге (3 000–5 500 мг/л) для тестовых расчетов миграции хлорид-иона в свалочном теле на полигоне ТКО в г. Дубне. Тестовые расчеты миграции хлорид-иона в свалочном теле помогут оценить концентрации хлорид-иона, поступающего на уровень подземных вод, выявить и проанализировать сценарии, при которых формируются такие высокие концентрации хлорид-иона в подземных водах под свалочным телом спустя 30 лет существования полигона.

Для расчета переноса хлорид-иона с влагой в свалочном теле до уровня подземных вод была использована программа VS2DT – численная конечно-разностная модель миграции загрязняющих веществ с влагой в ненасыщенной зоне [11]. Моделирование миграции загрязняющих веществ в ненасыщенной зоне в VS2DT происходит в результате численного решения уравнения Ричардсона, описывающего вертикальное движение влаги в частично насыщенном поровом пространстве, и сопряженного с ним уравнения конвективно-дисперсионного массопереноса для расчета массопереноса в зоне аэрации. Полученные распределения напора и влажности по профилю зоны аэрации далее используются для вычисления скоростей движения влаги в зоне аэрации в расчетах массопереноса. Основные допущения в расчетах: свалочное тело представляет собой зону неполного насыщения; фильтрат формируется из атмосферных осадков, поступающих на поверхность свалочного тела; загрязняющие вещества моментально поступают из отходов в фильтрат и мигрируют до уровня подземных вод.

Прежде всего были рассчитаны концентрации хлорид-иона, поступающего с фильтратом на уровень подземных вод под свалочным телом на полигоне-аналоге. В расчетах задавали реальный профиль и параметры, использованные и полученные при расчете водного баланса свалочного тела [14]. Результаты показали, что при интенсивности инфильтрации 167 мм/сут и концентрации хлорид-иона в фильтрате 5 000 мг/л концентрация хлорид-иона, поступающего на уровень грунтовых вод под свалочным телом на момент времени 23 года, составит 1 000 мг/л, что сопоставимо

с наблюдаемыми в подземных водах концентрациями 878–939 мг/л. Программа VS2DT удовлетворительно воспроизводит миграцию хлорид-иона в свалочном теле полигона-аналога и может быть использована в тестовых расчетах на полигоне ТКО в г. Дубне. Для тестовых расчетов можно использовать диапазон концентраций хлорид-иона в фильтрате от 3 000 и менее до 5 000 мг/л и более.

В тестовых расчетах переноса хлорид-иона в свалочном теле до уровня подземных вод воспроизводилось реальное слоистое строение профиля свалочного тела; значения параметров всех элементов профиля (отходов, изолирующих суглинков) задавались такие же, что и при расчете интенсивности инфильтрации. Эвапотранспирация в расчетах не задавалась. В тестовых расчетах подбиралось такое сочетание интенсивности инфильтрации (в диапазоне 147–330 мм/год) и концентрации хлорид-иона в фильтрате (в диапазоне 3 000–5 000 мг/л), при котором под свалочным телом на момент прекращения складирования отходов (30 лет) концентрации хлорид-иона составят 3 100–3 400 мг/л. В качестве примера на *рис. 2* показаны расчетный профиль свалочного тела и результаты одного из вариантов расчета концентраций хлорид-иона во влаге по профилю свалочного тела от его вершины до уровня подземных вод на моменты от 1 года (крайняя кривая слева) до 30 лет (крайняя кривая справа), полученные при максимальных значениях интенсивности инфильтрации (316 мм/год) и концентрации хлорид-иона в ней (5 000 мг/л). При максимальных значениях параметров уже через 10 лет на глубине 14 м

концентрация хлорид-иона во влаге составит 4 800 мг/л, на уровне подземных вод – 900 мг/л. Начиная с 30 лет и до конца расчетного периода 100 лет во влаге, поступающей на уровень подземных вод под свалочным телом, концентрация хлорид-иона будет 4 800 мг/л, что существенно превышает наблюдаемые концентрации в подземных водах.

В результате тестовых расчетов были подобраны следующие сочетания интенсивности инфильтрации и концентрации хлорид-иона, при которых расчетные концентрации хлорид-иона во влаге, поступающей на уровень подземных вод, близки к наблюдаемым в подземных водах под свалочным телом: 170–175 мм/год и 3 000–3 500 мг/л; 390 мм/год и 2 800 мг/л. Таким образом, для прогноза концентраций хлорид-иона в подземных водах можно задавать интенсивность инфильтрации в диапазоне 170–350 мм/год и более, а концентрацию хлорид-иона в инфильтрате в диапазоне 3 000–5 000 мг/л в течение периода функционирования полигона.

Прогноз загрязнения подземных вод хлорид-ионом в районе полигона ТКО в г. Дубне

В результате поступления с инфильтрацией загрязняющих веществ под свалочным телом в подземных водах формируется область загрязнения. Так, максимальные концентрации хлорид-иона в подземных водах на полигоне ТКО в г. Дубне под свалочным телом равны 2 836–3 403 мг/л. Далее загрязняющие вещества переносятся с потоком подземных вод и по мере удаления от полигона их концентрации постепенно снижаются до фоновых значений за счет разбавления чистыми подземными водами. Минимальные концентрации хлорид-иона в подземных водах, которые можно считать фоновыми, в колодезной воде на территории садового товарищества, расположенного в 200 м юго-восточнее полигона, составляют 34 мг/л. Кроме того, при наличии

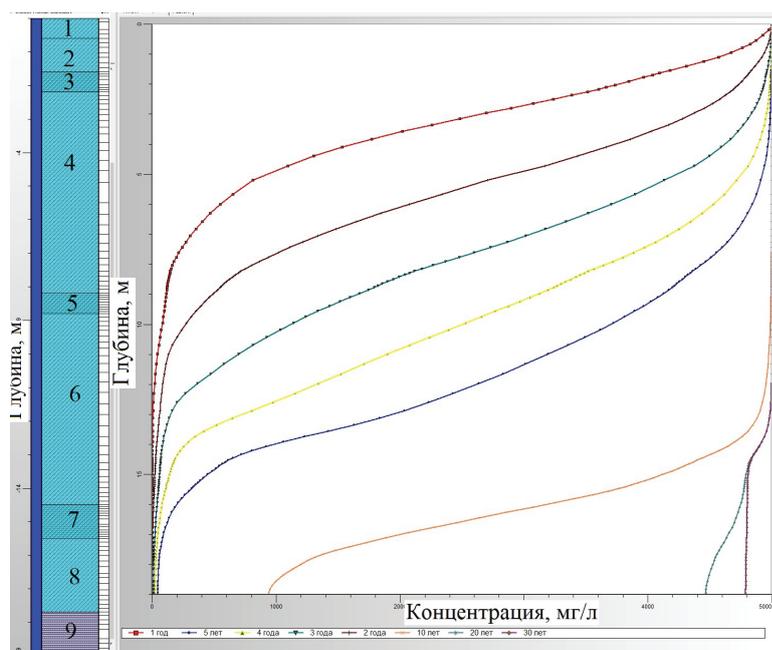


Рис. 2. Результаты расчета миграции хлорид-ионов в свалочном теле с влагой до уровня подземных вод: песчано-глинистый насыщенный грунт – 1; отходы – 2, 4, 6, 8; суглинок: насыщенный – 3, 5, 7, моренный – 9.

определенных условий загрязняющие вещества могут переноситься с потоком подземных вод вниз по разрезу в более глубокие водоносные горизонты, подземные воды которых используются для централизованного питьевого водоснабжения. Так как питьевое водоснабжение в г. Дубне осуществляется из водоемов, то основной задачей является оценка влияния полигона ТКО на загрязнение подземных вод в районе находящегося рядом дачного поселка, где используют колодезную воду; поэтому при прогнозе рассматривается самый неблагоприятный сценарий, когда загрязнение от полигона распространяется главным образом в первом от поверхности водоносном горизонте. Для этого сценария на основе схематизации геологического строения и гидрогеологических условий территории были разработаны геофильтрационная и геомиграционная модели для прогноза миграции хлорид-иона в подземных водах.

Для выполнения расчетов гидрогеологические условия прилегающей к полигону территории были схематизированы следующим образом. Рассматривается стационарный пространственный поток подземных вод в двухслойной системе: плановый в водоносном пласте и вертикальный в слабопроницаемом. Первый от поверхности водоносный пласт расположен в техногенных грунтах и аллювиально-флювиогляциальных песках. Второй от поверхности слабопроницаемый пласт расположен в моренных суглинках (рис. 3). Для моделирования геофильтрации была использована программа MODFLOW 2000, входящая в расчетный комплекс Visual Modflow [18]. Размеры расчетной области в плане составили 7×6 км. В качестве естественных внешних границ потока задавались водотоки (рис. 4). Взаимодействие подземных и поверхностных вод реализовывалось заданием граничного условия III рода при помощи модуля River. На севере моделируемая область была обрезана по линии тока, на юге – по линии равного напора 117 м для моделирова-

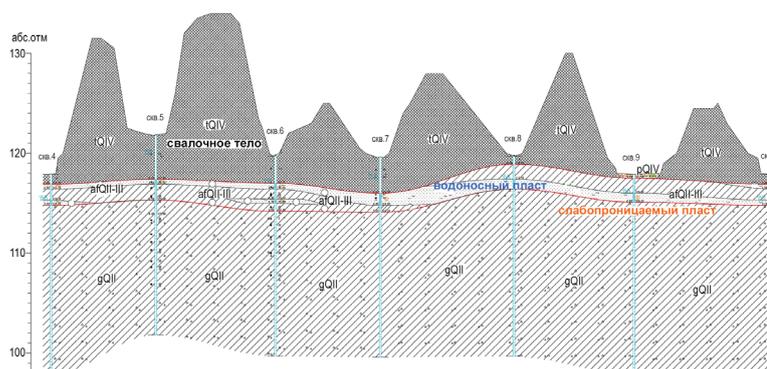


Рис. 3. Гидрогеологический разрез с элементами фильтрационной схемы по вертикали.

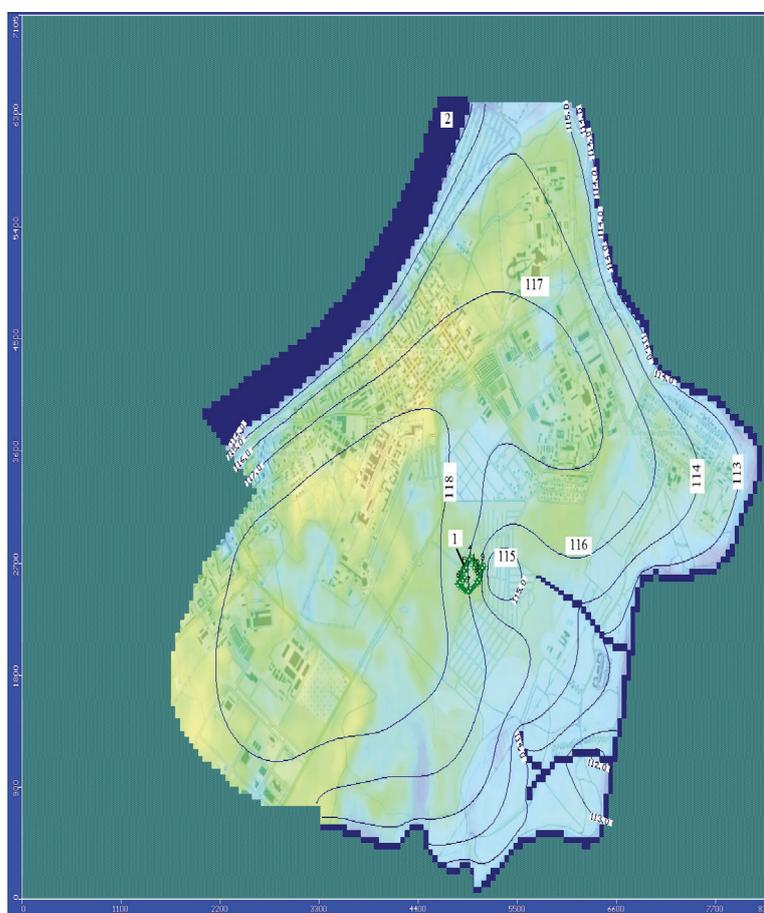


Рис. 4. Расчетные изолинии равных напоров подземных вод, м: 1 – границы полигона; 2 – водотоки.

ния при помощи расчетного модуля GHB, выходящего из расчетной области потока подземных вод.

На верхней границе потока при помощи модуля Recharge задавалось инфильтрационное питание, рассчитанное при помощи программы HELP в зонах максимальной и минимальной мощности свалочного тела, за пределами полигона – среднемноголетнее, характерное для Московского региона, а также и испарение, так как местность заболочена. Перетекание в подольско-мячковский горизонт реализовано заданием граничного условия III рода на подошве второго

пласта при помощи модуля GHB. Размеры расчетных блоков за пределами полигона составили 50×50 м, на территории – 10×10 м. Общее количество блоков – 175 (по оси X) на 113 (по оси Y). Калибровка геофильтрационной модели осуществлялась по данным об уровнях подземных вод в скважинах, пробуренных при инженерно-геологических изысканиях на полигоне. Расчетные изолинии равных напоров подземных вод показаны на *рис. 4*. Максимальное расхождение модельных и наблюдаемых уровней подземных вод на полигоне менее 2 м, невязка баланса 0.13%.

Разработанная геофильтрационная модель воспроизводит региональные закономерности движения подземных вод в районе полигона: подземные воды формируются в междуречье за счет инфильтрационного питания, разгрузка происходит в водоемы, испарением и перетеканием вниз. Основная расходная статья баланса – разгрузка подземных вод в водое-



Рис. 5. Траектории движения частиц к наблюдательным скважинам: 1 – траектории движения; 2 – скважины; 3 – колодец; 4 – граница полигона.

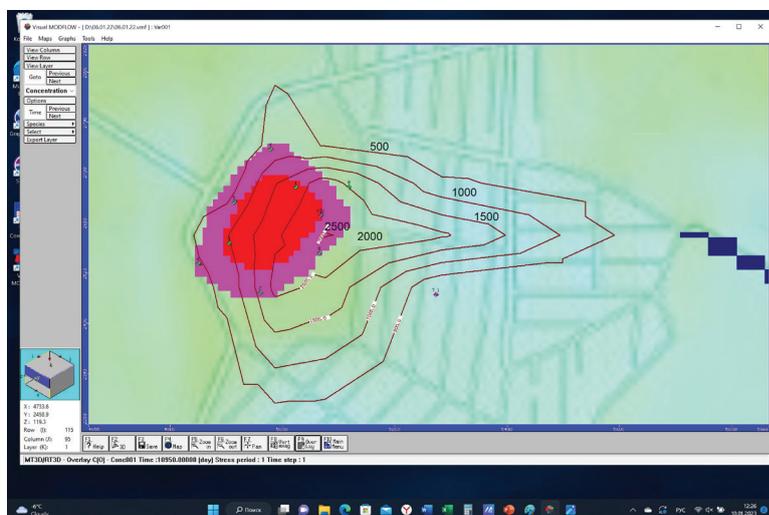


Рис. 6. Изолинии концентрации хлорид-иона в первом пласте на момент времени 30 лет, мг/л.

мы, остальные статьи существенно меньше. Рассчитанные при помощи расчетного модуля MODPATH траектории движения частиц показали следующее: ко всем скважинам на полигоне поступают формирующиеся под свалочным телом загрязненные воды; поток подземных вод, разбавляющих область загрязнения под полигоном, поступает со стороны местного водораздела; направление переноса загрязненных вод от полигона на восток – в сторону садового товарищества и реки Дубны, но к колодцу в стороне от полигона загрязненные воды не поступают (*рис. 5*).

Численная миграционная модель разработана при помощи встроенного в Visual Modflow расчетного модуля MT3D 1.5 [19]. Верификация миграционной модели выполнялась по концентрации хлорид-иона в подземных водах на момент инженерно-геологических исследований, то есть на момент 30 лет существования полигона: 3 000 мг/л в районе скважины 2 и 30 мг/л в районе колодца. В результате были подобраны значения активной пористости, продольной дисперсии, интенсивности инфильтрации и концентрации хлорид-иона в инфильтратах под свалочным телом и за его пределами. Подбранное значение инфильтрационного питания под свалочным телом с нулевого момента времени до начала рекультивации 30 лет составило 390 мм/год, концентрации хлорид-иона в нем – 5 000 мг/л. Рассчитанные концентрации хлорид-иона под свалочным телом составили 2 530 мг/л, в колодце – 25 мг/л, что хорошо совпадает с наблюдаемыми (*рис. 6*).

Прогноз показал, что при инфильтрационном питании 60 мм/год и концентрации хлорид-иона в нем – 30 мг/л с момента закрытия полигона (естественные условия) уже через 10 лет после закрытия полигона максимальные концентрации хлорид-иона в подземных водах будут менее 200 мг/л, что ниже предельно допустимых значений для питьевых вод.

Заключение

Результаты исследования показали важность проведения более полного изучения химического и микробиологического состава фильтрата, подземных вод и водовмещающих пород на участках размещения ТКО для прогноза изменения их состояния как в период эксплуатации, так и в пострекультивационный период. В течение «жизненного цикла» полигона ТКО свалочное тело проходит через ряд стадий разложения органического вещества, которые определяют переход различных химических веществ в фильтрат. В свою очередь, поступление в водоносные горизонты обогащенного органическими веществами фильтрата приводит к формированию в них окислительно-восстановительной зональности, что в значительной мере определяет миграцию многих химических элементов.

На рассмотренных в данной статье примерах показано, что на момент изучения разложение отходов в основном находилось в стадиях активного или стабильного метаногенеза, так что интенсивный выход тяжелых металлов из свалочного тела, который наиболее вероятен в ацетогенной (кислой) фазе, уже произошел и наблюдался процесс затухания. Таким образом, риск поступления металлов в подземные воды после прекращения эксплуатации полигона ТКО минимален. Однако следует учитывать,

что за время эксплуатации полигона в зоне его влияния в депонирующих средах формируется вторичный источник загрязнения, что при изменении кислотно-щелочных и окислительно-восстановительных условий может привести к переходу металлов в подземные воды и их загрязнению. Более детально вопросы, связанные с долгосрочностью поступления загрязняющих веществ в процессе «жизненного цикла» полигона ТКО, и подходы к оценке состояния свалочного тела и подземных вод в условиях отсутствия информации о минимально необходимых показателях рассмотрены в наших статьях [20–22].

Оценка влияния полигонов ТКО на подземные воды состоит из 1) этапа расчета количества влаги, поступающей из свалочного тела на уровень подземных вод, и концентрации загрязняющих веществ в ней и 2) этапа расчета концентраций загрязняющих веществ в подземных водах. Расчеты выполняются численными методами при помощи имеющихся программных средств. Для начала в прогнозных расчетах можно использовать хлорид-ион как консервативный элемент, концентрации которого в фильтрате и подземных водах под свалочным телом очень высокие.

Полученные на первом этапе параметры используются в качестве граничных условий на верхней границе потока в геофильтрационной и геомиграционных моделях, что позволяет повысить достоверность прогноза загрязнения подземных вод в районе полигона. Создание моделей начинается с разработки разных сценариев (концепций) формирования загрязнения в свалочном теле и переноса загрязнения подземными водами, в том числе самых неблагоприятных. Главной целью прогнозов является оценка опасности загрязнения источников питьевого водоснабжения. В расчетах миграции хлорид-иона в свалочном теле можно использовать недостающую информацию по полигонам-аналогам, как это было показано на примере полигона ТКО в г. Дубне.

Литература

1. *J. Lyngkilde, T.H. Christensen*
J. Contam. Hydrol., 1992, **10**, 273.
DOI: 10.1016/0169-7722(92)90012-4.
2. *И.С. Глушанкова*
Геоэкология, 2004, №4, 334.
3. *P. Kjeldsen, M.A. Barlaz, A.P. Rooker, A. Baun, A. Ledin, T.H. Cristensen*
Crit. Rev. Env. Sci. Technol., 2002, **32**(4), 297.
DOI: 10.1080/10643380290813462.
4. *С.Р. Крайнов, В.М. Швец*
Гидрогеохимия, РФ, Москва, Недрa, 1992, 463 с.
5. *В.С. Путилина, И.В. Галицкая, Т.И. Юганова*
Влияние органического вещества на миграцию тяжелых металлов на участках складирования твердых бытовых отходов: Аналит. обзор, РФ, Новосибирск, ГПНТБ СО РАН; ИГЭ РАН, 2005, 100 с.
6. *V. Gounaris, P.R. Anderson, T.M. Holsen*
Environ. Sci. Technol., 1993, **27**, 1381. DOI: 10.1021/es00044a013.
7. *D.L. Jensen, T.H. Christensen*
Water Res., 1999, **33**(9), 2139. DOI: 10.1016/S0043-1354(98)00486-2.
8. *T. Klein, R. Niessner*
Mikrochim. Acta, 1998, **129**(1), 47. DOI: 10.1007/BF01246848.
9. *Ю.В. Завизион, Н.Н. Слюсарь, И.С. Глушанкова, Ю.М. Загорская*
Вестник ПНИПУ. Прикладная экология. Урбанистика, 2015, **3**, 82.
DOI: 10.15593/2409;5125/2015.03.07.
10. *В.К. Лукашев, К.И. Лукашев*
Геохимия ландшафтов, СССР, Минск, Высшая школа, 1972, 358 с.
11. *R.W. Healy*
Simulation of Solute Transport in Variably Saturated Porous Media with Supplemental Information on Modifications to the US Geological Survey's Computer Program VS2D. Water-Resources Investigations Report 90-4025, USA, CO, Denver, Department of the Interior, US Geological Survey, 1990, 125 pp. DOI: 10.3133/wri904025.
12. *P.R. Schroeder, C.M. Lloyd, P.A. Zappi, N.M. Aziz*
The Hydrologic Evaluation of Landfill Performance (HELP) Model: User's Guide for Version 3. Risk Reduction Engineering Laboratory Report, USA, OH, Cincinnati, US Environmental Protection Agency, 1994, 84 pp. (<https://www.nrc.gov/docs/ML1015/ML101590180.pdf>).
13. *S.O. Grinevsky*
Moscow Univ. Geol. Bull., 2011, **66**(3), 189.
DOI: 10.3103/S0145875211030057.
14. *D.A. Fatta, A. Papadopoulos, M. Loizidou*
Environ. Geochem. Health, 1999, **21**(2), 175.
DOI: 10.1023/A:1006613530137.
15. *Н.Н. Слюсарь, Я.И. Вайсман, В.Н. Коротаев*
Экология и промышленность России, 2016, **20**(4), 32.
DOI: 10.18412/1816-0395-2016-4-32-39
16. *D. Zeng, G. Chen, P. Zhou, H. Xu, A. Qiong, B. Duo, X. Lu, Z. Wang, Zh. Han*
Ecotoxicol. Environ. Saf., 2021, **211**, 111913.
DOI: 10.1016/j.ecoenv.2021.111913.
17. *A.A. Al-Suraifi*
Engin. Technol. J., 2017, **35**(6), 560.
DOI: 10.30684/etj.35.6A.2.
18. *Y. Qingchun, L. Wenxi, F.P. Yanna*
Proced. Engin., 2011, **24**, 638. DOI: 10.1016/j.proeng.2011.11.2709.
19. *P. Wang, C. Zheng*
Ground Water, 2005, **43**(3), 423.
DOI: 10.1111/j.1745-6584.2005.0034.x.
20. *И.В. Галицкая, В.С. Путилина, Т.И. Юганова*
Геоэкология, 2020, **6**, 3.
DOI: 10.31857/S086978092006003X.
21. *И.В. Галицкая, В.С. Путилина, Т.И. Юганова*
Геоэкология, 2021, **1**, 3.
DOI: 10.31857/S0869780921010021.
22. *И.В. Галицкая, В.С. Путилина, И.А. Костикова*
Геоэкология, 2022, **5**, 49. DOI: 10.31857/S0869780922050034.

English

Long-Term Impact of Municipal Solid Waste Landfills on the Transformation of Groundwater Chemistry*

Irina V. Galitskaya

Sergeev Institute of Environmental
Geoscience, RAS
13-2 Ulansky Ln., P.O. box 145,
Moscow, 101000, Russia
galgeoenv@mail.ru

Irina A. Kostikova

Sergeev Institute of Environmental
Geoscience, RAS
13-2 Ulansky Ln., P.O. box 145,
Moscow, 101000, Russia
kostiran@yandex.ru

Irina A. Pozdniakova

Sergeev Institute of Environmental
Geoscience, RAS
13-2 Ulansky Ln., P.O. box 145,
Moscow, 101000, Russia
irina_pozd58@mail.ru

Vera S. Putilina

Sergeev Institute of Environmental
Geoscience, RAS
13-2 Ulansky Ln., P.O. box 145,
Moscow, 101000, Russia
vputilina@yandex.ru

Tatiana I. Yuganova

Sergeev Institute of Environmental
Geoscience, RAS
13-2 Ulansky Ln., P.O. box 145, Moscow,
101000, Russia
tigryu@gmail.com

Abstract

An integrated approach to assessing the impact of landfills of municipal solid waste on the transformation of the chemical composition of groundwater is considered. Examples are given to study the regularities of pollutant transfer into leachate as well as changes in the intensity and scale of their leakage into groundwater depending on the stages of organic compound degradation in the landfill body, features of changes in the hydrogeochemical conditions in the post-reclamation period are considered. An ecological and geochemical assessment of the condition and role of unsaturated zone sediments as a secondary source of groundwater pollution at the sites of landfills in the Moscow region is carried out. An example of forecasting of pollution transport in the landfill body and groundwater by using numerical modeling of moisture and mass transport processes in the unsaturated zone and groundwater flow and transport processes modeling is described for the "Dubna Pravoberezhnaya" landfill.

Keywords: landfill body, degradation processes, pollutants, unsaturated zone, groundwater, migration, modeling.

*The work was financially supported by RFBR (project 20-05-00574).

Images & Tables

Table 1. Geochemical associations in the surface layer of soils in areas of maximum pollution

Geochemical association	Z _c
Landfill "Yadrovo"	
Cd _{2,2} As _{1,5} *	2.6
Hg _{6,5-7,0} **	6.5–7.0
Landfill "Dubna Pravoberezhnaya"	
Cu _{41,3} Zn _{10,5} Cd _{10,3} Hg _{4,7} Ni _{1,7} Pb _{1,4} *	64.9
Hg _{4,7} Cu ₃₁ Zn _{9,5} Cd _{2,5} Pb _{2,2} Ni _{1,3} ***	88.3
Landfill "Kaurcevo"	
Cd _{6,6} Pb _{4,3-4,5} Zn _{2,7-2,8} Cu _{2,3-2,5} *	12.8–16.1
Zn _{11,3-11,5} Cu _{7,2-7,8} Hg _{5,8} Pb _{4,1-4,3} Ni _{3,6-3,9} As _{1,9-3,9} Cd _{2,5-2,6} **	30.7–33.3
Hg _{6,9} Pb _{6,4-6,7} Zn _{2,4-2,6} Cu _{1,7-1,8} Cd _{1,6} ***	15.1–15.6
Landfill "Chascy"	
Cd _{4,8-6,5} Pb _{2,4-4,5} Cu _{2,4-4,2} Zn _{1,9-2,9} *	15.8
Zn _{8,7-16,5} Cu _{7,5-13,2} Ni _{1,9-6,4} Pb _{3,1-5,8} As _{1,4-5,5} Cd _{2,1-2,8} Mn _{2,1-2,7} Hg _{1,8-2,5} **	26.1–39.5
Hg _{4,8-9,5} Pb _{3,6-6,7} Zn _{1,4-2,6} Cu _{1,8-3,2} Cd _{1,2-1,6} ***	9.7–16.0
Landfill "Valcevo"	
Pb _{4,6} Cu _{3,8} Cd _{1,8} *	8.2
Pb _{6,9} Hg _{6,8} Cu _{2,9} ***	14.6
Landfill "Kuchino"	
Cd _{76,7} Cu _{12,1} Zn _{5,6} Hg _{4,9} As _{3,1} Pb _{2,8} *	100.2
Cd ₉₂ Cu _{16,7} Bi _{12,3} Hg _{10,7} Cr _{9,8} Zn _{8,6} W _{4,4} Mo _{2,5} Ni _{2,4} As _{2,1} Pb _{1,9} Sb _{1,3} Ba _{1,3} **	153.9
Hg ₁₆₀ Pb _{12,4} Cu _{4,4} Zn _{1,8} As _{1,3} ***	175.9
Landfill "Timokhovo"	
Pb _{13,6} Cu _{2,5} *	15.1
Pb _{35,7} Cu _{10,1} Zn _{2,4} Ni _{1,4} Hg _{1,1} **	46.6
Pb _{20,4} Cu _{1,9} Hg _{1,8} ***	22.1

Note: * – the concentration of an element relative to its regional background; ** – the concentration of an element relative to its local background; *** – the concentration of an element relative to abundance of this element in soil.

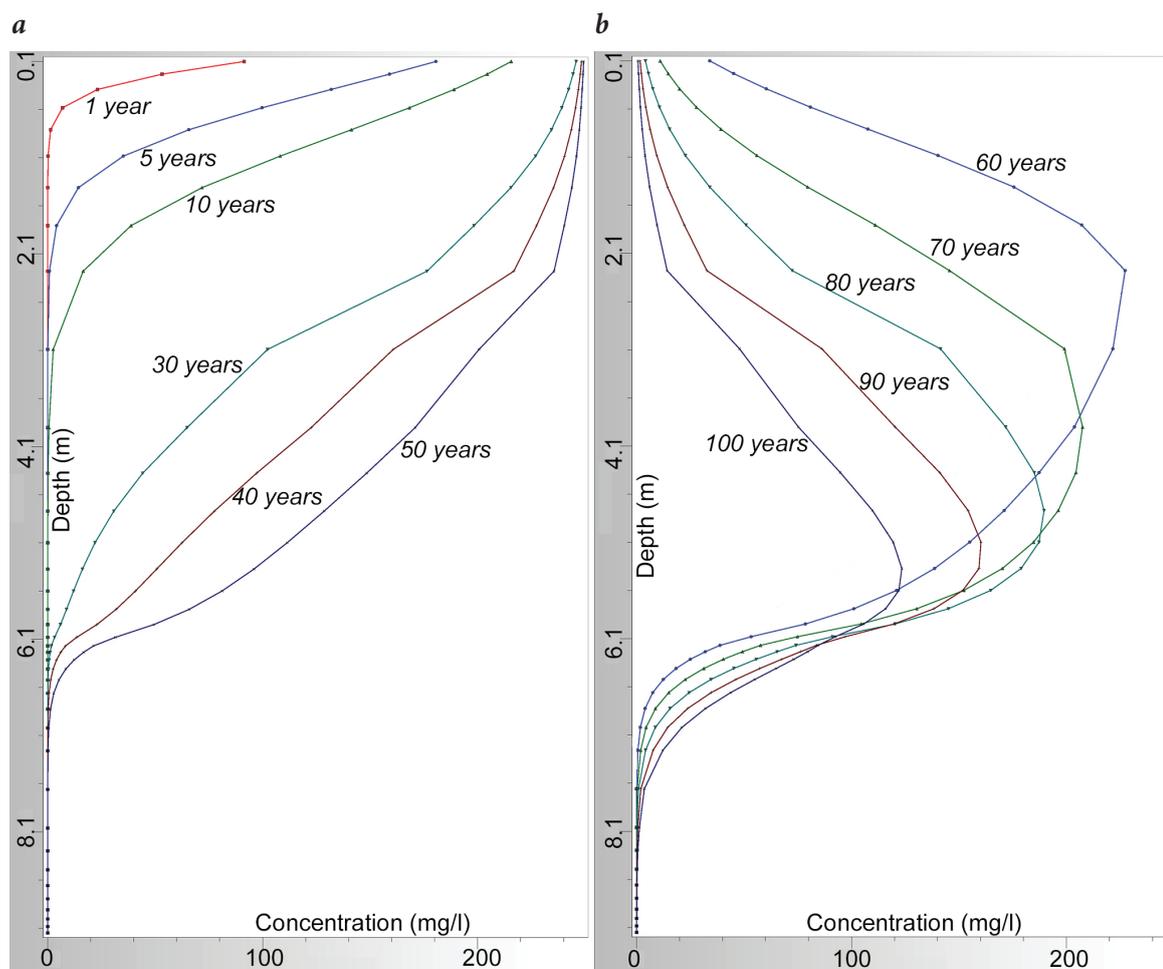


Fig. 1. Chromium content change in the unsaturated zone: a – pollution period; b – cleaning period (after landfill reclamation).

Table 2. Results of calculating the water balance of the landfill body

Components of the water balance of the landfill body	Variant 1		Variant 2	
	mm	%	mm	%
Precipitation	734	100	734	100
Runoff	146	20	176	24
Evapotranspiration	413	56	391	53
Infiltration	175	24	167	23

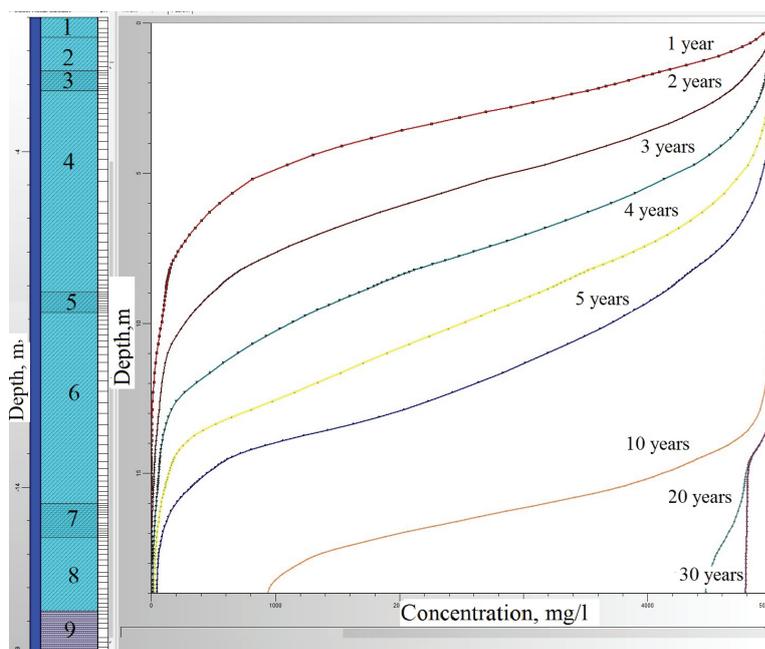


Fig. 2. Results of calculation of chloride transport in the landfill body with moisture to the groundwater level: sandy-clay cover soil – 1; waste – 4,6,8; low permeability barrier soils – 3,5,7, moraine loam – 9.

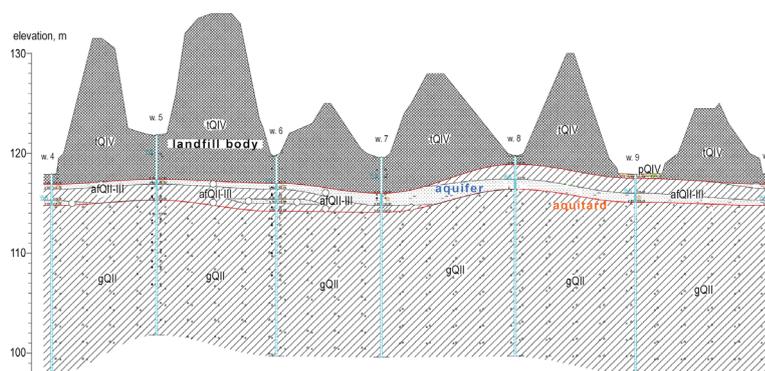


Fig. 3. Hydrogeological cross-section with elements of groundwater flow system.

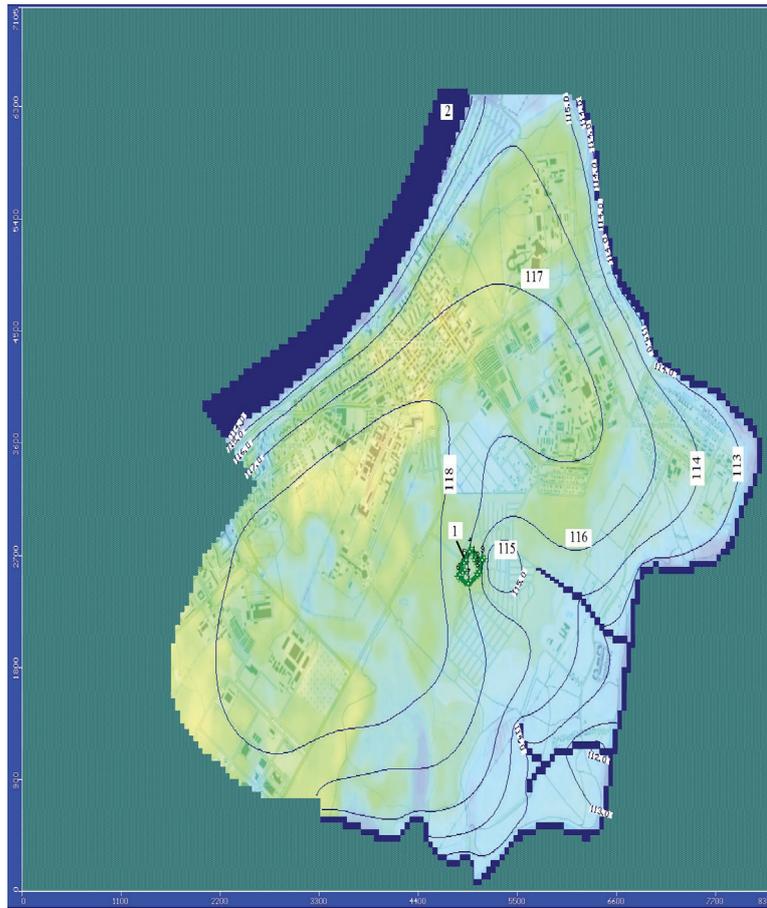


Fig. 4. Calculated groundwater flow levels, m: 1 – landfill boundaries; 2 – rivers.

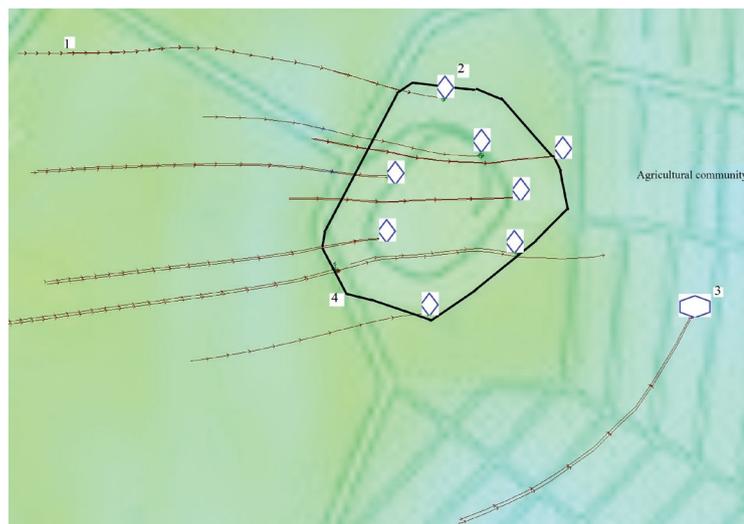


Fig. 5. Groundwater flow particles tracks to observation points: 1 – movement direction; 2 – wells; 3 – draw-well; 4 – landfill boundary.

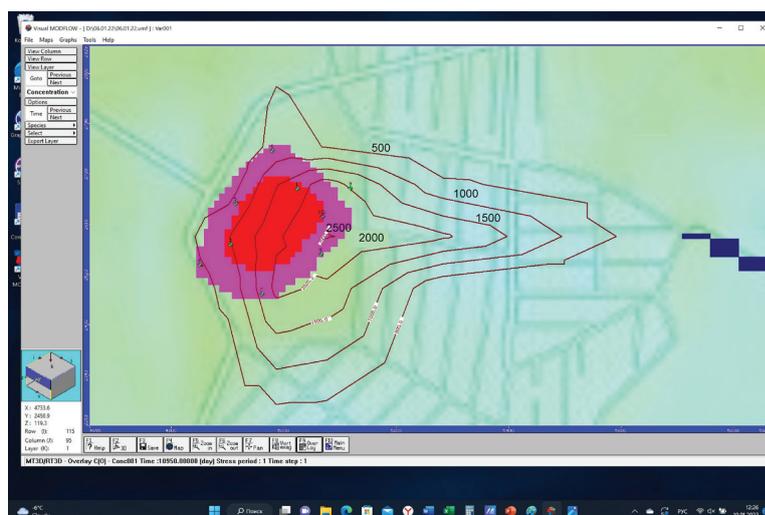


Fig. 6. Chloride concentration in the groundwater at the time of 30 years, mg/l.

References

1. **J. Lyngkilde, T.H. Christensen**
J. Contam. Hydrol., 1992, **10**, 273.
DOI: 10.1016/0169-7722(92)90012-4.
2. **И.С. Глушанкова**
Геоэкология, 2004, №4, 334.
3. **P. Kjeldsen, M.A. Barlaz, A.P. Rooker, A. Baun, A. Ledin, T.H. Cristensen**
Crit. Rev. Env. Sci. Technol., 2002, **32**(4), 297.
DOI: 10.1080/10643380290813462.
4. **S.R. Krajnov, V.M. Shvec**
Hydrogeochemistry, RF, Moscow, Nedra Publ., 1992, 463 pp. (in Russian).
5. **V.S. Putilina, I.V. Galickaya, T.I. Yuganova**
Influence of Organic Substance on Heavy Metal Migration in Municipal Solid Waste Disposal Sites: Systematic Review, RF, Novosibirsk, SPSTL SB RAS; IEG RAS, 2005, 100 pp. (in Russian).
6. **V. Gounaris, P.R. Anderson, T.M. Holsen**
Environ. Sci. Technol., 1993, **27**, 1381. DOI: 10.1021/es00044a013.
7. **D.L. Jensen, T.H. Christensen**
Water Res., 1999, **33**(9), 2139. DOI: 10.1016/S0043-1354(98)00486-2.
8. **T. Klein, R. Niessner**
Mikrochim. Acta, 1998, **129**(1), 47. DOI: 10.1007/BF01246848.
9. **Yu. Zavizion, N. Slyusar, I. Glushankova, Yu. Zagorskaya**
PNRPU Bulletin. Applied Ecology. Urban Development, 2015, **3**, 82. (in Russian). DOI: 10.15593/2409;5125/2015.03.07.
10. **V.K. Lukashev, K.I. Lukashev**
Landscape geochemistry, USSR, Minsk, Minsk Higher School Publ. House, 1972, 358 pp. (in Russian).
11. **R.W. Healy**
Simulation of Solute Transport in Variably Saturated Porous Media with Supplemental Information on Modifications to the US Geological Survey's Computer Program VS2D. Water-Resources Investigations Report 90-4025, USA, CO, Denver, Department of the Interior, US Geological Survey, 1990, 125 pp. DOI: 10.3133/wri904025.
12. **P.R. Schroeder, C.M. Lloyd., P.A. Zappi, N.M. Aziz**
The Hydrologic Evaluation of Landfill Performance (HELP) Model: User's Guide for Version 3. Risk Reduction Engineering Laboratory Report, USA, OH, Cincinnati, US Environmental Protection Agency, 1994, 84 pp. (<https://www.nrc.gov/docs/ML1015/ML101590180.pdf>).
13. **S.O. Grinevsky**
Moscow Univ. Geol. Bull., 2011, **66**(3), 189.
DOI: 10.3103/S0145875211030057.
14. **D.A. Fatta, A. Papadopoulos, M. Loizidou**
Environ. Geochem. Health, 1999, **21**(2), 175.
DOI: 10.1023/A:1006613530137.
15. **N. Sliusar, Y. Vaisman, V. Korotaev**
Ecology and Industry of Russia, 2016, **20**(4), 32 (in Russian).
DOI: 10.18412/1816-0395-2016-4-32-39.
16. **D. Zeng, G. Chen, P. Zhou, H. Xu, A. Qiong, B. Duo, X. Lu, Z. Wang, Zh. Han**
Ecotoxicol. Environ. Saf., 2021, **211**, 111913.
DOI: 10.1016/j.ecoenv.2021.111913.
17. **A.A. Al-Suraiji**
Engin. Technol. J., 2017, **35**(6), 560. DOI: 10.30684/etj.35.6A.2.
18. **Y. Qingchun, L. Wenxi, F.P. Yanna**
Proced. Engin., 2011, **24**, 638. DOI: 10.1016/j.proeng.2011.11.2709.
19. **P. Wang, C. Zheng**
Ground Water, 2005, **43**(3), 423.
DOI: 10.1111/j.1745-6584.2005.0034.x.
20. **I.V. Galickaya, V.S. Putilina, T.I. Yuganova**
Geokologiya, 2020, **6**, 3 (in Russian).
DOI: 10.31857/S086978092006003X.
21. **I.V. Galickaya, V.S. Putilina, T.I. Yuganova**
Geokologiya, 2021, **1**, 3 (in Russian).
DOI: 10.31857/S0869780921010021.
22. **I.V. Galickaya, V.S. Putilina, I.A. Kostikova**
Geokologiya, 2022, **5**, 49 (in Russian).
DOI: 10.31857/S0869780922050034.

Исследование предсказуемости погоды и климата на сезонном временном масштабе с помощью климатической модели ИВМ РАН*

Е.М. Володин, В.В. Воробьева, М.А. Тарасевич

Рассматривается система воспроизведения аномалий погоды на сезонных временных масштабах, созданная на основе модели климата ИВМ РАН. Модель состоит из блока динамики атмосферы, включая модель поверхности и почвы, блока динамики океана и морского льда и аэрозольного блока. Начальные состояния задавались как аномалии состояния атмосферы, океана и морского льда, вычисленные по атмосферным и океанским реанализам, добавленные к модельному климату. Рассмотрено воспроизведение аномалий декабря–февраля и июня–августа 1980–2014 гг. Показано, что модель воспроизводит многие особенности атмосферной циркуляции рассмотренных летних и зимних сезонов, включая аномалии, связанные с индексами Северо-Атлантического колебания (NAO), Тихоокеанско-Североамериканского колебания (PNA). Показано, что показатели качества воспроизведения аномалий прошлых лет соответствуют аналогичным показателям качества для существующих на настоящий момент мировых прогностических центров. Рассмотрены оперативные прогнозы, выполненные с помощью этой системы, для летнего сезона 2022 г. Показана возможность применения этой системы в оперативном режиме.

Ключевые слова: модель, климат, погода, аномалия, атмосфера, океан, корреляция, прогноз.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №20-05-00673).

Введение

В последние годы ведущие прогностические центры придерживаются концепции бесшовного прогноза [1], согласно которой для прогноза погоды различной заблаговременности от суток до сезона и десятилетия и для моделирования климата на несколько десятков или сотен лет должна использоваться одна и та же модель. В связи с этим задача сезонного прогноза с помощью модели ИВМ РАН, которая изначально разрабатывалась как климатическая, является своевременной и актуальной. Развитие сезонного прогноза погоды происходило таким образом, что численные модели, используемые для краткосрочного и среднесрочного прогноза, то есть на срок от суток до одной-двух недель, начинали применяться и на сезонном временном масштабе. Такова, например, модель ПЛАВ, используемая для прогноза на срок от нескольких суток до сезона в Гидрометцентре Российской Федерации [2]. В настоящем проекте представлен другой подход, когда для сезонного прогноза применяется модель, изначально разработанная для численных экспериментов по воспроизведению климата. При верификации долгосрочного прогноза наиболее важным фактором, определяю-

щим качество составленного прогноза, является оценка способности модели воспроизводить характерные для данного временного масштаба процессы.

В данной работе рассматривается способ составления начальных данных, оценка воспроизведения моделью аномалий зимних и летних сезонов 1980–2014 гг., а также возможность использования разработанной технологии в оперативном режиме.

Модель, начальные данные и методология проведения численных экспериментов

Для численных экспериментов по воспроизведению сезонных аномалий погоды используется модель климата INMCM50 [3], состоящая из блока динамики атмосферы, динамики океана и аэрозольного блока. В блоке динамики атмосферы уравнения решаются на сетке с разрешением



ВОЛОДИН
Евгений Михайлович
Институт вычислительной
математики им. Г.И. Марчука
РАН



ВОРОБЬЕВА
Василиса Васильевна
Институт вычислительной
математики им. Г.И. Марчука
РАН



ТАРАСЕВИЧ
Мария Александровна
Институт вычислительной
математики им. Г.И. Марчука
РАН

$2^\circ \times 1.5^\circ$ по долготе и широте и 73 уровнями по вертикали с верхней границей на высоте около 60 км. Шаг по времени составляет 3 минуты. Уравнения динамики океана решаются на сетке $0.5^\circ \times 0.25^\circ$ и 40 уровней по вертикали с шагом по времени 12 минут.

Для воспроизведения условий декабря–февраля использовались начальные состояния атмосферы и океана на 1 ноября соответствующих лет, для воспроизведения условий июня–августа – начальные состояния на 1 мая.

Сначала с моделью по протоколу CMIP6 был проведен исторический модельный эксперимент 1980–2014 гг. для получения климатологии модели на 1 ноября и 1 мая. Для создания набора данных для океанического блока модели использованы среднемесячные данные реанализа Simple Ocean Data Assimilation (SODA) 3.4.2 [4] за октябрь и ноябрь, а также апрель и май 1980/81–2014/15 гг., а именно: практической солёности, потенциальной температуры, уровня моря, массы и толщины льда, концентрации льда в пяти градациях толщины.

Например, данные за 1 ноября вычисляются как среднее арифметическое данных за октябрь и ноябрь. Обработка данных реанализа состояла в следующем. Сначала произведено суммирование данных концентрации льда по всем градациям, поскольку в модели INMCM50 отсутствует подобная классификация льда по градациям. После чего была вычислена аномалия данных реанализа для каждого года из диапазона 1980–2014 гг. по отношению к климатологии реанализа и интерполирована на модельную сетку. Итоговое значение данных за первое ноября каждого года из диапазона 1980–2014 гг. получено суммированием климатологии модели и аномалии реанализа для рассматриваемого года.

Решена проблема несогласованности доли ячейки, покрытой льдом, и толщины льда, которая возникла, поскольку начальные данные указанных метеополей вычислялись отдельно. Для этого было введено искусственное ограничение на зна-

чение массы льда в ячейке так, чтобы толщина льда была не больше 1 800 см и не меньше 0.01 см. Кроме того, на модельной сетке существуют точки, в которых одно из слагаемых (климатология модельных данных за 1 ноября или аномалия данных реанализа) показывает наличие льда, а второе указывает на его отсутствие. В некоторых точках модельной сетки значения получились отрицательными в связи с отрицательной аномалией данных реанализа. В этом случае начальные данные задавались равными нулю. В силу отсутствия данных реанализа в Черном море и некоторых других внутренних водоемах возникали нереалистично большие значения аномалии солёности (до 5‰). Принято решение ограничить значения модуля аномалии солёности во внутренних водоемах 1‰, а в Черном море задать их равными нулю.

При создании начальных данных для атмосферного блока модели использованы данные температуры и удельной влажности воздуха, водноэквивалентной толщины снега, U и V – компонент скорости ветра, давления на поверхности, температуры поверхности, температуры и влажности почвы, взятые из реанализа ERA-Interim [5] на 1 ноября 1980–2014 гг. Технология создания набора начальных данных аналогична используемой при составлении набора начальных данных для океанического блока, отличие заключается в использовании модифицированной формулы устранения дрейфа модельного климата по отношению к реальному для водноэквивалентной толщины снега, температуры и влажности почвы с целью приведения значений физических величин к одному диапазону значений. В модифицированной формуле аномалия реанализа домножается на отношение среднеквадратичных отклонений значений переменных по данным модели и реанализа за 1 ноября 1980–2014 гг.

На основе составленного набора начальных данных на 1 ноября 1980–2014 гг. с климатической моделью INMCM50 проведены серии из 10 экспериментов сезонного временного масштаба для каждого года из диапазона 1980–2014 гг. Каждый эксперимент начинался 1 ноября и имел продолжительность 5 месяцев. Ансамбль результатов для каждого года получен отклонением начальных данных температуры воздуха на величину порядка 0.02 К и V -компоненты скорости ветра на величину порядка 0.02 м/с от исходного значения. Аналогичным образом были устроены и численные эксперименты, стартовавшие с 1 мая для воспроизведения аномалий погоды в июне–августе соответствующих лет.

Воспроизведение аномалий погоды в декабре–феврале

По результатам экспериментов для всех зимних сезонов, начинающихся с 1980–2014 гг., был проведен расчет коэффициентов корреляции аномалий для шести

метеополей (температуры на высоте 2 м, температуры на 850 гПа, геопотенциалов изобарических поверхностей 200 гПа и 500 гПа, осадков и давления на уровне моря) в четырех регионах: глобально по всему земному шару, в тропиках (20° ю.ш. – 20° с.ш.), во внетропической части Северного полушария (20° с.ш. – 90° с.ш.) и Южного полушария (90° ю.ш. – 20° ю.ш.). В вычислениях использовались среднемесячные данные осадков реанализа GPCP v.2.3 [6] и реанализа ERA-Interim для всех остальных метеополей, предварительно интерполированные на сетку модели. Для большинства полей коэффициенты корреляции имеют наибольшие значения в тропиках, что обусловлено явлениями Эль-Ниньо, обеспечивающими большую климатическую предсказуемость в регионе. Анализ коэффициентов корреляции аномалий температуры на уровне 2 м в тропиках для каждого зимнего сезона показывает увеличение корреляции в годы явлений Эль-Ниньо и Ла-Нинья.

Построены графики коэффициентов корреляции среднемесячной температуры воздуха и U -компоненты скорости ветра в модели INMCM50 и реанализе ERA-Interim, осредненных вдоль круга широт и с 60° с.ш. по 88° с.ш. для температуры воздуха и с 60° с.ш. по 70° с.ш. для скорости ветра на различных высотах. Области высоких значений корреляции для температуры воздуха в стратосфере имеются на протяжении всего расчетного периода, чего не наблюдается для полей U -компоненты скорости ветра и геопотенциала, поскольку для температуры воздуха имеется отрицательный тренд порядка -1 К в 10 лет, связанный с ростом концентрации CO_2 и уменьшением содержания озона как в модели, так и в реанализе, а для U -компоненты скорости ветра и геопотенциала тренд менее значим. Корреляция U -компоненты скорости ветра уменьшается до значений, близких к нулевым в конце расчетного периода, поскольку скорость ветра зависит от градиента температуры сильнее, чем от самой температуры, но тренд градиента температуры, вызванного антропогенным воздействием, не является ярко выраженным. Из литературы известно, что четкое нисходящее распространение областей высокой корреляции от средней стратосферы к нижней стратосфере в полях U -компоненты скорости ветра и геопотенциала в начале зимы может быть связано с сезонной изменчивостью стратосферной циркуляции, а также с возникновением внезапных стратосферных потеплений (ВСП), сопутствующих событиям Эль-Ниньо – Южного колебания (ЭНЮК) (в [7] указано, что ВСП имеют тенденцию происходить преимущественно во время зимних сезонов Эль-Ниньо). Было посчитано количество модельных явлений ВСП в зимних сезонных прогнозах, возникающих в сезоны явлений Эль-Ниньо, Ла-Нинья и при отсутствии указанных явлений. Сделан вывод

об отсутствии ярко выраженной взаимосвязи между возникновением событий ВСП и явлениями ЭНЮК в модели INMCM50.

Проведено сравнение графиков средней вдоль экватора U -компоненты скорости ветра на уровнях давления от 10 до 70 мбар в зимние сезоны 1980–1981 гг. (сезон наиболее сильных западных ветров за всю историю метеонаблюдений) и 2005–2006 гг. (сезон наиболее сильных восточных ветров за всю историю метеонаблюдений), построенной по модельным данным, с аналогичной картиной для реанализа ERA-Interim. Сделан вывод о совпадении фаз квазидвухлетнего колебания в реанализе и сезонных экспериментах климатической модели ИВМ РАН.

По результатам экспериментов для зимних сезонов 1980–2014 гг. был проведен расчет индексов Североатлантического (NAO) и Тихоокеанско-Североамериканского (PNA) колебаний. Вычислен коэффициент корреляции временных рядов значений среднего за зимний сезон индекса NAO за период 1991–2010 гг. для климатической модели INMCM50 и реанализа ERA-Interim – 0.71, для климатической модели INMCM50 и инструментальных данных CRU (Climate Research Unit) – 0.68. Временные ряды наблюдаемого и модельного индекса NAO приведены на рис. 1.

В [8] показана возможность сезонного прогнозирования проекции аномалии среднемесячной температуры воздуха в стратосфере на первую эмпирическую ортогональную функцию (ЭОФ) среднемесячной температуры воздуха в течение декабря–марта в годы с большими значениями среднезонального меридионального потока тепла в декабре. В связи с этим за основной индекс, характеризующий динамику стратосферы, принято значение проекции аномалии среднемесячной температуры воздуха модели (аномалия вычислена по отношению к модельной климатологии 1980–2014 гг.) на предварительно вычисленную первую ЭОФ среднемесячной

температуры воздуха реанализа ERA-Interim. Для оценки результатов модели INMCM50 аналогичный индекс был вычислен по данным реанализа ERA-Interim как проекция аномалии среднемесячной температуры воздуха реанализа по отношению к климатологии реанализа за 1980–2014 гг. на предварительно вычисленную первую ЭОФ реанализа. Коэффициент корреляции временных рядов значений индекса за зимние сезоны 1980–2014 гг. для модели и реанализа достигает значения 0.47, что меньше, чем коэффициент корреляции индексов NAO. Таким образом, стратосферная изменчивость вносит значительный вклад, но, вероятно, является не единственной причиной предсказуемости индекса NAO. Начальное состояние тропосферы может так же играть важную роль в высоком качестве прогноза индекса Североатлантического колебания.

Коэффициенты корреляции индексов PNA для модели INMCM50 и реанализа ERA-Interim, вычисленные для каждого месяца с ноября по февраль 1980–2015 гг. отдельно и в среднем за зимние сезоны, показывают приемлемый результат. Как для модели, так и для реанализа в годы наиболее сильных явлений Эль-Ниньо (1982–1983, 1997–1998) значения индекса PNA положительны, а в годы наиболее ярко выраженных явлений Ла-Нинья (2007–2008, 2010–2011) – отрицательны. Значения коэффициентов корреляции индексов PNA для модели INMCM50 и реанализа ERA-Interim уменьшаются с течением времени, что объясняется приближением состояния модели к модельному климату. Среднее за зимний сезон значение коэффициента корреляции 0.60 превышает значения для каждого месяца в отдельности, кроме ноября, поскольку случайные флуктуации усредняются и вклад отклика на Эль-Ниньо становится более значимым. Временные ряды наблюдаемого и модельного индекса PNA приведены на рис. 2.

С целью проверки статистической значимости полученных средних

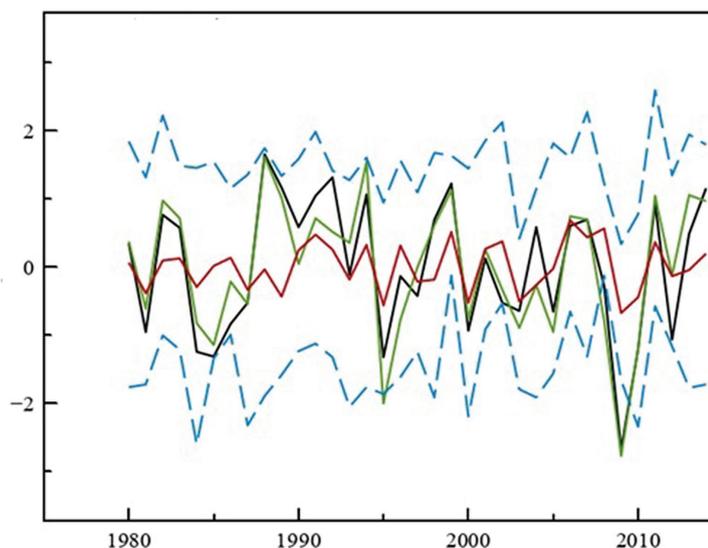


Рис. 1. Индекс NAO в декабре–феврале 1980–2014 гг. по данным реанализа ERA-Interim (черный), CRU (зеленый), среднего по модельному ансамблю (красный). Диапазон значений внутри модельного ансамбля показан голубыми штриховыми линиями.

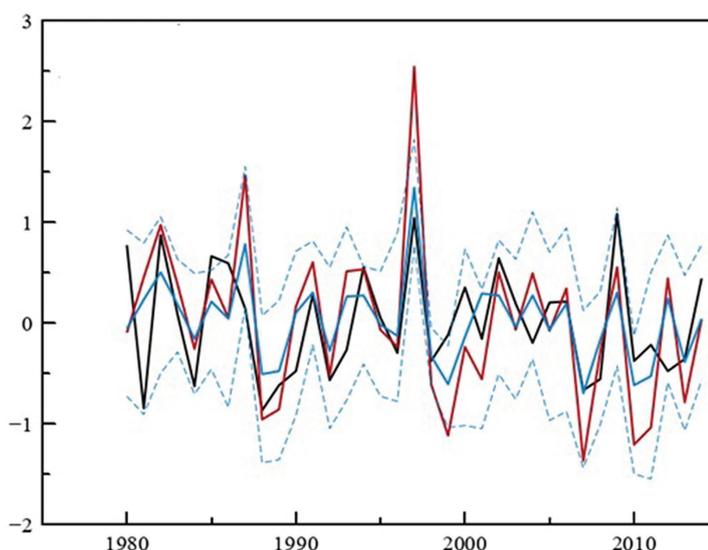


Рис. 2. Индекс PNA в декабре–феврале 1980–2014 гг. по данным реанализа ERA-Interim (черный), CRU (зеленый), среднего по модельному ансамблю (красный). Диапазон значений внутри модельного ансамбля показан голубыми штриховыми линиями.

за зимний сезон значений коэффициентов корреляций вычислено значение статистического t -критерия Стьюдента. Для индекса NAO $t=4.234$, для индекса PNA $t=4.309$, а для проекции аномалии среднемесячной температуры воздуха на первую ЭОФ реанализа $t=3.052$. Критические значения при уровне значимости $\alpha=0.05$ равны $t_{cr} = 2.101$ для выборки из 20 лет (для индекса NAO) и $t_{cr} = 2.035$ для выборки из 35 лет (для индекса PNA и проекции стратосферной аномалии среднемесячной температуры воздуха на первую ЭОФ реанализа). Поскольку значения t -критерия получились во всех случаях больше t_{cr} , то значения коэффициентов корреляции нельзя отнести к случайным величинам с вероятностью не менее 95%.

Значение коэффициента корреляции индекса NAO для климатической модели ИВМ и реанализа ERA-Interim принадлежит доверительному интервалу (0.385; 0.875) с 95%-й вероятностью. Значение коэффициента корреляции проекции аномалии среднемесячной температуры воздуха на первую ЭОФ реанализа для климатической модели ИВМ и реанализа ERA-Interim принадлежит доверительному интервалу (0.162; 0.694) с 95%-й вероятностью. Значение коэффициента корреляции среднего за зимний сезон индекса PNA для климатической модели ИВМ и реанализа ERA-Interim принадлежит доверительному интервалу (0.333; 0.777) с 95%-й вероятностью.

Воспроизведение аномалий погоды в июне–августе

Аналогичные расчеты были выполнены для воспроизведения аномалий погоды в июне–августе 1980–2014 гг. Использовались начальные состояния за 1 мая соответствующих лет. Коэффициенты корреляции аномалий по времени за июнь–август 1993–2009 гг., по данным различных прогностических систем и мультимодельного ансамбля (данные [9]) по территории России (25° в.д. – 170° з.д., 40° с.ш. – 80° с.ш.), представленные в табл. 1, показывают результаты для модели ИВМ РАН, в целом соответствующие международному уровню, но во всех случаях более низкие, чем для мультимодельного ансамбля. Данный результат является ожидаемым, поскольку прогноз мультимодельных ансамблей, как правило, превосходит по качеству прогноз лучшей прогностической системы, входящей в ансамбль [10–12].

Предположим, что x_{ijn} и f_{ijn} – временные ряды наблюдений и непрерывных детерминированных прогнозов для данных с долготой $i=1, \dots, I$, широтой $j=1, \dots, J$ в момент времени $n=1, \dots, N$. Введем средний квадрат ошибки прогноза $MSE_{ij} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N (f_{ijn} - x_{ijn})^2$, а также средний квадрат ошибки «климатологического» прогноза

$$MSE_{cij} = \left(\frac{N}{N-1}\right)^2 \cdot \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_{ij} - \bar{x}_j)^2.$$

Таблица 1. Осредненные по территории Северной Евразии (25° в.д. – 170° з.д., 40° с.ш. – 80° с.ш.) коэффициенты корреляции аномалий для приземной температуры T2m, температуры при 850 гПа T850, геопотенциала изобарической поверхности 500 гПа H500 и давления на уровне моря SLP по данным Европейского центра прогнозов погоды (ECMWF), французской метеослужбы (Meteo-France), метеослужбы США (GFS), метеослужбы Великобритании (Met Office), мультимодельного ансамбля ВМО (ММЕ) [9] и модели климата ИВМ РАН (INMCM50)

Параметр	ECMWF	Meteo-France	GFS	Met Office	ММЕ	INMCM50
T2m	0.28	0.24	0.20	0.28	0.30	0.19
T850	0.33	0.24	0.24	0.35	0.38	0.23
H500	0.29	0.19	0.18	0.30	0.32	0.18
SLP	0.23	0.21	0.24	0.21	0.28	0.23

Тогда для каждой точки сетки показатель мастерства прогноза по сравнению с климатом равен

$$MSSS_j = 1 - \frac{MSE_{ij}}{MSE_{cij}}.$$

Если θ_j – угол широты j , то показатель мастерства прогноза по сравнению с климатом MSSS в целом по региону:

$$MSSS = 1 - \frac{\sum_{j=1}^J \sum_{i=1}^I MSE_{ij} \cdot \cos(\theta_j)}{\sum_{j=1}^J \sum_{i=1}^I MSE_{cij} \cdot \cos(\theta_j)}.$$

Чем ближе к единице значение показателя мастерства прогноза по сравнению с климатом, тем выше качество прогноза. Отрицательные значения показателя говорят о том, что качество «климатологического» прогноза превосходит в данной точке сетки/регионе качество прогноза модели. Из табл. 2 видно, что значения показателя MSSS, вычисленные по территории всего земного шара, удовлетворяют уровню ведущих прогностических систем. Причем расположение областей наилучшей и наихудшей предсказуемости по критерию показателя MSSS хорошо согласуется для данных модельных экспериментов и данных мультимодельного ансамбля.

Хотя в целом в умеренных широтах Северного полушария показатели качества воспроизведения сезонных аномалий погоды уступают аналогичным показателям для тропических широт, некоторые наиболее существенные экстремальные погодно-климатические события неплохо воспроизводятся моделью климата ИВМ РАН. Например, волна тепла летом 2003 г. в западной Европе, очень сухое лето на Ев-

Таблица 2. Значения показателя мастерства прогноза по сравнению с климатом MSSS для средних за июнь–июль–август полей приземной температуры воздуха T_{2m} , температуры воздуха на уровне 850 гПа T_{850} , геопотенциала изобарической поверхности 500 гПа H_{500} , давления на уровне моря SLP , осадков $Precip$, вычисленные по территории всего земного шара по данным Европейского центра прогнозов погоды (ECMWF), немецкой метеослужбы (DWD), французской метеослужбы (Meteo-France), метеослужбы США (GFS), метеослужбы Великобритании (Met Office), мультимодельного ансамбля ВМО (MME) [9] и модели климата ИВМ РАН (INMCM50)

Параметр	ECMWF	DWD	Meteo-France	GFS	Met Office	MME	INMCM50
T_{2m}	0.008	-0.020	-0.041	-0.119	0.013	0.085	-0.009
T_{850}	0.028	0.050	0.043	-0.029	0.104	0.092	0.108
H_{500}	-0.042	0.081	0.037	0.007	0.098	0.051	0.103
SLP	-0.028	0.072	0.050	0.031	0.095	0.046	0.091
$Precip$	0.126	-0.189	-0.047	-0.216	-0.016	0.195	-0.203

ропейской территории России (ЕТР) в 2002 г., рекордно большие осадки в бассейне Амура в 2013 г. Но некоторые подобные события, например, экстремально жаркое лето 2010 г. на ЕТР, не получаются в модели. Такие события, по-видимому, являются следствием только флуктуаций динамики атмосферы и не обусловлены начальным состоянием климатической системы.

Оперативное использование прогностической системы

Полученная технология моделирования сезонных аномалий погоды была применена и для оперативного прогнозирования аномалий декабря–февраля 2021–2022 гг. и июня–августа 2022 г., для чего использовались начальные условия для 1 ноября 2021 г. и 1 мая 2022 г. Вместо океанского анализа SODA3.4.2, который не доступен оперативно, использовался анализ Гидрометцентра России [13].

Были вычислены оценки прогнозов сезонных аномалий для летнего сезона 2022 г. по метрикам качества, используемым в стандартизированной системе верификации долгосрочных метеорологических прогнозов [14]. В качестве данных наблюдений использовались данные реанализа ERA5 [15]. Оценка результатов производилась согласно стандартизированной системе верификации долгосрочных метеорологических прогнозов на сетке $2.5 \times 2.5^\circ$, на которую данные модели и реанализа были предварительно интерполированы. Поскольку оценки

качества прогноза сезонных аномалий сравниваются с результатами ансамбля WMO LRF MME, то базовый период для расчета аномалий выбран таким же, как и для него, а именно 1993–2009 гг.

Наблюдавшиеся и модельные аномалии температуры приземного воздуха и давления на уровне моря представлены на рис. 3 и 4.

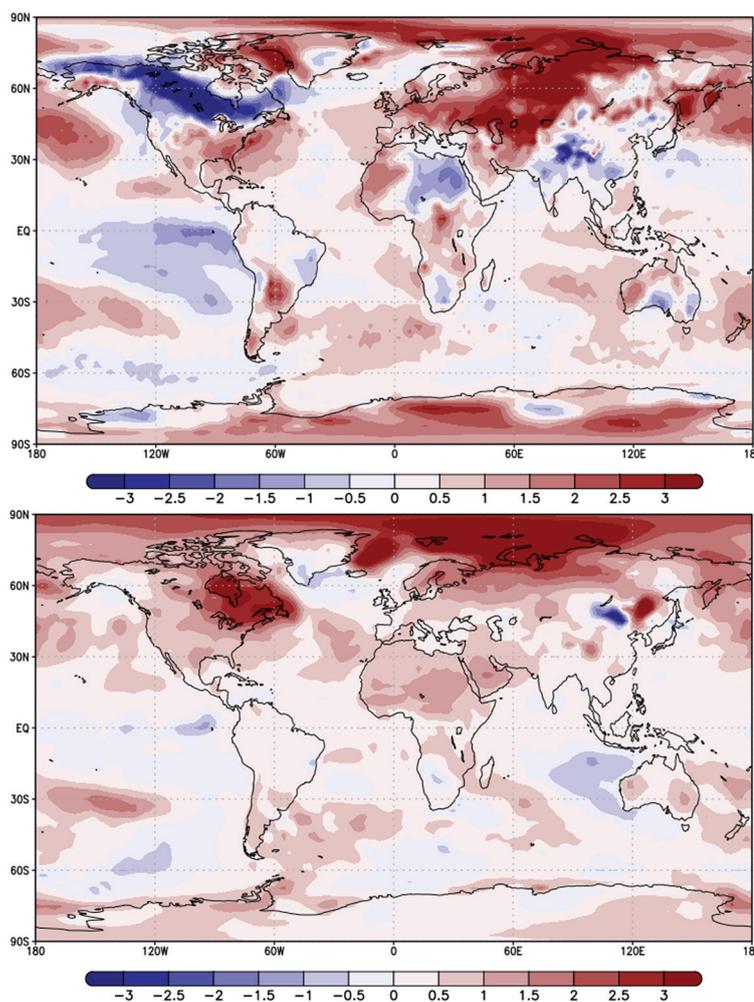


Рис. 3. Аномалия температуры приземного воздуха (K) в июне–августе 2022 г. относительно среднего за 1993–2009 гг. по данным реанализа ERA5 (вверху) и модельного ансамбля (внизу).

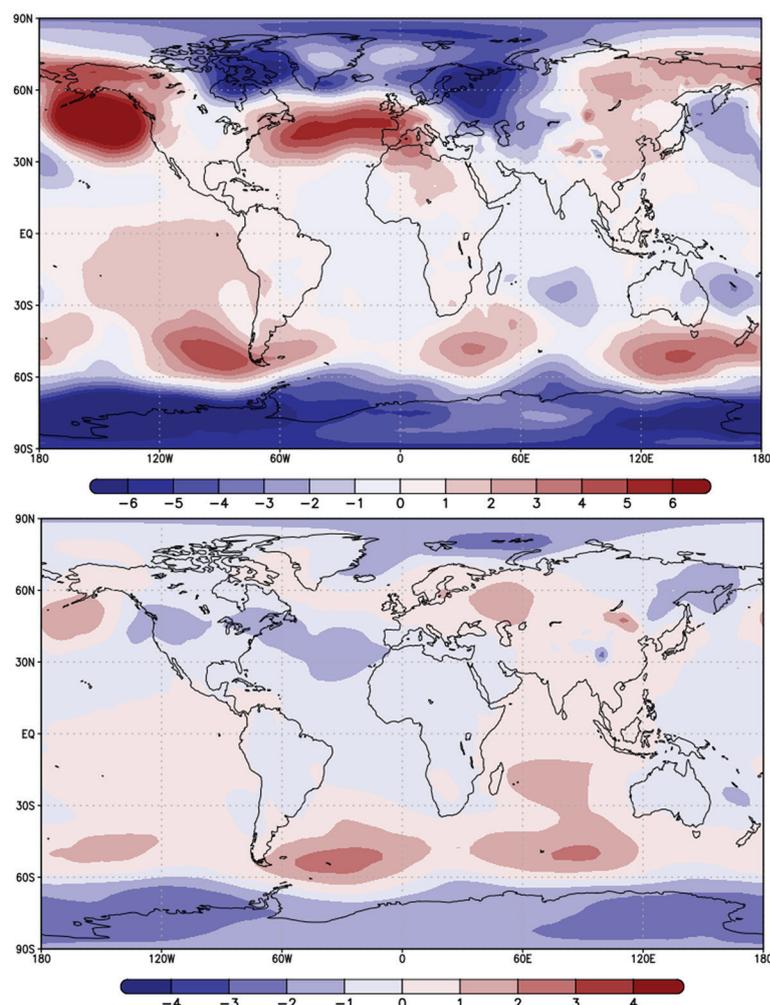


Рис. 4. Аномалия давления на уровне моря (гПа) в июне–августе 2022 г. относительно среднего за 1993–2009 гг. по данным реанализа ERA5 (вверху) и модельного ансамбля (внизу).

Модель отображает наличие продолжающегося явления Ла-Нинья, которое также наблюдается и по данным реанализа ERA5. В акватории северной части Тихого океана ожидалось значительные отклонения темпера-

турного режима от климата, связанные с продолжающейся отрицательной фазой ТДК. Это воспроизводится моделью и присутствует в данных аномалий реанализа ERA5. На большей части территории Северной Евразии летний сезон 2022 г. ожидался теплее обычного. Наиболее вероятны положительные аномалии температуры воздуха на юге Европейской России, в Центральной Азии и в Сибири. Указанные особенности присутствуют также и в прогнозе модели INMCM50 и данных реанализа ERA5 за исключением того, что по данным реанализа в летний сезон 2022 г. в Сибири наблюдались отрицательные аномалии приземной температуры.

Ключевые особенности реанализа аномалий давления на уровне моря воспроизводятся моделью, кроме положительных аномалий данного поля к северу от Гренландии, в Северной Атлантике и Северной Европе по данным реанализа ERA5.

Коэффициенты корреляции аномалий по пространству как для поля температуры на уровне 2 метра ($T2m$), так и для поля давления на уровне моря (SLP) имеют наибольшие значения в тропиках (табл. 3). Следует отметить высокие значения коэффициентов корреляции аномалий по пространству давления на уровне моря в тропиках и в Южном полушарии. Глобально по всему земному шару значение коэффициентов корреляции аномалий по пространству находится

Таблица 3. Коэффициенты корреляции аномалий по пространству температуры на уровне 2 м ($T2m$) и давления на уровне моря (SLP) по данным сезонного прогноза модели INMCM50, мульти-модельного ансамбля ВМО (справа от косой черты) и диапазона значений по данным отдельных моделей, входящих в мультимодельный ансамбль ВМО (диапазон значений указан в круглых скобках) [9], за июнь–июль–август 2022 г.

АСС	Глобально	Тропики 20° ю.ш. - 20° с.ш.	Внетропическая зона Северного полушария 20° с.ш. - 90° с.ш.	Внетропическая зона Южного полушария 90° ю.ш. - 20° ю.ш.	Северная Евразия 35° с.ш. - 75° с.ш. 20° в.д. - 180° в.д.
$T2m$	0.49/0.40 (0.10–0.50)	0.61	0.26	0.48	-0.07
SLP	0.64/0.63 (0.10–0.68)	0.87	0.03	0.80	-0.43

Таблица 4. Среднеквадратичная ошибка прогноза температуры на уровне 2 м (*T2m*) и давления на уровне моря (*SLP*) по данным сезонного прогноза модели INMCM50, мультимодельного ансамбля ВМО и диапазона значений по данным отдельных моделей, входящих в мультимодельный ансамбль ВМО (диапазон значений указан в круглых скобках) [9], за июнь–июль–август 2022 г.

RMSE	Глобально	
	<i>T2m</i>	<i>SLP</i>
INMCM50	0.85	144.71
WMO LRF MME	1.1 (1.05–1.45)	150 (140–200)

Таблица 5. Оправдываемость (%) сезонного прогноза модели INMCM50 температуры на уровне 2 м (*T2m*) и давления на уровне моря (*SLP*) за июнь–июль–август 2022г., вычисленная на основе данных реанализа ERA5

Поле	Глобально	Тропики 20° ю.ш. – 20° с.ш.	Внетропическая зона Северного полушария 20° с.ш. – 90° с.ш.	Внетропическая зона Южного полушария 90° ю.ш. – 20° ю.ш.	Северная Евразия 35° с.ш. – 75° с.ш. 20° в.д. – 180° в.д.
<i>T2m</i>	68	66	68	68	79
<i>SLP</i>	51	55	43	56	44

Таблица 6. ROC-характеристика температуры на уровне 2 м (*T2m*) и давления на уровне моря (*SLP*) для категорий ниже нормы (BN), около нормы (NN), выше нормы (AN) по данным сезонного прогноза модели INMCM50 и мультимодельного ансамбля ВМО [9] за июнь–июль–август 2022 г.

ROC	Глобально						Северная Евразия					
	<i>T2m</i>			<i>SLP</i>			<i>T2m</i>			<i>SLP</i>		
	BN	NN	AN	BN	NN	AN	BN	NN	AN	BN	AN	NN
INMCM50	0.75	0.57	0.53	0.59	0.46	0.86	0.43	0.41	0.43	0.32	0.65	0.31
WMO LRF MME	0.72	0.64	0.75	0.75	0.59	0.77	0.21	0.26	0.12	0.54	0.48	0.53

на уровне моделей, демонстрирующих наиболее высокое качество прогноза на лето 2022 г. в мультимодельном ансамбле WMO LRF MME.

Среднеквадратичная ошибка прогноза модели INMCM50 средней за июнь–июль–август 2022 г. температуры на уровне 2 м (*T2m*) ниже, чем по данным модели, демонстрирующей наиболее низкую среднеквадратичную ошибку в прогнозе мультимодельного ансамбля WMO LRF MME, а среднеквадратичная ошибка прогноза давления на уровне моря (*SLP*) модели ИВМ РАН ниже, чем по данным мультимодельного ансамбля WMO LRF MME (табл. 4).

Оправдываемость прогноза модели INMCM50 в среднем за июнь–июль–август 2022 г. была вычислена по фор-

муле из Приложения 1 в [16] (табл. 5). Оправдываемость сезонного прогноза модели INMCM50 в Северной Евразии достигает значения 79%.

Также в прогнозе за июнь–июль–август 2022 г. модель демонстрирует (табл. 6) значение площади под графиком кривой ROC большее, чем мультимодельный ансамбль WMO LRF MME для приземной температуры в Северной Евразии для всех трех категорий (ниже нормы, около нормы и выше нормы).

Заключение

На основе модели климата INMCM50 создана система прогнозирования сезонных аномалий погоды. Сравнение качества воспроизведения аномалий декабря–февраля и июня–августа с другими прогностическими системами показывает, что в основном оно соответствует современному мировому уровню и созданная прогностическая система готова к оперативному использованию.

Литература

1. *B. Hoskins*
Quart. J. Roy. Meteor. Soc., 2013, **139**, 573. DOI: 10.1002/qj.1991.
2. *M.A. Tolstykh, E.M. Volodin, S.V. Kostrykin, R.Y. Fadeev, V.V. Shashkin, N.N. Bogoslovskii, R. M. Vilfand, D.B. Kiktev, T.V. Krasjuk, V.G. Mzyak, A.V. Shlyayeva, J.-F. Geleyn, I.N. Ezau, A.Y. Yurova*
Russ. Meteorol. Hydrol., 2015, **40**(6), 374.
DOI: 10.3103/S1068373915060035.
3. *E.M. Volodin, E.V. Mortikov, S.V. Kostrykin, V.Ya. Galin, V.N. Lykossov, A.S. Gritsun, N.A. Diansky, A.V. Gusev, N.G. Yakovlev*
Clim. Dyn., 2017, **49**, 3715. DOI: 10.1007/s00382-017-3539-7.
4. *J.A. Carton, G.A. Chepurin, L. Chen*
J. Climate, 2018, **31**(17), 6967. DOI: 10.1175/JCLI-D-18-0149.1.
5. *D.P. Dee, S.M. Uppalaa, A.J. Simmons, P. Berrisford, P. Poli, S. Kobayashi, U. Andrae, M.A. Balmaseda, G. Balsamo, P. Bauer, P. Bechtold, A.C.M. Beljaars, L. van de Berg, J. Bidlot, N. Bormann, C. Delsol et al.*
Quart. J. Roy. Met. Soc., 2011, **137**, 553. DOI: 10.1002/qj.828.
6. *R.F. Adler, G.J. Huffman, A. Chang, R. Ferraro, P. Xie, J. Janowiak, B. Rudolf, U. Schneider, S. Curtis, D. Bolvin, A. Gruber, J. Susskind, P. Arkin*
J. Hydrometeorol., 2003, **4**, 1147.
DOI: 10.1175/1525-7541(2003)004<1147:TVGPCP>2.0.CO;2.
7. *N. Calvo, R.R. Garcia, W.J. Randel, D.R. Marsh*
J. Atmos. Sci., 2010, **67**(7), 2331. DOI: 10.1175/2010JAS3433.1.
8. *V.V. Vorobyeva, E.M. Volodin*
Russ. Meteorol. Hydrol., 2018, **43**(11), 737.
DOI: 10.3103/S1068373918110043.
9. *WMO Lead Centre for Long-Range Forecast Multi-Model Ensemble.*
(<https://wmo.org>).
10. *R. Hagedorn, F.J. Doblas-Reyes, T.N. Palmer*
Tellus A, 2005, **57**, 219.
DOI: 10.1111/j.1600-0870.2005.00103.x.
11. *A. Weigel, M.A. Liniger, C. Appenzeller*
Quart. J. Royal. Meteorol. Soc., 2008, **134**, 241.
DOI: 10.1002/qj.210.
12. *L. Batte, M. Deque*
Tellus A, 2011, **63**, 283.
DOI: 10.1111/j.1600-0870.2010.00493.x.
13. *V.N. Stepanov, Yu.D. Resnyanskii, B.S. Strukov, A.A. Zelenko*
Russ. Meteorol. Hydrol., 2019, **1**, 50.
DOI: 10.3103/S1068373919010047.
14. *Manual on the Global Data-Processing and Forecasting System. Attachment II.8: Standardised Verification System (SVS) for Long-Range Forecasts (LRF). Executive Summary.* (<https://www.metoffice.gov.uk/binaries/content/assets/metofficegovuk/pdf/research/climate-science/climate-observations-projections-and-impacts/svslrf.pdf>).
15. *H. Hersbach, B. Bell, P. Berrisford, S. Hirahara, S. Hirahara, A. Horányi, J. Muñoz-Sabater, J. Nicolas, C. Peubey, R. Radu, D. Schepers, A. Simmons, C. Soci, S. Abdalla, X. Abellan, G. Balsamo et al.*
Quart. J. Roy. Meteorol. Soc., 2020, **146**, 1999. DOI: 10.1002/qj.3803.
16. *Двадцать третья сессия Северо-Евразийского климатического форума (СЕАКОФ-23): Итоговое консенсусное решение (РФ, Москва, 29-30 ноября, 2022).*
(http://seakc-old.meteoinfo.ru/images/seakc/neacof23/neacof23_consensus.pdf).

English

Study of Weather and Climate Predictability at Seasonal Time Scales with Climate Model of INM RAS*

Evgeny M. Volodin
Marchuk Institute of Numerical
Mathematics, RAS
8 Gubkina Str.,
Moscow, 119333, Russia
volodinev@gmail.com

Vasilisa V. Vorobyeva
Marchuk Institute of Numerical
Mathematics, RAS
8 Gubkina Str.,
Moscow, 119333, Russia
VVorobyeva@yandex.ru

Maria A. Tarasevich
Marchuk Institute of Numerical
Mathematics, RAS
8 Gubkina Str.,
Moscow, 119333, Russia
mashatarasevich@gmail.com

Abstract

Prediction system of seasonal weather and climate anomalies is developed on the basis of INM RAS climate model. The model includes block of atmospheric dynamics with surface and soil model, block of ocean and sea ice dynamics, and aerosol block. Initial states were generated as anomalies of atmospheric, oceanic and ice states derived from reanalysis added to model climatology. Simulation of weather anomalies in December–February and June–August, 1980–2014 was considered. It is shown that model is capable to reproduce anomalies of winter and summer seasons, including anomalies associated with North Atlantic Oscillation (NAO), Pacific North American Oscillation (PNA). The quality of seasonal forecasts with developed prediction system is close to the quality of other present day seasonal prediction systems. Operative simulations of weather anomalies in June–August, 2022, are considered. It is possible to use successfully the prediction system in operative regime.

Keywords: model, climate, weather, anomaly, atmosphere, ocean, correlation, prediction.

*The work was financially supported by RFBR (project 20-05-00673).

Images & Tables

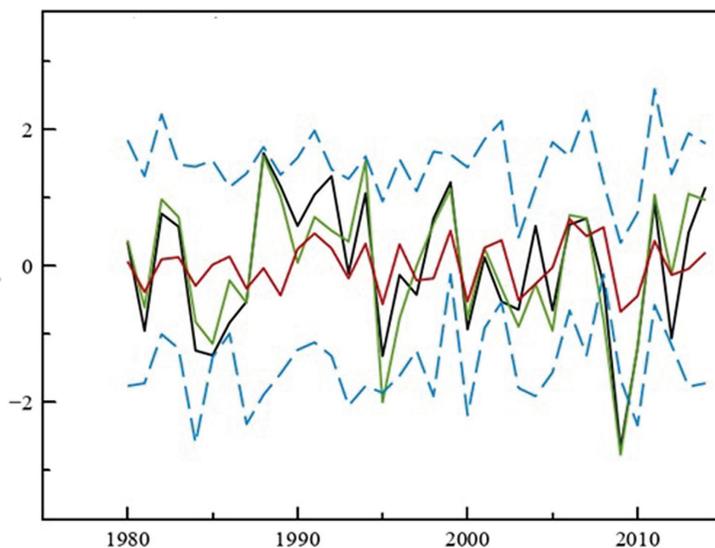


Fig. 1. NAO index in December–February 1980–2014 for ERA-Interim reanalysis (black), CRU (green), mean over model ensemble (red). Interval for model ensemble members is shown in blue dashed.

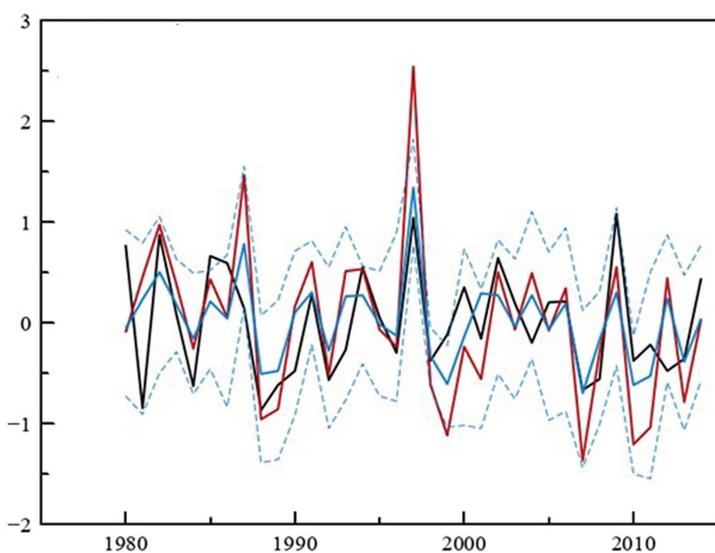


Fig. 2. PNA index in December–February 1980–2014 for ERA-Interim reanalysis (black), CRU (green), mean over model ensemble (red). Interval for model ensemble members is shown in blue dashed.

Table 1. Correlation coefficients averaged over Northern Eurasia (25E–170W, 40N–80N) for near surface air temperature (T_{2m}), temperature at 850 hPa (T_{850}), height of 500 hPa (H_{500}) and sea level pressure (SLP) for prediction systems of European Center of Medium Weather Forecasts (ECMWF), Meteo-France, USA prediction system (GFS), UK Met Office (Met Office), multimodel ensemble WMO LRF MME (MME) [9] and climate model of INM RAS (INMCM50)

Parameter	ECMWF	Meteo-France	GFS	Met Office	MME	INMCM50
T_{2m}	0.28	0.24	0.20	0.28	0.30	0.19
T_{850}	0.33	0.24	0.24	0.35	0.38	0.23
H_{500}	0.29	0.19	0.18	0.30	0.32	0.18
SLP	0.23	0.21	0.24	0.21	0.28	0.23

Table 2. Values of prediction skill indicator with respect to climate MSSS for July–August mean near surface air temperature (T_{2m}), temperature at 850 hPa (T_{850}), height of 500 hPa (H_{500}), sea level pressure (SLP), precipitation (Precip) for the globe calculated for prediction systems of European Center of Medium Weather Forecasts (ECMWF), Meteo-France, USA prediction system (GFS), UK Met Office (Met Office), multimodel ensemble WMO LRF MME (MME) [9] and climate model of INM RAS (INMCM50)

Parameter	ECMWF	DWD	Meteo-France	GFS	Met Office	MME	INMCM50
T_{2m}	0.008	-0.020	-0.041	-0.119	0.013	0.085	-0.009
T_{850}	0.028	0.050	0.043	-0.029	0.104	0.092	0.108
H_{500}	-0.042	0.081	0.037	0.007	0.098	0.051	0.103
SLP	-0.028	0.072	0.050	0.031	0.095	0.046	0.091
Precip	0.126	-0.189	-0.047	-0.216	-0.016	0.195	-0.203

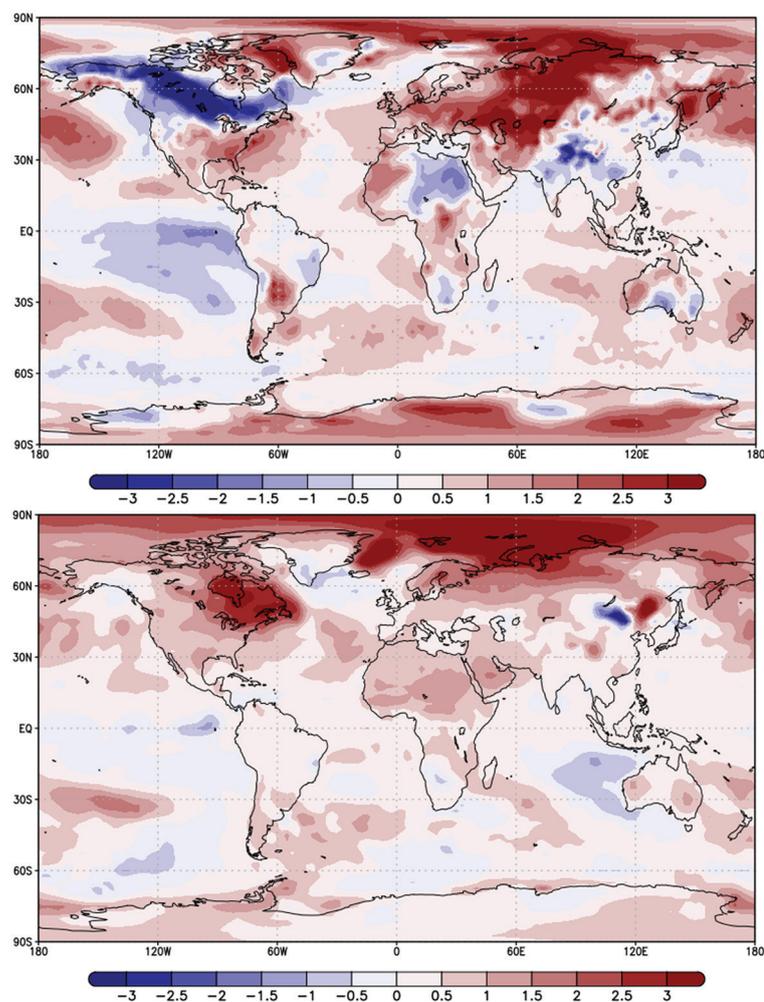


Fig. 3. Surface temperature anomaly (K) in June–August 2022 with respect to 1993–2009 mean for reanalysis ERA5 (top) and model ensemble (bottom).

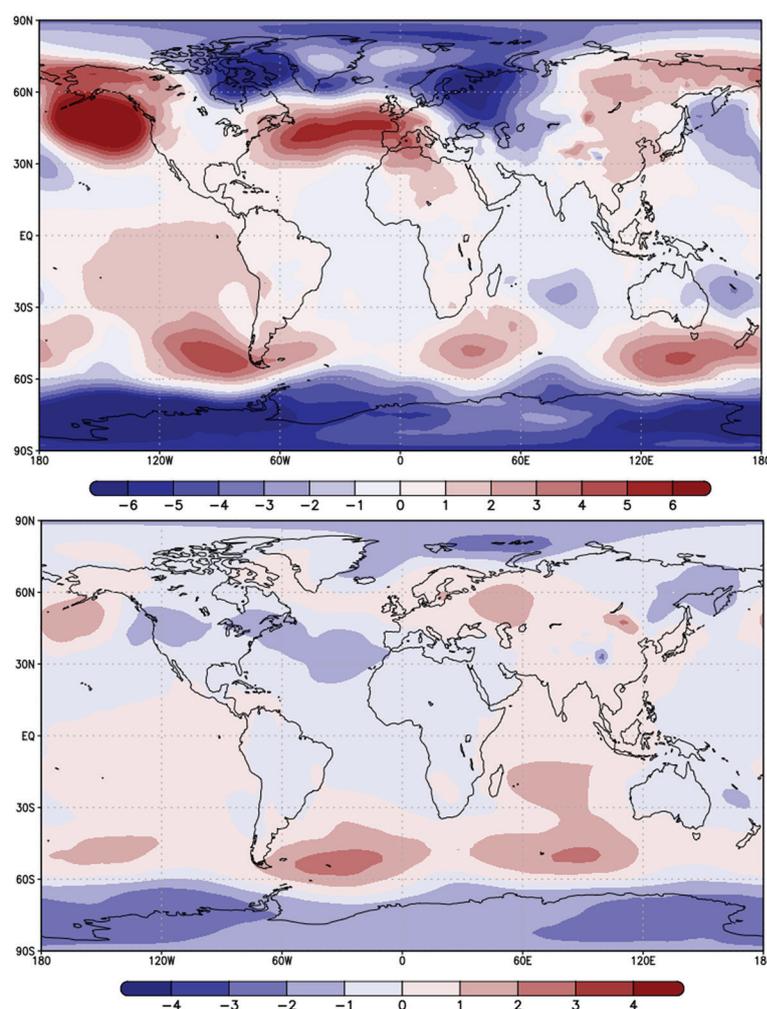


Fig. 4. Sea level pressure anomaly (hPa) in June–August 2022 with respect to 1993–2009 mean for reanalysis ERA5 (top) and model ensemble (bottom).

Table 3. Spatial anomaly correlation coefficients for temperature at 2 m (T2m) and sea level pressure (SLP) for seasonal forecast of model INMCM50/Multimodel ensemble WMO LRF MME [9] and interval for individual models for June–August 2022

ACC	Global	Tropics 20S–20N	Northern extratropics 20N–90N	Southern extratropics 90S–20S	Northern Eurasia 20E–180E, 35N–75N
T2m	0.49/0.40 (0.10–0.50)	0.61	0.26	0.48	-0.07
SLP	0.64/0.63 (0.10–0.68)	0.87	0.03	0.80	-0.43

Table 4. Root mean square error for global forecast for temperature at 2 m (T2m) and sea level pressure (SLP) for model INMCM50, multimodel ensemble WMO LRF MME [9] and interval for individual models in brackets for June–August 2022

RMSE	Global	
	T2m	SLP
INMCM50	0.85	144.71
WMO LRF MME	1.1 (1.05–1.45)	150 (140–200)

Table 5. Forecast skill (%) for model INMCM50 for temperature at 2 m (T2m) and sea level pressure (SLP) for June–August 2022 with respect to reanalysis ERA5

Variable	Global	Tropics 20S–20N	Northern extratropics 20N–90N	Southern extratropics 90S–20S	Northern Eurasia 20E–180E, 35N–75N
T2m	68	66	68	68	79
SLP	51	55	43	56	44

Table 6. ROC-values for temperature at 2 m (T2m), sea level pressure (SLP) for category below norm BN, near norm NN and above norm AN for seasonal forecast with INMCM50 model and for multimodel ensemble WMO LRF MME [9] for June–August 2022

ROC	Global						Northern Eurasia					
	T2m			SLP			T2m			SLP		
	BN	NN	AN	BN	NN	AN	BN	NN	AN	BN	AN	NN
INMCM50	0.75	0.57	0.53	0.59	0.46	0.86	0.43	0.41	0.43	0.32	0.65	0.31
WMO LRF MME	0.72	0.64	0.75	0.75	0.59	0.77	0.21	0.26	0.12	0.54	0.48	0.53

References

1. B. Hoskins
Quart. J. Roy. Meteor. Soc., 2013, **139**, 573. DOI: 10.1002/qj.1991.
2. M.A. Tolstykh, E.M. Volodin, S.V. Kostykin, R.Y. Fadeev, V.V. Shashkin, N.N. Bogoslovskii, R. M. Vilfand, D.B. Kiktev, T.V. Krasjuk, V.G. Mizyak, A.V. Shlyayeva, J.-F. Geleyn, I.N. Ezau, A.Y. Yurova
Russ. Meteorol. Hydrol., 2015, **40**(6), 374. DOI: 10.3103/S1068373915060035.
3. E.M. Volodin, E.V. Mortikov, S.V. Kostykin, V.Ya. Galin, V.N. Lykossov, A.S. Gritsun, N.A. Diansky, A.V. Gusev, N.G. Yakovlev
Clim. Dyn., 2017, **49**, 3715. DOI: 10.1007/s00382-017-3539-7.
4. J.A. Carton, G.A. Chepurin, L. Chen
J. Climate, 2018, **31**(17), 6967. DOI: 10.1175/JCLI-D-18-0149.1.
5. D.P. Dee, S.M. Uppalaa, A.J. Simmons, P. Berrisford, P. Poli, S. Kobayashi, U. Andrae, M.A. Balsameda, G. Balsamo, P. Bauer, P. Bechtold, A.C.M. Beljaars, L. van de Berg, J. Bidlot, N. Bormann, C. Delsol et al.
Quart. J. Roy. Met. Soc., 2011, **137**, 553. DOI: 10.1002/qj.828.
6. R.F. Adler, G.J. Huffman, A. Chang, R. Ferraro, P. Xie, J. Janowiak, B. Rudolf, U. Schneider, S. Curtis, D. Bolvin, A. Gruber, J. Susskind, P. Arkin
J. Hydrometeorol., 2003, **4**, 1147. DOI: 10.1175/1525-7541(2003)004<1147:TVGPCP>2.0.CO;2.
7. N. Calvo, R.R. Garcia, W.J. Randel, D.R. Marsh
J. Atmos. Sci., 2010, **67**(7), 2331. DOI: 10.1175/2010JAS3433.1.
8. V.V. Vorobyeva, E.M. Volodin
Russ. Meteorol. Hydrol., 2018, **43**(11), 737. DOI: 10.3103/S1068373918110043.
9. WMO Lead Centre for Long-Range Forecast Multi-Model Ensemble. (<https://wmo.org>).
10. R. Hagedorn, F.J. Doblas-Reyes, T.N. Palmer
Tellus A, 2005, **57**, 219. DOI: 10.1111/j.1600-0870.2005.00103.x.
11. A. Weigel, M.A. Liniger, C. Appenzeller
Quart. J. Royal. Meteorol. Soc., 2008, **134**, 241. DOI: 10.1002/qj.210.
12. L. Batte, M. Deque
Tellus A, 2011, **63**, 283. DOI: 10.1111/j.1600-0870.2010.00493.x.
13. V.N. Stepanov, Yu.D. Resnyanskii, B.S. Strukov, A.A. Zelenko
Russ. Meteorol. Hydrol., 2019, **1**, 50. DOI: 10.3103/S1068373919010047.
14. Manual on the Global Data-Processing and Forecasting System. Attachment II.8: Standardised Verification System (SVS) for Long-Range Forecasts (LRF). Executive Summary. (<https://www.metoffice.gov.uk/binaries/content/assets/metofficegovuk/pdf/research/climate-science/climate-observations-projections-and-impacts/svslrf.pdf>).
15. H. Hirsbach, B. Bell, P. Berrisford, S. Hirahara, S. Hirahara, A. Horányi, J. Muñoz-Sabater, J. Nicolas, C. Peubey, R. Radu, D. Schepers, A. Simmons, C. Soci, S. Abdalla, X. Abellan, G. Balsamo et al.
Quart. J. Roy. Meteorol. Soc., 2020, **146**, 1999. DOI: 10.1002/qj.3803.
16. Twenty-third Session of the North Eurasian Climate Forum (SEACOF-23): Final Consensus Decision (RF, Moscow, November 29–30, 2022) (in Russian). (http://seac-oldd.metefinfo.ru/images/seac/neacof23/neacof23_consensus.pdf).

Получение и исследование железо- и никельсодержащих композитных материалов на основе цеолита H-ZSM-5 в качестве мембран для очистки водорода*

Р.В. Бровко, М.А. Монжаренко, С.П. Михайлов, К.Е. Сальникова, В.Ю. Долуда

Разделение сложных водородсодержащих газовых смесей с целью получения технического и высокочистого водорода является важной научно-технической задачей, определяющей возможность дальнейшего планомерного развития «зеленой» экономики. В статье приводятся результаты исследования Fe- и Ni-содержащих мембран на основе цеолита H-ZSM-5 и оксида алюминия, применяемых для очистки водорода от угарного газа, углекислого газа и азота. Моно- и биметаллические Fe- и Ni-содержащие мембраны были получены методом горячего прессования оксида алюминия и цеолита H-ZSM-5 с последующим вторичным ростом цеолита на поверхности мембраны, адсорбцией и восстановлением активных металлов.

Синтезированные моно- и биметаллические образцы Al_2O_3 -ZSM-5-Fe, Al_2O_3 -ZSM-5-Ni и Al_2O_3 -ZSM-5-Fe-Ni с различным содержанием активных металлов были исследованы различными физико-химическими методами, включая низкотемпературную адсорбцию азота, химическую адсорбцию аммиака, водорода, рентгенофлуоресцентный анализ. Биметаллический образец Al_2O_3 -ZSM-5-с-Fe-3%-Ni-3% характеризовался большей селективностью при отделении водорода из сложных смесей по сравнению с результатами, приведенными в литературе. Высокая селективность вышеуказанной мембраны может быть обусловлена более высокой скоростью адсорбции водорода и его миграции по поверхности биметаллических частиц.

Ключевые слова: разделение водорода, мембраны, цеолиты, H-ZSM-5, Fe, Ni.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №20-38-51001).

Введение

Получение чистого водорода из его смесей с углекислым газом, угарным газом, азотом является важным химико-технологическим процессом, применяемым в химической промышленности для производства аммиака [1], гидропереработки нефти [2], получения синтетического этанола и метанола [3], получения хлористого водорода [4], а также для работы топливных элементов. В настоящее время широко применяются полимерные [5], металлические [6], керамиче-

ские, в том числе цеолитсодержащие, мембраны [7]. Цеолит H-ZSM-5 [8] характеризуется общей формулой $[Na_x(H_2O)_{16}][Al_xSi_{96-x}O_{192}]$ ($x < 27$) с размерами прямых каналов 5.3–5.6 Å и синусоидальных каналов 5.1–5.5 Å, что позволяет молекулам с кинетическим радиусом меньше 3.4 Å свободно диффундировать в порах цеолита. Кинетические диаметры водорода, диоксида углерода, монооксида углерода и азота имеют близкие значения и составляют 2.89 Å, 3.3 Å, 3.76 Å, 3.64 Å [9], что существенно затрудняет выделение чистого водорода из их смесей. Одним из возможных направлений решения этого вопроса является включение металлических наночастиц в поверхность мембраны для увеличения скорости переноса водорода по ее поверхности [10]. Традиционно в качестве металлов-модифика-



БРОВКО
Роман Викторович
Тверской государственный
технический университет



МОНЖАРЕНКО
Маргарита
Александровна
Тверской государственный
технический университет



МИХАЙЛОВ
Степан Петрович
Тверской государственный
технический университет



САЛЬНИКОВА
Ксения Евгеньевна
Тверской государственный
технический университет



ДОЛУДА
Валентин Юрьевич
Тверской государственный
технический университет

торов используются Pd, Pt, Rh, Ni, Cu, Fe, Au, и Ag [11], что может способствовать увеличению содержания водорода на поверхности мембраны [12]. Кроме этого, металломоодифицированные цеолиты широко применяются в различных каталитических процессах, при этом ускорение переноса водорода по поверхности таких систем положительно влияет на увеличение общей скорости взаимодействия реагирующих веществ [13]. При этом никель и железо могут рассматриваться как одни из самых привлекательных модификаторов водородпроницаемых мембран в связи с низкой стоимостью и достаточно высокой эффективностью [14]. Обычно Ni и Fe вносятся в цеолитную матрицу посредством ионного обмена [14], пропитки [15] или вторичного роста цеолитов вокруг уже образованных наночастиц металлов [16]. В случае ионного обмена водород брэнстедовских кислотных центров заменяется на атомы металлов непосредственно в порах цеолита, в связи с чем возможно увеличение скорости переноса водорода по поверхности пор цеолита [17], в отличие от образцов, полученных методом пропитки или вторичного роста [18]. В статье приводятся результаты исследования Ni- и Fe-содержащих мембран на основе оксида алюминия и цеолита H-ZSM-5, полученных методом термоформирования и вторичного роста цеолита в процессе разделения водорода из сложных смесей.

Материалы и методы

Для получения исследуемых композитов использовался химически чистый оксид алюминия, цеолит H-ZSM-5, гидроксид натрия, карбонат натрия, оксид кремния. Химически чистые газы – диоксид углерода, моноксид углерода, гелий, аммиак, водород, азот – использовались для проведения физосорбции и хемосорбции газов, хроматографического анализа и экспериментов по определению селективности мембран.

Получение композитов

Для получения водородопроницаемой мембраны 1.4 г γ -оксида алюминия и 0.1 г карбоната кальция помещались в плоскодонную колбу и заливались 100 мл 0.1 М раствора гидроксида натрия, после чего суспензия помещалась на лабораторный встряхиватель и производилось перемешивание в течение 6 ч, затем осадок отделялся центрифугированием и переносился в форму для прессования с диаметром 25 мм, слой осадка выравнивался и осадок прессовался с усилием 10 т с нагревом формы до 250 °С для формирования подложки мембраны толщиной 2 мм. Навеска 0.5 г цеолита H-ZSM-5 перемешивалась в 50 мл 0.1 М раствора гидроксида натрия, эта суспензия пропускалась через форму с полученным на предыдущем этапе оксидом алюминия, затем проводилось прессование с усилием 10 т с постепенным

нагревом формы до 250 °С для формирования затравочного слоя цеолита высотой 0.3 мм. После этого образец помещался в автоклав и нагревался до 140 °С и выдерживался при этой температуре в течение 48 ч для перекристаллизации слоя цеолита. Затем мембрана промывалась 0.1 М раствором соляной кислоты и дистиллированной водой и последовательно высушивалась на воздухе и в сушильном шкафу при 105 °С, 120 °С, 180 °С и 250 °С.

Вторичный рост цеолита

Для вторичного роста цеолита форма с алюминиевой подложкой и затравочным слоем цеолита, подготовленном на предыдущем этапе синтеза, помещалась в автоклав с водным раствором гидроксида натрия, алюмината натрия и оксидом кремния в соотношении $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{NaOH}:\text{H}_2\text{O}=1:0.05:0.1:40$. Автоклав нагревался до 180 °С и выдерживался при этой температуре в течение 48 ч. После чего образец вынимался и последовательно высушивался на воздухе и в сушильном шкафу при 105 °С, 120 °С, 180 °С и 250 °С.

Модификация мембраны железом и никелем

Для модификации полученных мембран металлами использовались 0.1 М растворы $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, в которые помещались синтезированные мембраны на 6 ч, после чего проводилась отмывка образцов водой с последующей сушкой на воздухе и в сушильном шкафу при 105 °С, 120 °С, 180 °С и 250 °С. Далее проводилось восстановление поверхности мембраны при 550 °С в токе водорода при скорости его подачи 5 мл/мин в течение 1 ч. Перечень полученных образцов приведен в табл. 2 и 3.

Проведения исследования хемосорбции активных газов

Исследование хемосорбции водорода и аммиака на полученных образцах материалов проводилось для определения количества хемосорбированного водорода и количества брэнсте-

довских активных центров, которые способствуют увеличению миграции ионов водорода по поверхности мембраны, для чего был использован анализатор хемосорбции газов AutoChem HP, Micromeritics, США. Для проведения анализа 0.2 г образца помещались в кювету и продувались гелием или аргоном (в случае проведения экспериментов по температуропрограммируемой десорбции водорода) с расходом 20 мл/мин в течение 30 мин при плавном нагреве до 600 °С с последующим охлаждением до 150 °С и сменной газа на 10 об.% смесь водорода в аргоне или аммиака в гелии. После обработки образцов в течение 30 мин в токе активного газа производилась смена газа на гелий или аргон для удаления физисорбированного водорода или аммиака. В дальнейшем проводился нагрев образцов до 600 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин с регистрацией количества десорбированных с поверхности образца газов. Для определения количества десорбированного водорода и аммиака использовались предварительно подготовленные калибровочные зависимости.

Исследование низкотемпературной адсорбции азота

Для исследования особенностей физической адсорбции азота и опреде-

ления объема и площади поверхности микро- и мезопор использовался анализатор поверхности Beckman coulter SA 3100 (Coulter Corporation, Miami, Florida, USA). Для анализа образцы помещались в кварцевую кювету и устанавливались в порт подготовки пробы, где нагревались до 120 °С при непрерывной подаче аргона. После сушки образец устанавливался в аналитический порт, где производилась съемка изотермы адсорбции азота. Изотерма адсорбции азота обрабатывалась с использованием модели Ленгмюра, Брунауэра – Эммета – Тейлора, *t*-графика для определения площади поверхности микро- и мезопор, а также определения объема пор. Модель Баррета – Джойнера – Халенды использовалась для построения распределения мезопор по размерам.

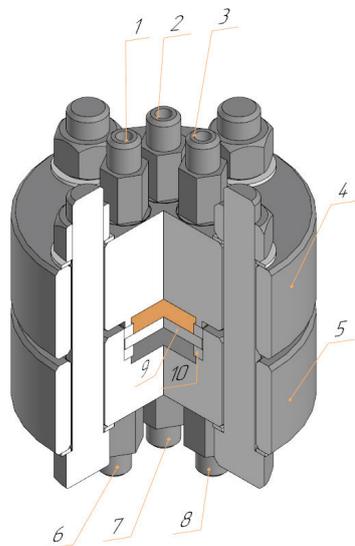
Определение содержания металлов методом рентгенофлуоресцентного анализа

Для определения содержания в полученных образцах Ni и Fe был использован флуоресцентный анализатор «Спектроскан Макс», снабженный LiF(200) кристаллом, при напряжении на трубке анода 40 кВ и мощности 160 Вт. Для точного определения содержания Ni и Fe были использованы предварительно построенные калибровочные зависимости.

Эксперименты по определению проницаемости мембран

Подготовленные образцы мембраны были протестированы с использованием модуля, представленного на рис. 1, состоящего из двух фланцев, изготовленных из нержавеющей стали, снабженных входными и выходными отверстиями для подачи и отвода газовой смеси и продувочного газа, а также для установки

a



b



Рис. 1. а – Схематическая диаграмма мембранного модуля: 1 – подача газовой смеси; 2 – вход для установки термометра исходной газовой смеси; 3 – выход газа; 4, 5 – фланцы мембранного модуля; 6 – вход продувочного газа; 7 – вход для установки термометра продувочного газа; 8 – выход продувочного газа; 9 – мембрана; 10 – прокладка; б – фотография мембранного модуля.

термопары, мембраны, прокладок для герметизации системы.

Для определения проницаемости и селективности полученных мембран по водороду был использован мембранный модуль, изготовленный из нержавеющей стали 316 L. Мембранный модуль (рис. 1) состоит из двух пластин с обжатой посередине прокладкой мембраной. Для достижения требуемой температуры мембранный модуль устанавливался в печь (рис. 2), для определения селективности и проницаемости мембраны по водороду проводился хроматографический анализ исходной газовой смеси, смеси после прохождения через мембрану и продувочного газа. Каждый эксперимент повторялся не менее трех раз. Для контроля подачи газовой смеси использовался контроллер массового потока газов Brooks 5850. До проведения экспериментов мембрана проверялась на наличие возможных утечек продуванием гелия при разнице давлений на сторонах мембраны 100 кПа при комнатной температуре. Перед проведением эксперимента установленная мембрана медленно нагревалась до рабочей температуры в токе гелия и выдерживалась в течение 6 ч. Также система характеризовалась наличием регулятора дифференциального давления для поддержания постоянной разницы давления по сторонам мембраны.

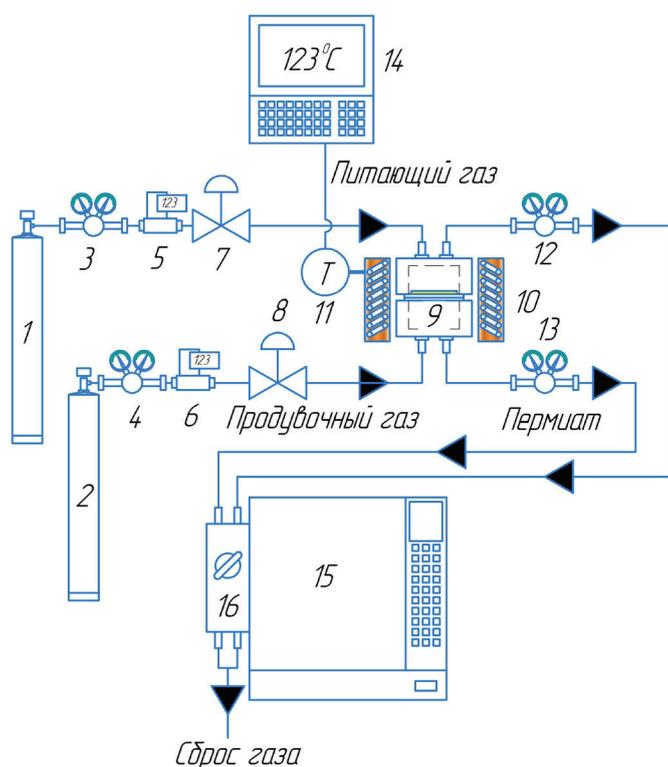


Рис. 2. Схематическая диаграмма установки для тестирования проницаемости и селективности полученных мембран: 1 – баллон с газовой смесью; 2 – газовый баллон с аргоном; 3, 4, 12, 13 – регулятор давления; 5, 6 – контроллер массового расхода газов; 7, 8 – газовый клапан; 9 – мембранный модуль; 10 – нагреватель; 11 – термопара; 14 – контроллер температуры; 15 – газовый хроматограф; 16 – кран-переключатель.

Результаты и обсуждение

Исходный γ -оксид алюминия, использованный для получения подложки мембраны, характеризовался присутствием мезопор (рис. 3а), с максимумом в области 3 нм и широким пиком в области 12–40 нм. Образец цеолита H-ZSM-5 (рис. 3а), используемый для создания первичного слоя цеолита, характеризовался наличием малого количества мезопор в области менее 3 нм, что также характерно для образцов мембраны H-ZSM-5-1 с напрессованным слоем цеолита H-ZSM-5 и с вторично выращенным слоем цеолита H-ZSM-5-2.

Кривая температуропрограммируемой десорбции аммиака (рис. 3б) для исходного образца оксида алюминия показала наличие широкого десорбционного пика в диапазоне 200–600 °С, который может быть отнесен к смеси слабых и сильных брэнстедовских кислотных центров, способных ускорять транспорт водорода по поверхности мембраны. Исходный образец цеолита H-ZSM-5 (рис. 3б) характеризуется наличием широкого сдвоенного пика с максимумами в 300 °С и 420 °С, что соответствует брэнстедовским центрам средней силы и сильным кислотным центрам. Десорбция аммиака с поверхности образца с совместно спрессованными слоями оксида алюминия и цеолита – H-ZSM-5-1 – показывает наличие одного широкого пика низкой интенсивности в области 200–500 °С. Для образца, полученного повторным ростом цеолита H-ZSM-5-2, наблюдается увеличение интенсивности этого пика, что свидетельствует о росте количества кислотных центров на поверхности цеолита.

Поверхность микропор (табл. 1) была рассчитана по изотермам адсорбции азота с использованием модели t -графика. Образец исходного оксида алюминия характеризуется практически полным отсутствием микропор, в то время как для исходного образца цеолита площадь поверхности микропор составляет 220 м²/г. Образец

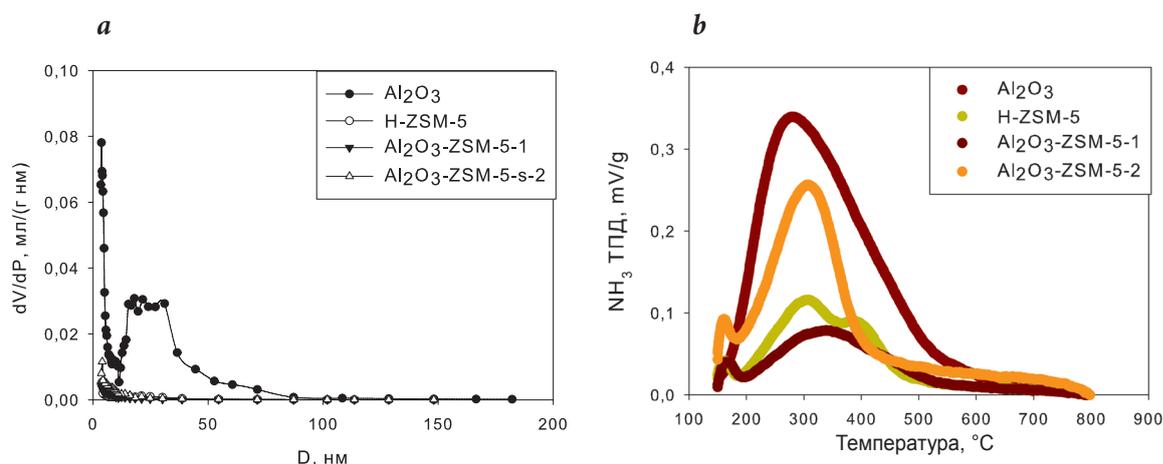


Рис. 3. а – Распределение пор по размерам для исходных веществ и образцов в ходе подготовки мембраны; б – кривые десорбции аммиака с поверхности исходных веществ и образцов в ходе подготовки мембраны.

спрессованных слоев оксида алюминия и цеолита Al_2O_3 -ZSM-5-1 характеризовался площадью поверхности микропор $17\text{ м}^2/\text{г}$, рост вторичного слоя цеолита на поверхности образца Al_2O_3 -ZSM-5-2 привел к увеличению площади поверхности микропор до $42\text{ м}^2/\text{г}$.

Количество кислотных центров (табл. 1) для исходного образца оксида алюминия составило $0.92\text{ ммоль}(\text{NH}_3)/\text{г}$, при этом для исходного образца H-ZSM-5 общая кислотность поверхности составляет $0.24\text{ ммоль}(\text{NH}_3)/\text{г}$. Для образцов совместно спрессованного слоя оксида алюминия и цеолита Al_2O_3 -ZSM-5-1 кислотность возросла до $0.37\text{ ммоль}(\text{NH}_3)/\text{г}$, в то время как для образца с вторичным ростом оксида цеолита Al_2O_3 -ZSM-5-2 общая кислотность поднялась до $0.75\text{ ммоль}(\text{NH}_3)/\text{г}$.

Внесение 1 мас.% Fe на поверхность мембраны (рис. 4а) приводит к уменьшению объема мезопор в области 3–20 нм, дальнейшее увеличе-

ние содержания Fe до 2 мас.% приводит к уменьшению объема пор, особенно в области 4–7 нм, а дальнейшее увеличение содержания железа до 3 мас.% приводит к практически полной закупорке пор. Увеличение содержания модифицирующего металла – Fe – от 1 до 3 мас.% (рис. 4б) также способствует уменьшению десорбционного пика аммиака, что, в свою очередь, указывает на уменьшение кислотности поверхности Fe-модифицированных образцов.

Введение на поверхность мембраны 1 мас.% Fe привело к уменьшению площади поверхности мембраны с $42\text{ м}^2/\text{г}$ до $34\text{ м}^2/\text{г}$ (табл. 2), дальнейшее увеличение содержания железа до 2 и 3 мас.% привело к уменьшению площади поверхности мембраны до $21\text{ м}^2/\text{г}$ и $15\text{ м}^2/\text{г}$ соответственно. Кислотность поверхности Fe-модифицированных мембран также уменьшается с $0.54\text{ ммоль}(\text{NH}_3)/\text{г}$ до $0.36\text{ ммоль}(\text{NH}_3)/\text{г}$ при увеличении концентрации Fe с 1 мас.% до 3 мас.%.

Модификация поверхности мембраны никелем (рис. 5а) привела к существенному уменьшению объема мезопор в диапазоне 4–10 нм. Также происходит существенное снижение поверхностной кислотности (рис. 5б), что выражается в существенном уменьшении интенсивности десорбционных пиков. Уменьшение объема пор и кислотности поверхности связано с адсорбцией ионов никеля на поверхности цеолитов.

Таблица 1. Характеристики поверхности исходных веществ и образцов в ходе подготовки мембраны

Образец	Площадь микропор, $\text{м}^2/\text{г}$	t-График: площадь поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$	Концентрация кислотных центров, $\text{ммоль}(\text{NH}_3)/\text{г}$
Al_2O_3	0	116	0.92
H-ZSM-5	220	79	0.24
Al_2O_3 -ZSM-5-1	17	25	0.37
Al_2O_3 -ZSM-5-2	42	32	0.75

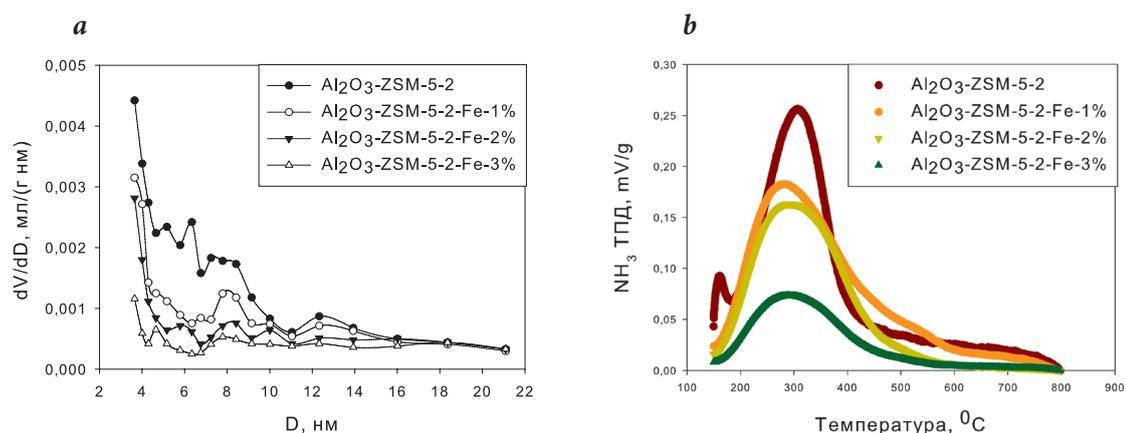


Рис. 4. а – Распределение пор по размерам и б – кривые температуропрограммируемой десорбции аммиака для Fe-модифицированных мембран.

Таблица 2. Свойства поверхности Fe-модифицированных образцов

Образец	Площадь поверхности микропор, м ² /г	t-График: площадь поверхности, м ² /г	Концентрация кислотных центров, ммоль(NH ₃)/г	Концентрация металла, мас.%
Al_2O_3 -ZSM-5-2-Fe-1%	34	27	0.54	0.93
Al_2O_3 -ZSM-5-2-Fe-2%	21	20	0.41	1.95
Al_2O_3 -ZSM-5-2-Fe-3%	15	14	0.36	2.94

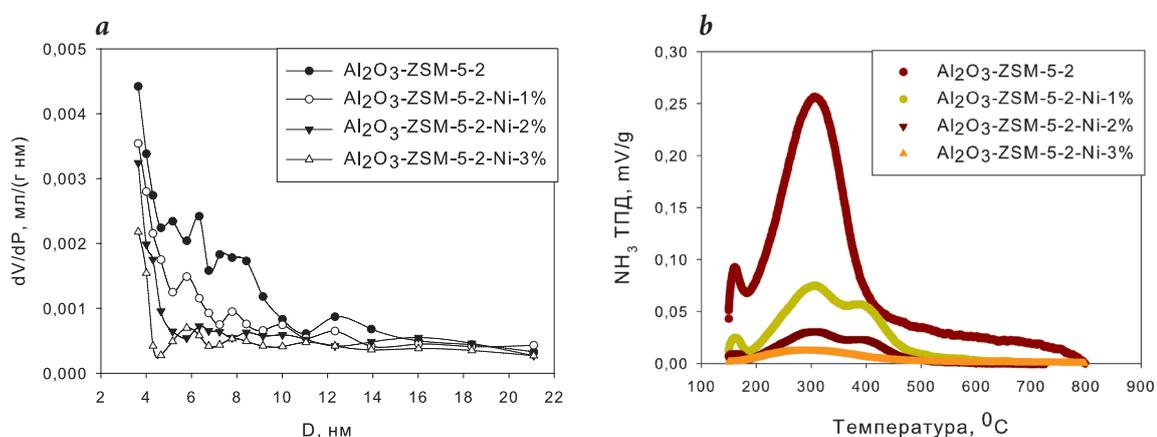


Рис. 5. а – Распределение пор по размерам и б – кривые температуропрограммируемой десорбции аммиака для Ni-модифицированных мембран.

Введение 1 мас.% Ni на поверхность немодифицированной мембраны способствовало уменьшению площади поверхности мембраны с 42 м²/г до 38 м²/г (табл. 3), а дальнейшее увеличение содержания никеля до 2 и 3 мас.% привело к уменьшению площади поверхности мембраны до 34 м²/г и 26 м²/г соответственно. Полученные значения площади микропор для Ni-модифицированной мембраны меньше по сравнению со значениями площадей микропор для Fe-модифицированной мембраны, что является следствием лучшей координации Fe в порах цеоли-

та. Кислотность поверхности Ni-модифицированных образцов также уменьшается с 0.24 ммоль(NH₃)/г до 0.07 ммоль(NH₃)/г при увеличении концентрации Fe с 1 мас.% до 3 мас.%, что говорит о практически полном заполнении кислотных центров ионами Ni при внесении не менее 3 мас.%.

Последовательное нанесение Fe и Ni на поверхность мембраны при

Таблица 3. Свойства поверхности Ni-модифицированных образцов

Образец	Площадь поверхности микропор, м ² /г	t-График: площадь поверхности, м ² /г	Концентрация кислотных центров, ммоль(NH ₃)/г	Концентрация металла, мас.%
Al ₂ O ₃ -ZSM-5-2-Ni-1%	38	28	0.24	1.15
Al ₂ O ₃ -ZSM-5-2-Ni-2%	34	25	0.11	2.03
Al ₂ O ₃ -ZSM-5-2-Ni-3%	26	18	0.07	3.07

получении биметаллических образцов (табл. 4) приводит к существенному уменьшению площади поверхности микропор, сравнимому с результатами, полученными для монометаллических образцов при сходном содержании металлов.

Количество брэнстедовских кислотных центров (табл. 4) также коррелирует с количеством нанесенных на мембрану металлов, уменьшаясь с увеличением общего содержания металлов. Количество адсорбированного водорода также увеличивается при увеличении содержания никеля.

Сравнение проницаемости полученных мембран по водороду и их селективность разделения была исследована при температуре 400 °С, расходе продувочного газа (Ar) 30 мл/мин при стандартных условиях и используемой газовой смеси состава: 10 об.% H₂, 9 об.% CO₂, 1 об.% CO и 80 об.% N₂ (рис. 6).

Монометаллические образцы мембран характеризуются более высокой проницаемостью по водороду, которая достигает 0.24 мл/(см²·мин) для образца, содержащего 1 мас.%, при этом селективность по водороду для монометаллических образцов не превышает 50%. Образцы биметаллических мембран характеризуются значительно меньшей проницаемостью по водороду, которая составляет 0.07–0.1 мл/(см²·мин), при этом селективность по водороду достигает 98% для наиболее эффективного образца Al₂O₃-ZSM-5-2-Fe-3%-Ni-2%.

Таблица 4. Свойства поверхности биметаллических образцов

Образец	Площадь поверхности микропор, м ² /г	t-График: площадь поверхности, м ² /г	Концентрация кислотных центров, ммоль(NH ₃)/г	Концентрация H ₂ ^{ads} , ммоль(H ₂)/г	Концентрация металла, мас.%
Al ₂ O ₃ -ZSM-5-2-Fe-1%-Ni-1%	20	14	0.38	0.017	Fe – 0.94; Ni – 0.97
Al ₂ O ₃ -ZSM-5-2-Fe-1%-Ni-2%	17	12	0.24	0.032	Fe – 0.92; Ni – 2.03
Al ₂ O ₃ -ZSM-5-2-Fe-1%-Ni-3%	14	10	0.16	0.048	Fe – 0.98; Ni – 3.08
Al ₂ O ₃ -ZSM-5-2-Fe-2%-Ni-1%	18	14	0.21	0.018	Fe – 1.87; Ni – 1.12
Al ₂ O ₃ -ZSM-5-2-Fe-2%-Ni-2%	10	12	0.15	0.036	Fe – 1.92; Ni – 1.94
Al ₂ O ₃ -ZSM-5-2-Fe-2%-Ni-3%	8	11	0.11	0.061	Fe – 1.93; Ni – 2.75
Al ₂ O ₃ -ZSM-5-2-Fe-3%-Ni-1%	10	11	0.14	0.015	Fe – 1.03; Ni – 0.94
Al ₂ O ₃ -ZSM-5-2-Fe-3%-Ni-2%	6	8	0.10	0.092	Fe – 2.89; Ni – 1.91
Al ₂ O ₃ -ZSM-5-2-Fe-3%-Ni-3%	6	6	0.08	0.084	Fe – 3.01; Ni – 3.12

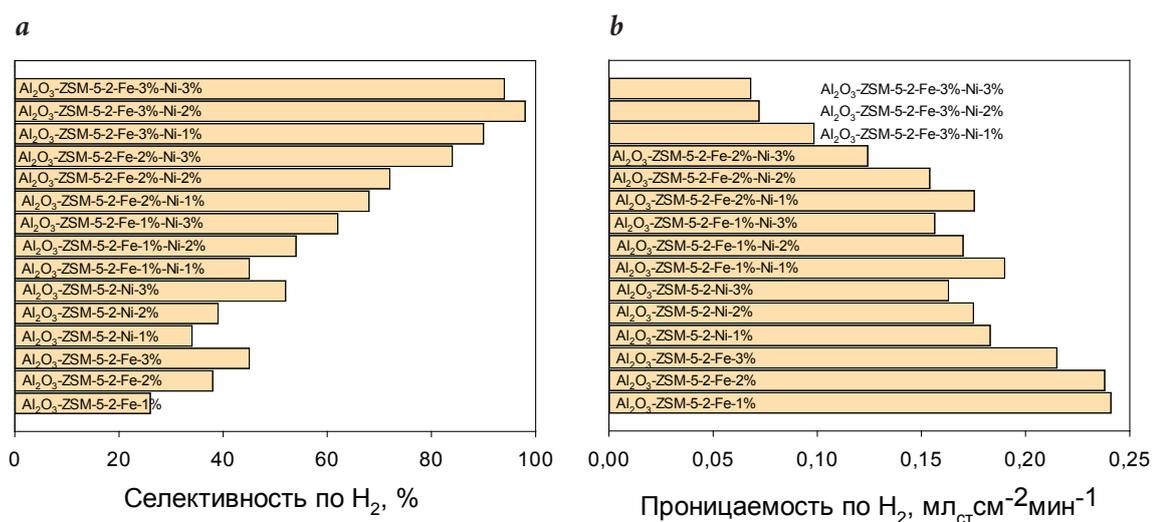


Рис. 6. а – Проницаемость исследованных мембран по водороду и б – селективность процесса разделения газовой смеси по водороду 10 об.% H₂, 9 об.% CO₂, 1 об.% CO и 80 об.% N₂, температура проведения процесса 400 °С, расход продувочного газа 30 мл/мин при стандартных условиях).

Таблица 5. Сравнение проницаемости наиболее селективной мембраны с данными, представленными в научно-технической литературе

Образец	t, °С	Состав газа	Продувочный газ	Проницаемость по H ₂ , мл·мин ⁻¹ ·см ⁻²	Ссылка
Ni-LW040	1000	50% H ₂ /He	Ar	0.018	[20]
Ni-BaCe _{0.95} Tb _{0.05} O _{3-δ}	850	50% H ₂ /N ₂	He	0.09	[19]
Y ₂ O ₃ -CuO-CeO ₂ /Ni	300	H ₂	—	0.017	[21]
Ni-Alloy 690	325	H ₂	—	0.00011	[22]
Ni-La _{0.5} Ce _{0.5} O _{2-δ}	900	H ₂	—	0.0015	[23]
Ti _{50.864} Ni _{44.961} Pd _{4.175}	400	50% H ₂ /N ₂	Ar	0.006	[24]
Nb ₅₁ W ₅ Ti ₂₃ Ni ₂₁	400	H ₂	—	0.054	[25]
Al ₂ O ₃ -ZSM-5-s-Fe-3wt.%-Ni-2wt.%	400	10% H ₂ , 9% CO ₂ , 1% CO, 80% N ₂	Ar	0.095	*

*Экспериментальные данные, полученные авторами статьи в ходе работы над проектом.

Повышение селективности биметаллических мембран по водороду по сравнению с монометаллическими может быть связано с более плотным заполнением поверхности мембраны металлами, а также повышением скорости переноса водорода.

Сравнение полученных результатов для наиболее селективного образца мембраны Al₂O₃-ZSM-5-2-Fe-3%-Ni-2% с данными, приведенными в литературе, представлено в табл. 5. Полученная проницаемость по водороду превышает показатели проницаемости на 10–15% по сравнению со сходными материалами Ni-BaCe_{0.95}Tb_{0.05}O_{3-δ} [19], кроме того, следует отметить более низкую рабочую температуру.

Заключение

Синтезированные моно- и биметаллические образцы Al₂O₃-ZSM-5-Fe, Al₂O₃-ZSM-5-Ni и Al₂O₃-ZSM-5-Fe-Ni с содержанием активных металлов 1–3 мас.% были исследованы методами низкотемпературной адсорбции азота, химической адсорбции аммиака и водорода, а также был проведен рентгенофлуоресцентный анализ для определения содержания металлов. Адсорбция азота на по-

верхности Fe- и Ni-содержащих мембран показала наличие микропор с площадью поверхности 15–34 м²/г и мезопор с площадью поверхности 14–27 м²/г. Увеличение содержания металлической фазы способствует уменьшению площади поверхности микро- и мезопор в образцах. Монометаллические образцы мембран показали более высокую проницаемость по водороду, которая достигает 0.24 мл/(см²·мин), при этом селек-

тивность по водороду не превышала 50%. Образцы биметаллических мембран характеризовались значительно меньшей проницаемостью по водороду, которая составляет 0.07–0.1 мл/(см²·мин), при этом селективность по водороду для наиболее эффективного образца Al₂O₃-ZSM-5-2-Fe-3%-Ni-2% составила 98%. Полученная проницаемость по водороду превышает на 10–15% показатели проницаемости сходных материалов, представленные в литературе, кроме того, следует отметить более низкую рабочую температуру, что существенно упрощает использование мембраны.

Литература

1. M. Ravi, J.W. Makepeace
Chem. Commun., 2022, **58**, 6076. DOI: 10.1039/D2CC01345B.
2. W.A. Aboutaleb, A. El Naggat, M.A. Sayed, A.I. Zahran, S. Ahmed, M. Mekewi, A. El-Zahhar
Mater. Chem. Phys., 2022, **276**, 125165.
DOI: 10.1016/J.MATCHEMPHYS.2021.125165.
3. B. Lee, H. Lee, D. Lim, B. Brigljević, W. Cho, H. Cho, C. Kim, H. Lim
Appl Energy, 2020, **279**, 115827.
DOI: 10.1016/J.APENERGY.2020.115827.
4. J.E. Nachod, J.H. Shapleigh
Pat. USA, US5969945A, 1948.
5. K.C. Wong, P.S. Goh, A.F. Ismail
Int. J. Hydrogen Energy, 2021, **46**, 19737.
DOI: 10.1016/J.IJHYDENE.2020.09.079.
6. Q. Zhou, S. Luo, M. Zhang, N. Liao
Int. J. Hydrogen Energy, 2022, **47**, 13054.
DOI: 10.1016/J.IJHYDENE.2022.02.044.
7. C. Xu, W. Wei, Y. He
Mater. Lett., 2022, 132680. DOI: 10.1016/J.MATLET.2022.132680.
8. G.T. Kokotailo, S.L. Lawton, D.H. Olson, W.M. Meier
Nature, 1978, **272**, 437. DOI: 10.1038/272437a0.
9. N. Mehio, S. Dai, D. Jiang
J. Phys. Chem. A, 2014, **118**, 1150. DOI: 10.1021/JP412588F.
10. J. Guo, X. Li, X. Cheng, H. Liu, S. Li, G. Chen
Int. J. Hydrogen Energy, 2018, **43**, 19121.
DOI: 10.1016/J.IJHYDENE.2018.08.143.
11. Y. Yao, D. Goodman
J. Mol. Catal. A Chem., 2014, **383**, 239.
DOI: 10.1016/J.MOLCATA.2013.12.013.
12. H. Kim, C. Song
J. Catal., 2021, **403**, 203. DOI: 10.1016/J.JCAT.2021.03.001.
13. J. Figueroa-Campos, J. Toledo-Antonio, L. Vázquez-Fuentes, C. Angeles-Chávez, E. López-Salinas, M. Mosqueira-Mondragon, M. Cortés-Jacome
Microporous Mesoporous Mater., 2022, **336**, 111868.
DOI: 10.1016/J.MICROMESO.2022.111868.
14. L. Öhman, B. Ganemi, E. Björnbom, K. Rahkamaa, R. Keiski, J. Paul
Mater. Chem. Phys., 2002, **73**, 263.
DOI: 10.1016/S0254-0584(01)00391-1.
15. A. Kostyniuk, D. Key, M. Mdleleni
J. Energy Inst., 2020, **93**, 552. DOI: 10.1016/J.JOEL.2019.06.009.
16. L. Alfifil, J. Ran, C. Chen, X. Dong, J. Wang, Y. Han
Microporous Mesoporous Mater., 2022, **330**, 111566.
DOI: 10.1016/J.MICROMESO.2021.111566.
17. L. Luo, S. Wang, C. Fan, L. Yang, Z. Wu, Z. Qin, H. Zhu, W. Fan, J. Wang
Appl. Catal. A Gen., 2020, **602**, 117678.
DOI: 10.1016/j.apcata.2020.117678.
18. A. Masalska
Appl. Catal. A Gen., 2005, **294**, 260.
DOI: 10.1016/J.APCATA.2005.07.039.
19. X. Meng, J. Song, N. Yang, B. Meng, X. Tan, Z. Ma, K. Li
J. Memb. Sci., 2012, **401–402**, 300.
DOI: 10.1016/J.MEMSCI.2012.02.017.
20. H. Xie, L. Zhuang, Y. Wei, J. Xue, H. Wang
Ceramics International, 2017, **43**, 14608.
DOI: 10.1016/J.CERAMINT.2017.07.098.
21. B. Shon, T. Hong, M. Jung
Solid State Ionics, 2012, **225**, 695. DOI: 10.1016/J.SSI.2012.03.039.
22. L. Marchetti, F. Martin, F. Datcharry, J. Chêne
Corros. Sci., 2018, **144**, 1–12.
DOI: 10.1016/J.CORSCI.2018.05.027.
23. Z. Zhu, W. Sun, Z. Wang, J. Cao, Y. Dong, W. Liu
J. Power Sources, 2015, **281**, 417.
DOI: 10.1016/J.JPOWSOUR.2015.02.005.
24. A. Basile, F. Gallucci, A. Iulianelli, G. Tereschenko, M. Ermilova, N. Orekhova
J. Memb. Sci., 2008, **310**, 44. DOI: 10.1016/J.MEMSCI.2007.10.028.
25. K. Zhu, X. Li, Y. Zhang, X. Zhao, Z. Liu, J. Guo
J. Hydrogen Energy, 2022, **47**, 6734.
DOI: 10.1016/J.IJHYDENE.2021.12.021.

Images & Tables

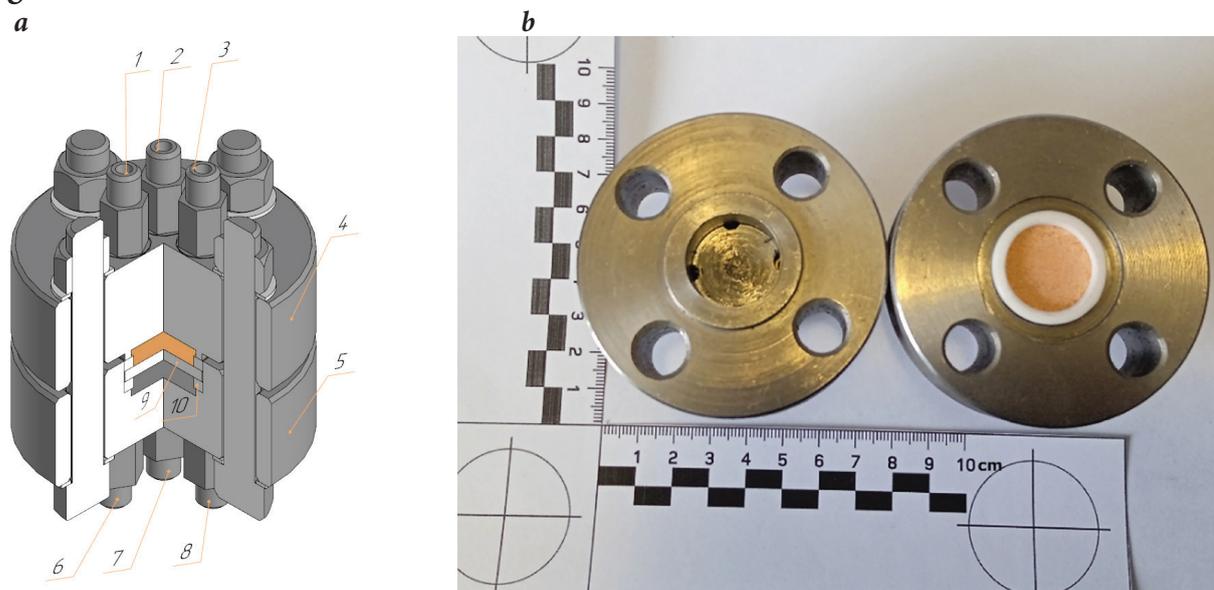


Fig. 1. a – Schematic diagram of the membrane module: 1 – gas mixture supply; 2 – input for installation of a thermocouple of the initial gas mixture; 3 – gas outlet; 4, 5 – membrane module flanges; 6 – purge gas inlet; 7 – inlet for purge gas thermocouple installation; 8 – purge gas outlet; 9 – membrane; 10 – gasket; b – photograph of the membrane module.

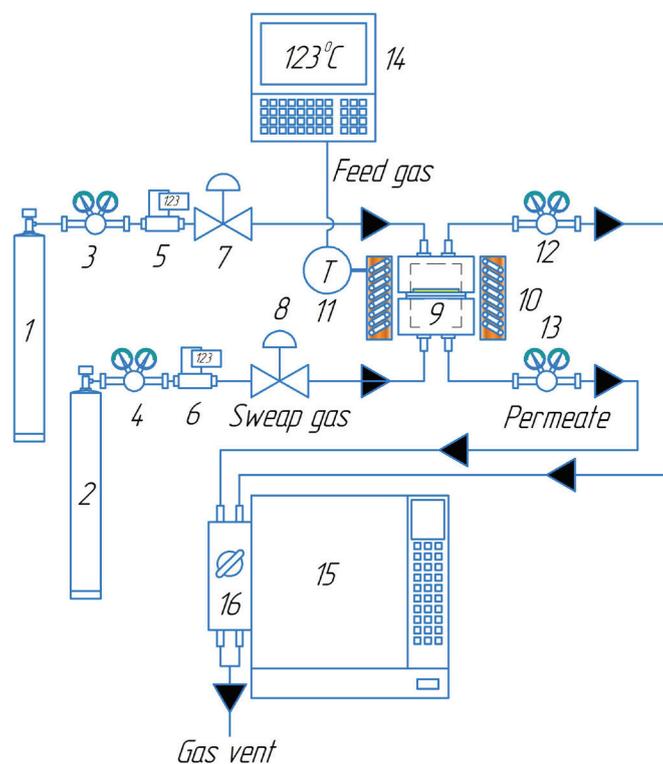


Fig. 2. Schematic diagram of the setup for testing the permeability and selectivity of the obtained membranes: 1 – a cylinder with a gas mixture; 2 – gas cylinder with argon; 3, 4, 12, 13 – pressure regulator; 5, 6 – gas mass flow controller; 7, 8 – gas valve; 9 – membrane module; 10 – heater; 11 – thermocouple; 14 – temperature controller; 15 – gas chromatograph; 16 – tap switch.

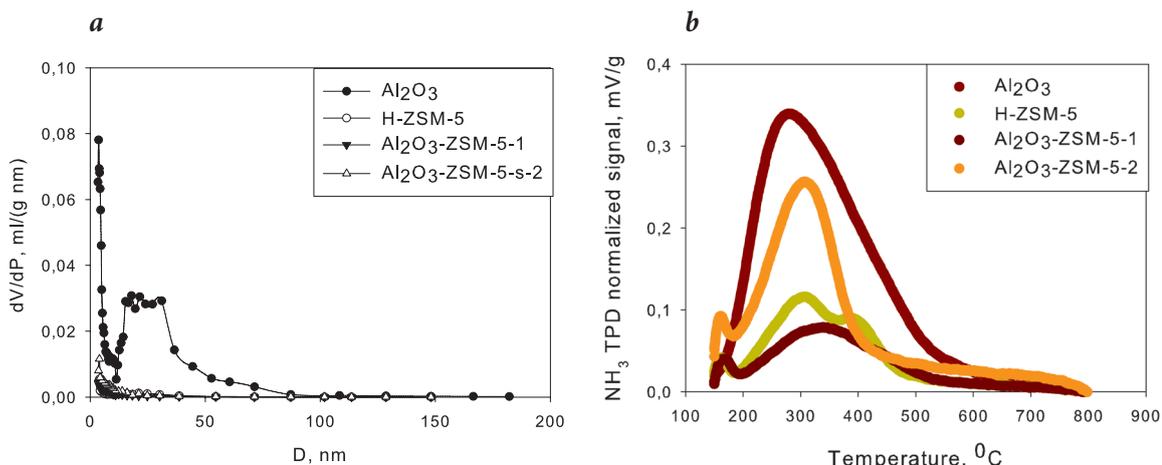


Fig. 3. a – Pore size distribution for starting materials and samples during membrane preparation; b – ammonia desorption curves from the surface of starting materials and samples during membrane preparation.

Table 1. Initial materials and samples surface characteristics during membrane preparation

Sample	Micropore area, m ² /g	t-Plot area, m ² /g	C(acid cites), mmol (NH ₃)/g
Al ₂ O ₃	0	116	0.92
H-ZSM-5	220	79	0.24
Al ₂ O ₃ -ZSM-5-1	17	25	0.37
Al ₂ O ₃ -ZSM-5-2	42	32	0.75

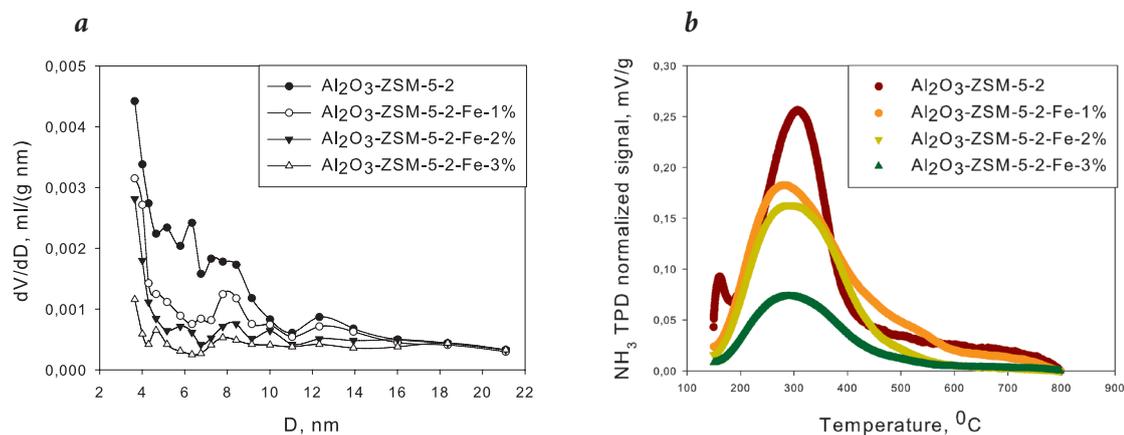


Fig. 4. a – Pore size distribution, and b – temperature-programmed ammonia desorption curves for Fe-modified membranes.

Table 2. Surface properties of Fe-modified samples

Sample	Micropore area, m ² /g	t-Plot area, m ² /g	C(acid cites), mmol (NH ₃)/g	C(Me), w.%
Al ₂ O ₃ -ZSM-5-2-Fe-1%	34	27	0.54	0.93
Al ₂ O ₃ -ZSM-5-2-Fe-2%	21	20	0.41	1.95
Al ₂ O ₃ -ZSM-5-2-Fe-3%	15	14	0.36	2.94

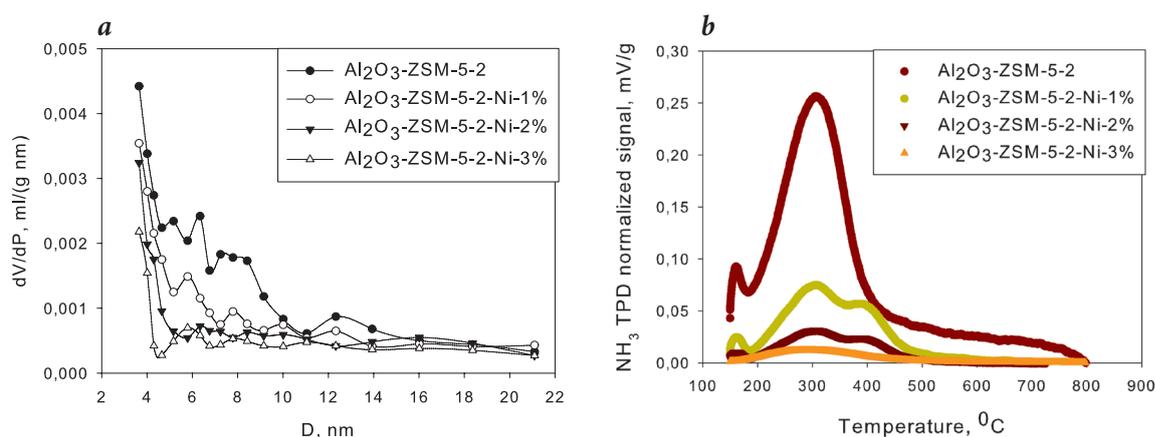


Fig. 5. a – Pore size distribution, and b – temperature-programmed ammonia desorption curves for Ni-modified membranes.

Table 3. Surface properties of Ni-modified samples

Sample	Micropore area, m ² /g	t-Plot area, m ² /g	C(acid sites), mmol (NH ₃)/g	C(Me), w.%
Al ₂ O ₃ -ZSM-5-2-Ni-1%	38	28	0.24	1.15
Al ₂ O ₃ -ZSM-5-2-Ni-2%	34	25	0.11	2.03
Al ₂ O ₃ -ZSM-5-2-Ni-3%	26	18	0.07	3.07

Table 4. Surface properties of bimetallic samples

Sample	Micropore area, m ² /g	t-Plot area, m ² /g	C(acid sites), mmol (NH ₃)/g	C(H ₂ ^{ads}), mmol(H ₂)/g	C(Me), w.%
Al ₂ O ₃ -ZSM-5-2-Fe-1%-Ni-1%	20	14	0.38	0.017	Fe – 0.94; Ni – 0.97
Al ₂ O ₃ -ZSM-5-2-Fe-1%-Ni-2%	17	12	0.24	0.032	Fe – 0.92; Ni – 2.03
Al ₂ O ₃ -ZSM-5-2-Fe-1%-Ni-3%	14	10	0.16	0.048	Fe – 0.98; Ni – 3.08
Al ₂ O ₃ -ZSM-5-2-Fe-2%-Ni-1%	18	14	0.21	0.018	Fe – 1.87; Ni – 1.12
Al ₂ O ₃ -ZSM-5-2-Fe-2%-Ni-2%	10	12	0.15	0.036	Fe – 1.92; Ni – 1.94
Al ₂ O ₃ -ZSM-5-2-Fe-2%-Ni-3%	8	11	0.11	0.061	Fe – 1.93; Ni – 2.75
Al ₂ O ₃ -ZSM-5-2-Fe-3%-Ni-1%	10	11	0.14	0.015	Fe – 1.03; Ni – 0.94
Al ₂ O ₃ -ZSM-5-2-Fe-3%-Ni-2%	6	8	0.10	0.092	Fe – 2.89; Ni – 1.91
Al ₂ O ₃ -ZSM-5-2-Fe-3%-Ni-3%	6	6	0.08	0.084	Fe – 3.01; Ni – 3.12

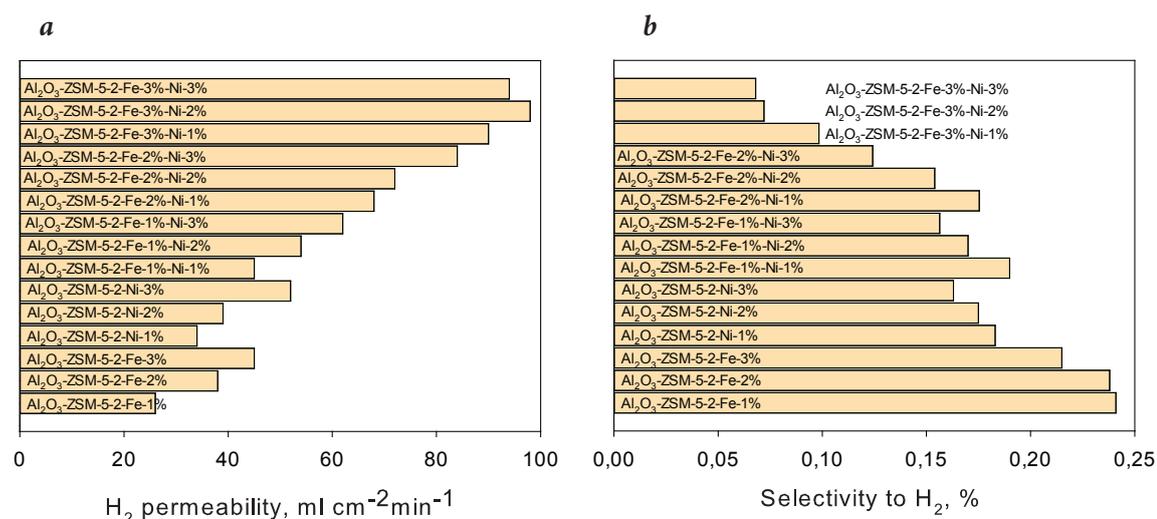


Fig. 6. a – Permeability of the studied membranes for hydrogen, and b – selectivity of the process of separating the gas semi-hydrogen 10 vol.% H₂, 9 vol.% CO₂, 1 vol.% CO and 80 vol.% N₂, process temperature 400 °C, purge gas flow rate 30 ml/min under standard conditions).

Table 5. Comparison of the hydrogen permeability of the most selective membrane with the data presented in the scientific and technical literature

Sample	t, °C	Gas	Sweep gas	Permeation H ₂ , ml·min ⁻¹ ·cm ²	Ref.
Ni-LW040	1000	50% H ₂ /He	Ar	0.018	[20]
Ni-BaCe _{0.95} Tb _{0.05} O _{3-δ}	850	50% H ₂ /N ₂	He	0.09	[19]
Y ₂ O ₃ -CuO-CeO ₂ /Ni	300	H ₂	—	0.017	[21]
Ni-Alloy 690	325	H ₂	—	0.00011	[22]
Ni-La _{0.5} Ce _{0.5} O _{2-δ}	900	H ₂	—	0.0015	[23]
Ti _{50.864} Ni _{44.961} Pd _{4.175}	400	50% H ₂ /N ₂	Ar	0.006	[24]
Nb ₅₁ W ₅ Ti ₂₃ Ni ₂₁	400	H ₂	—	0.054	[25]
Al ₂ O ₃ -ZSM-5-s-Fe-3wt.%-Ni-2wt.%	400	10% H ₂ , 9% CO ₂ , 1% CO, 80% N ₂	Ar	0.095	*

*Experimental data obtained by the authors during the work on the project.

References

1. **M. Ravi, J.W. Makepeace**
Chem. Commun., 2022, **58**, 6076. DOI: 10.1039/D2CC01345B.
2. **W.A. Aboutaleb, A. El Naggari, M.A. Sayed, A.I. Zahran, S. Ahmed, M. Mekewi, A. El-Zahhar**
Mater. Chem. Phys., 2022, **276**, 125165.
DOI: 10.1016/J.MATCHEMPHYS.2021.125165.
3. **B. Lee, H. Lee, D. Lim, B. Brigljević, W. Cho, H. Cho, C. Kim, H. Lim**
Appl Energy, 2020, **279**, 115827.
DOI: 10.1016/J.APENERGY.2020.115827.
4. **J.E. Nachod, J.H. Shapleigh**
Pat. USA, US59699445A, 1948.
5. **K.C. Wong, P.S. Goh, A.F. Ismail**
Int. J. Hydrogen Energy, 2021, **46**, 19737.
DOI: 10.1016/J.IJHYDENE.2020.09.079.
6. **Q. Zhou, S. Luo, M. Zhang, N. Liao**
Int. J. Hydrogen Energy, 2022, **47**, 13054.
DOI: 10.1016/J.IJHYDENE.2022.02.044.
7. **C. Xu, W. Wei, Y. He**
Mater. Lett., 2022, 132680. DOI: 10.1016/J.MATLET.2022.132680.
8. **G.T. Kokotailo, S.L. Lawton, D.H. Olson, W.M. Meier**
Nature, 1978, **272**, 437. DOI: 10.1038/272437a0.
9. **N. Mehio, S. Dai, D. Jiang**
J. Phys. Chem. A., 2014, **118**, 1150. DOI: 10.1021/JP412588F.
10. **J. Guo, X. Li, X. Cheng, H. Liu, S. Li, G. Chen**
Int. J. Hydrogen Energy, 2018, **43**, 19121.
DOI: 10.1016/J.IJHYDENE.2018.08.143.
11. **Y. Yao, D. Goodman**
J. Mol. Catal. A Chem., 2014, **383**, 239.
DOI: 10.1016/J.MOLCATA.2013.12.013.
12. **H. Kim, C. Song**
J. Catal., 2021, **403**, 203. DOI: 10.1016/J.JCAT.2021.03.001.
13. **J. Figueroa-Campos, J. Toledo-Antonio, L. Vázquez-Fuentes, C. Angeles-Chávez, E. López-Salinas, M. Mosqueira-Mondragon, M. Cortés-Jacome**
Microporous Mesoporous Mater., 2022, **336**, 111868.
DOI: 10.1016/J.MICROMESO.2022.111868.
14. **L. Öhman, B. Ganemi, E. Björnbom, K. Rahkamaa, R. Keiski, J. Paul**
Mater. Chem. Phys., 2002, **73**, 263.
DOI: 10.1016/S0254-0584(01)00391-1.
15. **A. Kostyniuk, D. Key, M. Mdleleni**
J. Energy Inst., 2020, **93**, 552. DOI: 10.1016/J.JOEL.2019.06.009.
16. **L. Alfifil, J. Ran, C. Chen, X. Dong, J. Wang, Y. Han**
Microporous Mesoporous Mater., 2022, **330**, 111566.
DOI: 10.1016/J.MICROMESO.2021.111566.
17. **L. Luo, S. Wang, C. Fan, L. Yang, Z. Wu, Z. Qin, H. Zhu, W. Fan, J. Wang**
Appl. Catal. A. Gen., 2020, **602**, 117678.
DOI: 10.1016/j.apcata.2020.117678.
18. **A. Masalska**
Appl. Catal. A Gen., 2005, **294**, 260.
DOI: 10.1016/J.APCATA.2005.07.039.
19. **X. Meng, J. Song, N. Yang, B. Meng, X. Tan, Z. Ma, K. Li**
J. Memb. Sci., 2012, **401–402**, 300.
DOI: 10.1016/J.MEMSCI.2012.02.017.
20. **H. Xie, L. Zhuang, Y. Wei, J. Xue, H. Wang**
Ceramics International, 2017, **43**, 14608.
DOI: 10.1016/J.CERAMINT.2017.07.098.
21. **B. Shon, T. Hong, M. Jung**
Solid State Ionics, 2012, **225**, 695. DOI: 10.1016/J.SSI.2012.03.039.
22. **L. Marchetti, F. Martin, F. Datcharry, J. Chêne**
Corros. Sci., 2018, **144**, 1–12.
DOI: 10.1016/J.CORSCI.2018.05.027.
23. **Z. Zhu, W. Sun, Z. Wang, J. Cao, Y. Dong, W. Liu**
J. Power Sources, 2015, **281**, 417.
DOI: 10.1016/J.JPOWSOUR.2015.02.005.
24. **A. Basile, F. Gallucci, A. Iulianelli, G. Tereschenko, M. Ermilova, N. Orekhova**
J. Memb. Sci., 2008, **310**, 44. DOI: 10.1016/J.MEMSCI.2007.10.028.
25. **K. Zhu, X. Li, Y. Zhang, X. Zhao, Z. Liu, J. Guo**
J. Hydrogen Energy, 2022, **47**, 6734.
DOI: 10.1016/J.IJHYDENE.2021.12.021.

Молекулярно-генетический анализ случаев потери слуха у эвенков и эвенов Якутии*

В.Г. Пшенникова, Ф.М. Терютин, Н.А. Барашков

В статье представлены результаты молекулярно-генетического исследования нарушений слуха у эвенков и эвенов ($n=24$), проживающих на территории Якутии. Выявлено, что в 45.5% случаев генетическая этиология нарушений слуха у эвенков и эвенов связана с распространенностью трех форм глухоты – DFNB103, DFNB1A и MTRNR1 – вызванных каузативными вариантами генов *CLIC5*, *GJB2* и *MT-RNR1* соответственно. Генетико-эпидемиологический анализ показал, что территориальная распространенность DFNB103, DFNB1A и MTRNR1 в Якутии составила 1 на 82 973, с локальным накоплением в Эвено-Бытантайском национальном районе (1 на 264). Клинико-генеалогический анализ случаев тугоухости и глухоты в данном национальном районе свидетельствует о семейном характере накопления выявленных форм потери слуха, что, вероятно, обусловлено эндогамностью брачной структуры этой популяции в Восточной Сибири.

Ключевые слова: потеря слуха, DFNB103, DFNB1A, MTRNR1, ген *CLIC5*, ген *MT-RNR1*, ген *GJB2*, эвенки, эвены, Восточная Сибирь.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №20-015-00328).

Введение

Потеря слуха является наиболее частым заболеванием, а врожденное нарушение слуха встречается у 1 из 1 000 новорожденных, и примерно половина случаев из них имеет наследственную этиологию [1]. Генетически обусловленная потеря слуха (глухота/тугоухость) подразделяется на синдромальные и несиндромальные формы. Из них наиболее часто (около 70%) встречаются несиндромальные формы, в которых потеря слуха является единственной патологией. При синдромальных формах (700 синдромов) потеря слуха сопровождается нарушениями других органов и систем, чаще затрагивающих зрение, почки и/или кожу и реже костно-мышечную и нервную системы [2]. При несиндромальных формах глухоты превалирует аутосомно-рецессивный (75–80%) над аутосомно-доминантными (20%), X-сцепленными (2%) и митохондриальными (менее 1%) типами наследования. Несиндромальная глухота генетически чрезвычайно гетерогенна и в настоящее время в базе данных Hereditary Hearing loss Homepage зарегистрировано около 160 локусов, в которых идентифицировано 124 гена (<http://hereditaryhearingloss.org>, по состоянию на 24.05.2023).

Чрезвычайная генетическая гетерогенность нарушений слуха значительно затрудняет молекулярно-генетическую диагностику данной патологии. Тем не менее,

в последние годы наблюдается рост исследований с применением методов секвенирования нового поколения (NGS, next generation sequencing), позволяющих в некоторых случаях расширить диагностические возможности до 100% выявления всех случаев наследственно обусловленных причин потери слуха [3]. Однако доля выявленных с помощью NGS-исследований наследственных причин потери слуха в мире (с учетом вклада патогенных вариантов гена *GJB2*) варьирует от 24% до 87.8% [4–13].

Вариабельность доли выявления наследственно обусловленных причин потери слуха, вероятно, связана не только с техническими возможностями современных методов исследования, клиническими особенностями исследованных фенотипов, но и с различной генетической структурой исследованных популяций. Так, в ряде регионов мира повышенный вклад каузативных вариантов в этиологию нарушений слуха, вероятно, объясняется различными генетическими



ПШЕННИКОВА
Вера Геннадиевна
Якутский научный центр
комплексных медицинских
проблем



ТЕРЮТИН
Федор Михайлович
Якутский научный центр
комплексных медицинских
проблем



БАРАШКОВ
Николай Алексеевич
Якутский научный центр
комплексных медицинских
проблем

эффектами, связанными с эволюционными, демографическими и социальными факторами (дрейф генов, эффект основателя, «горячая точка», селективное преимущество, кровнородственные и ассортативные браки) [14–19].

В России высокий вклад аллельной формы глухоты 1A типа (OMIM #220290), обусловленной патогенным вариантом с.-23+1G>A, нарушающим сайт сплайсинга гена *GJB2*, ранее был обнаружен в Восточной Сибири среди популяции якутов [20]. В настоящее время это наиболее крупный очаг накопления данной аллельной формы заболевания в мире, сформировавшийся более 800 лет назад в результате эффекта основателя [20].

В связи с этим целью настоящей работы был поиск молекулярно-генетических причин потери слуха в ранее не изученных популяциях Восточной Сибири – эвенков и эвенов.

Материалы и методы исследования

Выборка исследования

Выборку исследования составили 24 индивида (из них 22 неродственных) с глухотой или тугоухостью, эвенков ($n=13$) и эвенов ($n=11$) по национальности, проживающих в Якутии. Из них лица мужского пола составили 58% ($n=14$), женского – 42% ($n=10$). Возраст выборки в среднем составил 40.41 ± 20.34 года. Пациенты были из шести районов республики: Эвено-Бытантайский национальный – 18 чел., Усть-Майский – 2 чел., Аллаиховский – 1 чел., Булунский – 1 чел., Среднеколымский – 1 чел. и Жиганский – 1 чел.

Клинико-аудиологический анализ

Нарушение слуха было установлено с помощью пороговой тональной аудиометрии с использованием аудиометра MAICO ST 20 (Германия) по воздушному проведению на частоте 0.25, 0.5, 1.0, 2.0, 4.0, 8.0 кГц и по костному проведению на частоте 0.25, 0.5, 1.0, 4.0 кГц с шагом

5.0 дБ. Степень потери слуха оценивали по среднему порогу слышимости в РДЧ_{0.5; 1.0; 2.0; 4.0 кГц} по классификации, принятой ВОЗ: I степень – 26.0–40.0 дБ, II степень – 41.0–55.0, III степень – 56.0–70.0, IV степень – 71.0–90.0, глухота – >91.0 дБ. У 24 индивидов степень потери слуха варьировала от легкой степени тугоухости до глухоты. По дебюту потери слуха у большинства индивидов ($n=12$) были зафиксированы признаки постлингвальной потери слуха, ставшей заметной в возрасте от 3 до 60 лет, у 5 пациентов потеря слуха была врожденной, остальные индивиды затруднились в ответе или данные отсутствовали.

Клинико-генеалогический анализ

Клинико-генеалогический анализ был выполнен у 10 пораженных индивидов с выявленными формами потери слуха и членов их семей, проживающих в Эвено-Бытантайском районе Якутии (с. Батагай-Алыта). Для проведения клинико-генеалогического анализа сбор анамнестических данных был проведен по разработанной нами индивидуальной карте, которая включала сведения об: основном ЛОР-диагнозе; вероятной причине потери слуха; возрасте на момент начала потери слуха; наличии или отсутствии наследственной отягощенности и сопутствующих заболеваний. После сбора необходимой информации о пробанде (участник исследования с наличием потери слуха), данных о сибсах (потомки одних родителей) и родителях пробанда, сведений о родственниках со стороны матери и со стороны отца была составлена родословная.

Молекулярно-генетический анализ

Выделение геномной ДНК из венозной крови производилось стандартным методом с помощью фенольно-хлороформной экстракции с последующим ферментативным расщеплением протеиназой К. Последовательности олигонуклеотидных праймеров, анализируемые фрагменты и методы детекции аллельных вариантов в исследуемых генах (*CLIC5*, *MT-RNR1* и *GJB2*) представлены в *таблице 1*.

Анализ продуктов ПЦР проводили электрофорезом (использовали горизонтальные электрофорезные камеры 15×15 см²) в 4%-м агарозном геле. Визуализацию гелей после электрофореза проводили с помощью системы гель-видеодокументации Molecular Imager Gel Doc XR (Bio-Rad, США). Амплифицированные фрагменты очищали от компонентов ПЦР на магнитных частицах AMPure XP (Beckman Coulter, США) и проводили реакции секвенирования по Сэнгеру с использованием BigDye® Terminator v3.1 Cycle Sequencing Kit (Applied Biosystems, США). Невключившиеся флюоресцентные BigDye терминаторы удаляли при помощи гель-фильтрации через колонку с сорбентом Sephadex G-50 DNA grade (GE Healthcare, Германия). Определе-

Таблица 1. Последовательности олигонуклеотидных праймеров и методы детекции вариантов в исследуемых генах

Ген	Фрагмент	Последовательность олигонуклеотидных праймеров (5' – 3')	Размер фрагмента, пн	Эндонуклеаза рестрикции	Метод детекции	Литература
<i>GJB2</i>	Экзон 1	F-CCGGGAAGCTCTGAGGAC R-GCAACCGCTCTGGGTCTC	363	<i>AsuHPI</i>	ПЦР–ПДРФ; секвенирование по Сэнгеру	[21]
	Экзон 2	F-TCGGCCCCAGTGGTACAG R-CTGGGCAATGCGTTAACTGG	733	–		[22, 23]
<i>CLIC5</i>	Экзон 6	F-CGCAACTATGATATCCCGGCTGAGATGACA R-TGCTGGTATCATGGGAATCCA	293	<i>Bsc41</i>	ПЦР–ПДРФ; секвенирование по Сэнгеру	[24]
<i>MT-RNR1</i>	MTRNR1 (12S rRNA)	F-GCTCAGCCTATATACCGCCATCTTCAGCAA R-TTCCAGTACACTTACCATGTTACGACTGG3	339	<i>HaeIII</i>	ПЦР–ПДРФ; секвенирование по Сэнгеру	[25]

ние нуклеотидной последовательности фрагментов проводили на автоматическом генном анализаторе ABI Prism 3130XL (Applied Biosystems, США) в ЦКП «Геномика» СО РАН (Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН, Новосибирск). Для анализа секвенограмм использовали программы Sequence Analysis Version 5.4 и Chromas v.2.0. Вариации последовательностей ДНК идентифицировали путем сравнения с эталонными последовательностями генов: *GJB2*: chr13(GRCh38.p13), NC_000013.11, NG_008358.1, NM_004004.6, NP_003995.2 (NCBI, Gene ID: 2706); *CLIC5*: chr 6(GRCh38.p14), NC_000006.12, NG_031965.2, NM_001114086.2, NP_001107558.1 (NCBI, Gene ID: 53405); *MT-RNR1* (12S rRNA): chrMT:1555 (GRCh38.p14), NC_012920.1:m.1555A>G (NCBI, Gene ID: 4549).

Этический контроль

Обследования, предусмотренные рамками данной работы, проводились после информированного письменного согласия участников. Работа одобрена локальным комитетом по биомедицинской этике при ЯНЦ КМП в 2019 г. (г. Якутск, протокол №7 от 27 августа 2019 г.).

Результаты и обсуждение

В настоящей работе впервые проведен поиск молекулярно-генетических причин потери слуха у эвенков и эвенов Якутии ($n=24$). С помощью стратегии последовательного молекулярно-генетического поиска, включающего ПЦР–ПДРФ-анализ и прямое секвенирование по Сэнгеру, у 12 из 24 пациентов были обнаружены патогенные/вероятно патогенные варианты в трех различных генах: *CLIC5*,

MT-RNR1 и *GJB2* (табл. 2). Молекулярно-генетическое исследование позволило подтвердить аутосомно-рецессивную форму глухоты 103 типа (DFNB103; OMIM 616042) у 8 пациентов, митохондриальную форму (*MTRNR1*; OMIM 561000) – у 2 пациентов и аутосомно-рецессивную форму глухоты 1A типа (DFNB1A; OMIM 220290) – у 2 пациентов. В одном случае было выявлено сочетание сразу двух форм глухоты у одного пациента (*MTRNR1* и DFNB103) (табл. 2).

Общий вклад идентифицированных каузативных вариантов в этиологию потери слуха у эвенков и эвенов составил 45.5% (10 из 22 неродственных пациентов) (рис. 1). Обнаруженный нами вклад (45.5%) соответствует общемировым данным по вкладу каузативных вариантов в причину глухоты, полученных с помощью NGS-исследований (от 24% до 87.8%) [4–13]. По мнению некоторых авторов, повышенный вклад каузативных вариантов в этиологию потери слуха в некоторых регионах Южной Азии и Ближнего Востока (Пакистан – 61.9%, Турция – 56–60% и ОАЭ – 87.8%) [3, 7, 11, 26, 27], вероятно, обусловлен традиционным укладом жизни, для которого характерны кровнородственные браки, способствующие увеличению доли пациентов с аутосомно-

Таблица 2. Формы потери слуха, гены и их генотипы у 24 эвенков и эвенов Якутии с нарушениями слуха

Форма потери слуха (OMIM)	Ген	Генотип	Количество пациентов, n=24	Частота, %
Аутосомно-рецессивные формы				
DFNB103 (616042)	<i>CLIC5</i>	c.[1121G>A];[1121G>A]	8	33.3
DFNB1A (220290)	<i>GJB2</i>	c.[-23+1G>A];[-23+1G>A]	1	4.2
		c.[35delG];[-23+1G>A]	1	4.2
Митохондриальная форма				
MTRNR1 (561000)	<i>MT-RNR1</i>	m.[1555A>G]	2*	8.3
Идентифицированные случаи			12	50.0
Неидентифицированные случаи			12	50.0

Примечание. У пациента с сочетанными формами глухоты MTRNR1 и DFNB103 из расчетов частот был исключен вариант m.1555A>G гена *MT-RNR1* в пользу биаллельного варианта c.1121G>A (p.Trp374*) гена *CLIC5*.

рецессивными формами потери слуха [15, 28–30].

Для выявления возможных факторов, влияющих на экспансию идентифицированных форм глухоты (DFNB103, DFNB1A и MTRNR1) в изученных популяциях Восточной Сибири, нами проведен генетико-эпидемиологический анализ распространенности DFNB103, DFNB1A и MTRNR1 на территории Республики Саха (Якутия) (табл. 3). Общая распространенность составила 1 на 82 973, при этом по одному случаю выявлено в Жиганском (1 на 4 177) и Усть-Майском районах (1 на 7 446) и 10 случаев в Эвено-Бытантайском районе Якутии (1 на 264). В целом генетико-эпидемиологический анализ свидетельствует о локальном накоплении выявленных форм в одном национальном районе Якутии, где большинство населения составляют эвены (табл. 3).

В связи с неравномерным территориальным распространением выявленных форм потери слуха в Якутии далее был проведен клинико-генеалогический анализ 10 пораженных индивидов и членов их семей, проживающих в Эвено-Бытантайском районе (с. Батагай-Алыта). В ходе анализа было выявлено, что данные 10 индивидов (восемь

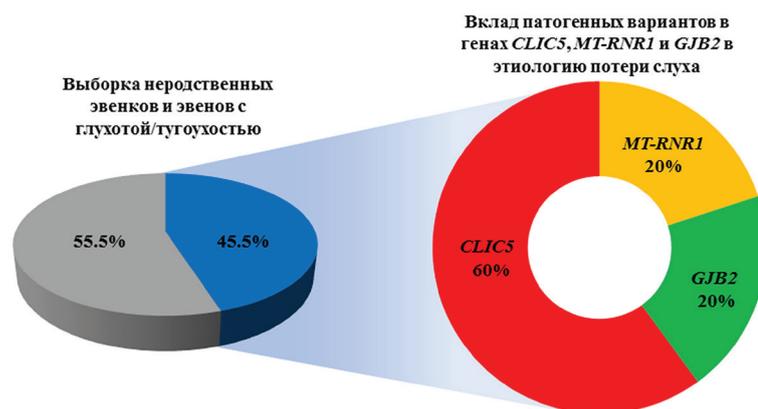


Рис. 1. Вклад патогенных вариантов в генах *CLIC5*, *MT-RNR1* и *GJB2* в этиологию потери слуха в выборке неродственных эвенков и эвенов Якутии (n=22).

ядерных семей) относятся к четырем родословным (204 родственника), в которых прослеживаются сибсы и другие родственники с признаками потери слуха. Кровнородственных браков в этих семьях не обнаружено. Фрагменты родословных данных четырех семей представлены на рис. 2.

Примечательным в данном исследовании является то, что большинство выявленных случаев потери слуха относятся к одной расширенной семье 1 (включающей 159 членов семьи из пяти поколений), в которой были обнаружены все три изученные формы потери слуха: DFNB103, MTRNR1 и DFNB1A (рис. 2). Проведенный клинико-генеалогический анализ случаев потери слуха свидетельствует о семейном характере накопления выявленных форм потери слуха, что при отсутствии кровнородственных браков, вероятно, обусловлено эндогамной брачной структурой населения этого района Якутии.

Таблица 3. Территориальная распространенность DFNB103, MTRNR1 и DFNB1A у эвенков и эвенов Республики Саха (Якутия)

№	Муниципальные образования (городской округ, район)	Численность населения по данным ВПН-2020 (на 1.10.2021 г.)	Число пациентов с каузативными вариантами	Распространенность DFNB103, MTRNR1 и DFNB1A на 10 000 чел. (на общую численность населения)
1	г. Якутск (городской округ)	37 2928	–	–
2	пгт. Жатай (городской округ)	11 436	–	–
3	Намский	25 142	–	–
4	Хангаласский	34 638	–	–
5	Мегино-Кангаласский	33 298	–	–
6	Амгинский	17 097	–	–
7	Чурапчинский	22 006	–	–
8	Таттинский	17 011	–	–
9	Усть-Алданский	22 575	–	–
10	Горный	12 104	–	–
11	Вилуйский	25 104	–	–
12	Верхневилуйский	21 055	–	–
13	Сунтарский	22643	–	–
14	Нюрбинский	23 303	–	–
15	Кобяйский	11 352	–	–
16	Томпонский	11 241	–	–
17	Оймяконский	7 730	–	–
18	Момский	3 733	–	–
19	Верхнеколымский	3 803	–	–
20	Среднеколымский	6 805	–	–
21	Нижнеколымский	4 214	–	–
22	Жиганский национальный	4 177	1	2.39 (1:4 177)
23	Верхоянский	10 037	–	–
24	Эвено-Бытантайский национальный	2 913	10	37.87 (1:264)
25	Оленекский национальный	4 313	–	–
26	Абыйский	3 838	–	–
27	Аллаиховский	2 379	–	–
28	Усть-Янский	6 810	–	–
29	Булунский	7 706	–	–
30	Анабарский национальный	3 479	–	–
31	Усть-Майский	7 446	1	1.34 (1:7 446)
32	Алданский	36 258	–	–
33	Нерюнгринский	68 790	–	–
34	Олекминский	21 026	–	–
35	Ленский	32 418	–	–
36	Мирнинский	71 303	–	–
	ВСЕГО	995 686	12	0.12 (1:82 973)

Примечание. В таблице использованы данные интернет-портала территориального органа Федеральной службы государственной статистики по Республике Саха (Якутия) (<https://14.rosstat.gov.ru/folder/183176>). Жирным шрифтом выделен район, где распространенность трех форм глухоты (DFNB103, DFNB1A и MTRNR1) оказалась выше 10 случаев на 10 000 жителей.

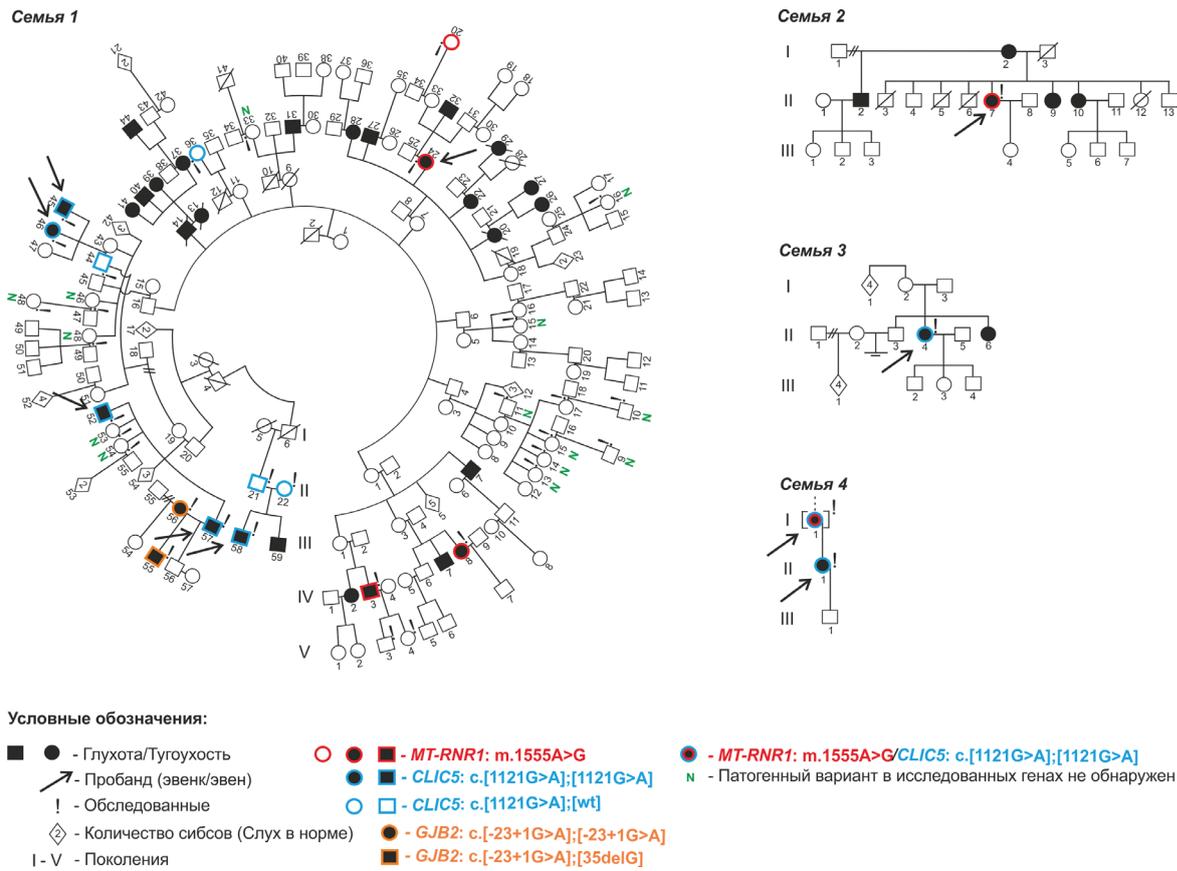


Рис. 2. Фрагменты родословных четырех семей эвенков и эвенов Эвено-Бытантайского национального района Якутии, в которых обнаружены три формы потери слуха – DFNB103, DFNB1A и MTRNR1.

Заключение

Проведенный молекулярно-генетический анализ случаев потери слуха у эвенков и эвенов Якутии показал, что общий вклад выявленных кауза-

тивных вариантов, обуславливающих возникновение трех форм глухоты – DFNB103, DFNB1A и MTRNR1, составляет 45.5% с локальным накоплением в Эвено-Бытантайском национальном районе, что, вероятно, обусловлено эндогамностью брачной структуры этой популяции в Восточной Сибири.

Литература

1. C.C. Morton, W.E. Nance *N. Engl. J. Med.*, 2006, 354(20), 2151. DOI: 10.1056/NEJMra050700.
2. A.M. Sheffield, R.J.H. Smith *Cold Spring Harb. Perspect. Med.*, 2019, 9(9), a033258. DOI: 10.1101/cshperspect.a033258.
3. E.M. Richard, R.L.P. Santos-Cortez, R. Faridi, A.U. Rehman, K. Lee, M. Shahzad, A. Acharya, A.A. Khan, A. Intiaz, I. Chakchouk, C. Takla, I. Abbe, M. Rafiq, K. Liaqat, T. Chaudhry, M.J. Bamshad *et al.* *Hum. Mutat.*, 2019, 40(1), 53. DOI: 10.1002/humu.23666.
4. C.M. Sloan-Heggen, A.O. Bierer, A.E. Shearer, D.L. Kolbe, C.J. Nishimura, K.L. Frees, S.S. Ephraim, S.B. Shibata, K.T. Booth, C.A. Campbell, P.T. Ranum, A.E. Weaver, E.A. Black-Ziegelbein, D. Wang, H. Azaiez, R.J.H. Smith *Hum. Genet.*, 2016, 135(4), 441. DOI: 10.1007/s00439-016-1648-8.
5. C.C. Wu, C.Y. Tsai, Y.H. Lin, P.Y. Chen, P.H. Lin, Y.F. Cheng, C.M. Wu, Y.H. Lin, C.Y. Lee, J. Erdenechuluun, T.C. Liu, P.L. Chen, C.J. Hsu *Genes*, 2019, 10(10), 772. DOI: 10.3390/genes10100772.
6. G. García-García, A. Berzal-Serrano, P. García-Díaz, R. Villanova-Aparisi, S. Juárez-Rodríguez, C. de Paula-Vernetta, L. Cavallé-Garrido, T. Jaijo, M. Armengot-Carceller, J.M. Millán, E. Aller *Genes (Basel)*, 2020, 11(12), 1467. DOI: 10.3390/genes11121467.
7. J. Doll, B. Vona, L. Schnapp, F. Rüschendorf, I. Khan, S. Khan, N. Muhammad, S. Alam Khan, H. Nawaz, A. Khan, N. Ahmad, S.M. Kolb, L. Kühlewein, J.D.J. Labonne, L.C. Layman, M.A.H. Hofrichter *et al.* *Genes (Basel)*, 2020, 11(11), 1329. DOI: 10.3390/genes11111329.
8. S.I. Usami, S.Y. Nishio *Hum Genet.*, 2022, 141(3-4), 665. DOI: 10.1007/s00439-021-02371-3.
9. L. Downie, J. Halliday, R. Burt, S. Lunke, E. Lynch, M. Martyn, Z. Poulakis, C. Gaff, V. Sung, M. Wake, M.F. Hunter, K. Saunders, E. Rose, S. Lewis, A. Jarmolowicz, D. Phelan *et al.* *Eur. J. Hum. Genet.*, 2020, 28(5), 587. DOI: 10.1038/s41431-019-0553-8.
10. A. Tropitzsch, T. Schade-Mann, P. Gamerdinger, S. Dofek, B. Schulte, M. Schulze, F. Battke, S. Fehr, S. Biskup, A. Heyd,

Images & Tables

Table 1. Sequences of oligonucleotide primers and methods for detecting variants in the studied genes

Gene	Region	Sequence of oligonucleotide primers (5' - 3')	Fragment size, bp	Restriction endonuclease	Detection method	References
<i>GJB2</i>	Exon 1	F-CCGGGAAGCTCTGAGGAC R-GCAACCGCTCTGGGTCTC	363	<i>AsuHPI</i>	PCR-RFLP; Sanger sequencing	[21]
	Exon 2	F-TCGGCCCCAGTGGTACAG R-CTGGGCAATGCGTTAACTGG	733	–		[22, 23]
<i>CLIC5</i>	Exon 6	F-CGCAACTATGATATCCCGGCTGAGATGACA R-TGCTGGTATCATGGGAACCTCCA	293	<i>Bsc4I</i>	PCR-RFLP; Sanger sequencing	[24]
<i>MT-RNR1</i>	MTRNR1 (12S rRNA)	F-GCTCAGCCTATATACCGCCATCTTCAGCAA R-TTCCAGTACACTTACCATGTTACGACTGG3	339	<i>HaeIII</i>	PCR-RFLP Sanger sequencing	[25]

Table 2. Forms of hearing loss, genes and genotypes in 24 Evenks and Evens of Yakutia with hearing impairments

Form of deafness (OMIM)	Gene	Genotype	Number of patients, n=24	Frequency, %
Autosomal-recessive forms				
DFNB103 (616042)	<i>CLIC5</i>	c.[1121G>A];[1121G>A]	8	33.3
DFNB1A (220290)	<i>GJB2</i>	c.[-23+1G>A];[-23+1G>A]	1	4.2
		c.[35delG];[-23+1G>A]	1	4.2
Mitochondrial form				
MTRNR1 (561000)	<i>MT-RNR1</i>	m.[1555A>G]	2*	8.3
Detected cases			12	50.0
Undetected cases			12	50.0

Note: * – in a patient with combined forms of deafness MTRNR1 and DFNB103 the m.1555A>G variant of the *MT-RNR1* gene was excluded from the frequency calculations in favor of the biallelic variant c.1121G>A (p.Trp374*) of the *CLIC5* gene.

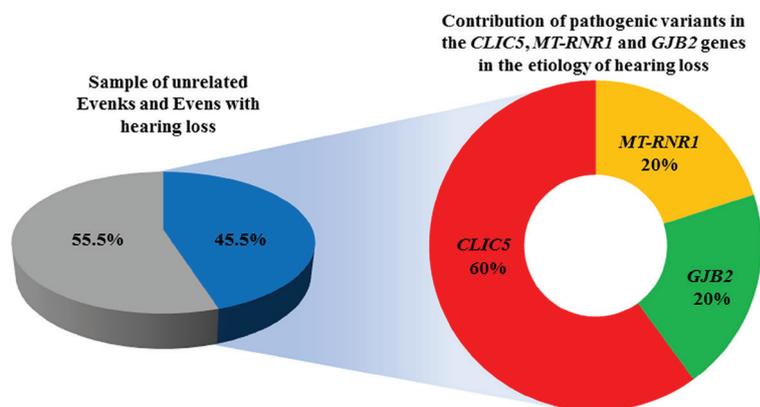


Fig. 1. Contribution of casual variants in the *CLIC5*, *MT-RNR1* and *GJB2* genes to the etiology of hearing loss in a sample of unrelated Evenks and Evens of Yakutia (n=22).

Table 3. Territorial prevalence of DFNB103, MTRNR1 and DFNB1A in Evenks and Evens in the Republic of Sakha (Yakutia)

№	Municipal districts	Population (data from 01/21/23)	Number of patients with detected form of deafness	The prevalence of DFNB103, MTRNR1 and DFNB1A per 10 000 people (per total population)
1	Yakutsk (urban district)	37 2928	–	–
2	Zhatay (urban district)	11 436	–	–
3	Namsky	25 142	–	–
4	Khangalassky	34 638	–	–
5	Megino-Kangalassky	33 298	–	–
6	Amginsky	17 097	–	–
7	Churapchinsky	22 006	–	–
8	Tattinsky	17 011	–	–
9	Ust-Aldansky	22 575	–	–
10	Gorny	12 104	–	–
11	Vilyuysky	25 104	–	–
12	Verkhnevilyuisky	21 055	–	–
13	Suntarsky	22643	–	–
14	Nyurbinsky	23 303	–	–
15	Kobyaisky	11 352	–	–
16	Tomponsky	11 241	–	–
17	Oymyakonsky	7 730	–	–
18	Momsky	3 733	–	–
19	Verhnekolymsky	3 803	–	–
20	Srednekolymsky	6 805	–	–
21	Nizhnekolymsky	4 214	–	–
22	Zhigansky national	4 177	1	2.39 (1:4 177)
23	Verkhoyansky	10 037	–	–
24	Eveno-Bytantaisky national	2 913	10	37.87 (1:264)
25	Oleneksky national	4 313	–	–
26	Abyisky	3 838	–	–
27	Allaikhovsky	2 379	–	–
28	Ust-Yansky	6 810	–	–
29	Bulunsky	7 706	–	–
30	Anabarsky national	3 479	–	–
31	Ust-Maisky	7 446	1	1.34 (1:7 446)
32	Aldansky	36 258	–	–
33	Neryungrinsky	68 790	–	–
34	Olekminsky	21 026	–	–
35	Lensky	32 418	–	–
36	Mirninsky	71 303	–	–
	Total	995 686	12	0.12 (1:82 973)

Note: In this table the data from the Internet portal of the Federal State Statistics Service for the Republic of Sakha (Yakutia) were used (<https://14.rosstat.gov.ru/folder/183176>). In bold shown the district where the prevalence of three forms of deafness (DFNB103, DFNB1A and MTRNR1) was found to be more than 10 per 10 000 of population.

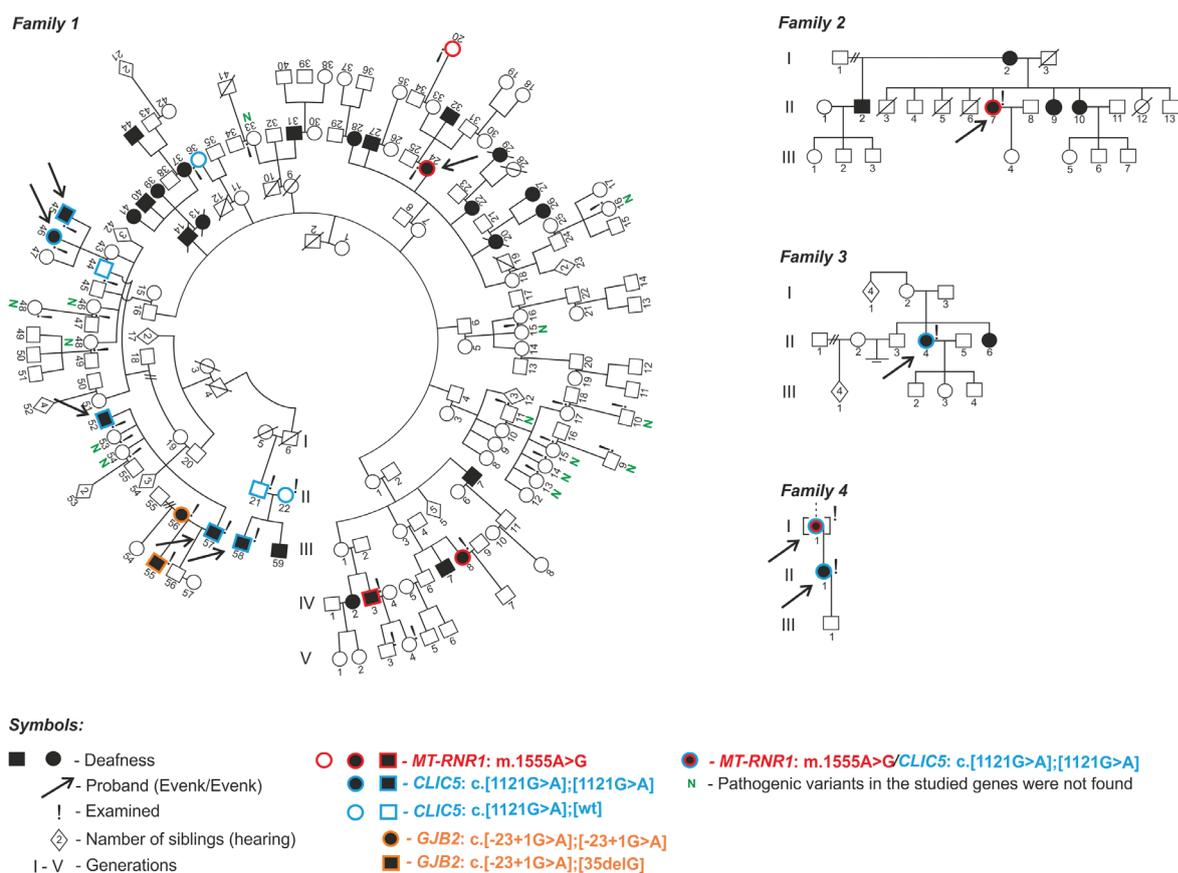


Fig. 2. Fragments of pedigrees of four families of Evenks and Evens of the Eveno-Bytantaisky national region of Yakutia with three forms of hearing loss: *DFNB103*, *DFNB1A* and *MTRNR1*.

References

1. C.C. Morton, W.E. Nance *N. Engl. J. Med.*, 2006, 354(20), 2151. DOI: 10.1056/NEJMra050700.
2. A.M. Sheffield, R.J.H. Smith *Cold Spring Harb. Perspect. Med.*, 2019, 9(9), a033258. DOI: 10.1101/cshperspect.a033258.
3. E.M. Richard, R.L.P. Santos-Cortez, R. Faridi, A.U. Rehman, K. Lee, M. Shahzad, A. Acharya, A.A. Khan, A. Intiaz, I. Chakchouk, C. Takla, I. Abbe, M. Rafiq, K. Liaqat, T. Chaudhry, M.J. Bamshad et al. *Hum. Mutat.*, 2019, 40(1), 53. DOI: 10.1002/humu.23666.
4. C.M. Sloan-Heggen, A.O. Bierer, A.E. Shearer, D.L. Kolbe, C.J. Nishimura, K.L. Frees, S.S. Ephraim, S.B. Shibata, K.T. Booth, C.A. Campbell, P.T. Ranum, A.E. Weaver, E.A. Black-Ziegelbein, D. Wang, H. Azaiez, R.J.H. Smith *Hum. Genet.*, 2016, 135(4), 441. DOI: 10.1007/s00439-016-1648-8.
5. C.C. Wu, C.Y. Tsai, Y.H. Lin, P.Y. Chen, P.H. Lin, Y.F. Cheng, C.M. Wu, Y.H. Lin, C.Y. Lee, J. Erdenechuluun, T.C. Liu, P.L. Chen, C.J. Hsu *Genes*, 2019, 10(10), 772. DOI: 10.3390/genes10100772.
6. G. García-García, A. Berzal-Serrano, P. García-Díaz, R. Villanova-Aparisi, S. Juárez-Rodríguez, C. de Paula-Vernetta, L. Cavallé-Garrido, T. Jaijo, M. Armengot-Carceller, J.M. Millán, E. Aller *Genes (Basel)*, 2020, 11(12), 1467. DOI: 10.3390/genes11121467.
7. J. Doll, B. Vona, L. Schnapp, F. Rüschenclorf, I. Khan, S. Khan, N. Muhammad, S. Alam Khan, H. Nawaz, A. Khan, N. Ahmad, S.M. Kolb, L. Kühlewein, J.D.J. Labonne, L.C. Layman, M.A.H. Hofrichter et al. *Genes (Basel)*, 2020, 11(11), 1329. DOI: 10.3390/genes11111329.
8. S.I. Usami, S.Y. Nishio *Hum Genet.*, 2022, 141(3-4), 665. DOI: 10.1007/s00439-021-02371-3.
9. L. Downie, J. Halliday, R. Burt, S. Lunke, E. Lynch, M. Martyn, Z. Poulakis, C. Gaff, V. Sung, M. Wake, M.F. Hunter, K. Saunders, E. Rose, S. Lewis, A. Jarmolowicz, D. Phelan et al. *Eur. J. Hum. Genet.*, 2020, 28(5), 587. DOI: 10.1038/s41431-019-0553-8.
10. A. Tropitzsch, T. Schade-Mann, P. Gamerding, S. Dofek, B. Schulte, M. Schulze, F. Battke, S. Fehr, S. Biskup, A. Heyd, M. Müller, H. Löwenheim, B. Vona, M. Holderried *Ear Hear.*, 2022, 43(3), 1049. DOI: 10.1097/AUD.0000000000001159.
11. O. Elsayed, A. Al-Shamsi *Mol. Genet. Genomic Med.*, 2022, 10(11), e2052. DOI: 10.1002/mgg3.2052.
12. O. Shatokhina, N. Galeeva, A. Stepanova, T. Markova, M. Lalayants, N. Alekseeva, G. Tavarkiladze, T. Markova, L. Bessonova, M. Petukhova, D. Guseva, I. Anisimova, A. Polyakov, O. Ryzhkova, E. Bliznetz *Int. J. Mol. Sci.*, 2022, 23(24), 15748. DOI: 10.3390/ijms232415748.
13. J. Ma, X. Ma, K. Lin, R. Huang, X. Bi, C. Ming, L. Li, X. Li, G. Li, L. Zhao, T. Yang, Y. Gao, T. Zhang *Hum. Genomics*, 2023, 17(1), 1. DOI: 10.1186/s40246-022-00449-1.
14. R.J. Morell, H.J. Kim, L.J. Hood, L. Goforth, K. Friderici, R. Fisher, G. Van Camp, C.I. Berlin, C. Oddoux, H. Ostrer, B. Keats, T.B. Friedman *N. Engl. J. Med.*, 1998, 339(21), 1500. DOI: 10.1056/NEJM199811193392103.
15. L. Van Laer, P. Coucke, R.F. Mueller, G. Caethoven, K. Flothmann, S.D. Prasad, G.P. Chamberlin, M. Houseman, G.R. Taylor, C.M. Van de Heyning, E. Franssen, J. Rowland, R.A. Cucci, R.J. Smith, G. Van Camp *J. Med. Genet.*, 2001, 38(8), 515. DOI: 10.1136/jmg.38.8.515.

16. W.E. Nance, M.J. Kearsley
Am. J. Hum. Genet., 2004, 74(6), 1081. DOI: 10.1086/420979.
17. A.V. Solovyev, N.A. Barashkov, F.M. Teryutin, V.G. Pshennikova, G.P. Romanov, A.M. Rafailov, N.N. Sazonov, L.U. Dzhemileva, M.I. Tomsy, O.L. Posukh, E.K. Khusnutdinova, S.A. Fedorova
Bull. Exp. Biol. Med., 2019, 167(3), 380.
DOI: 10.1007/s10517-019-04531-y.
18. J. Shinagawa, H. Moteki, S.Y. Nishio, Y. Noguchi, S.I. Usami
Genes (Basel), 2020, 11(3), 250. DOI: 10.3390/genes11030250.
19. E.T. Aboagye, S.M. Adadey, E. Wonkam-Tingang, L. Amenga-Etego, G.A. Awandare, A. Wonkam
Genes (Basel), 2023, 14(2), 399. DOI: 10.3390/genes14020399.
20. N.A. Barashkov, L.U. Dzhemileva, S.A. Fedorova, F.M. Teryutin, O.L. Posukh, E.E. Fedotova, S.L. Lobov, E.K. Khusnutdinova
J. Hum. Genet., 2011, 56(9), 631. DOI: 10.1038/jhg.2011.72.
21. A. Sirmaci, D. Akcayoz-Duman, M. Tekin
J. Genet., 2006, 85(3), 213. DOI: 10.1007/BF02935334.
22. D.P. Kelsell, J. Dunlop, H.P. Stevens, N.J. Lench, J.N. Liang, G. Parry, R.F. Mueller, I.M. Leigh
Nature, 1997, 387(6628), 80. DOI: 10.1038/387080a0.
23. P.M. Kelley, D.J. Harris, B.C. Comer, J.W. Askew, T. Fowler, S.D. Smith, W.J. Kimberling
Am. J. Hum. Genet., 1998, 62(4), 792. DOI: 10.1086/301807.
24. V.G. Pshennikova, G.P. Romanov, T.M. Nikolaeva, F.M. Teryutin, T.V. Borisova, I.F. Komar'kov, A.V. Antonets, A.V. Solovyev, L.A. Klarov, A.A. Bondar, I.V. Morozov, O.L. Posukh, E.K. Khusnutdinova, S.A. Fedorova, N.A. Barashkov
Medical Genetics [Meditsinskaya genetika], 2019, 18(10), 36 (in Russian). DOI: 10.25557/2073-7998.2019.10.36-48.
25. X. Estivill, P. Fortina, S. Surrey, R. Rabionet, S. Melchionda, L. D'Agruma, E. Mansfield, E. Rappaport, N. Govea, M. Milà, L. Zelante, P. Gasparini
Lancet, 1998, 351(9100), 394.
DOI: 10.1016/S0140-6736(97)11124-2.
26. O. Diaz-Horta, D. Duman, J. 2nd Foster, A. Sirmaci, M. Gonzalez, N. Mahdieh, N. Fotouhi, M. Bonyadi, F.B. Cengiz, I. Menendez, R.H. Ulloa, Y.J. Edwards, S. Züchner, S. Blanton, M. Tekin
PLoS One, 2012, 7(11), e50628.
DOI: 10.1371/journal.pone.0050628.
27. G. Bademci, J. 2nd Foster, N. Mahdieh, M. Bonyadi, D. Duman, F.B. Cengiz, I. Menendez, O. Diaz-Horta, A. Shirkavand, S. Zeinali, A. Subasioglu, S. Tokgoz-Yilmaz, F. Huesca-Hernandez, M. de la Luz Arenas-Sordo, J. Dominguez-Aburto, E. Hernandez-Zamora et al.
Genet. Med., 2016, 18(4), 364.
DOI: 10.1038/gim.2015.89.
28. M. Tekin, Z.S. Arici
Am. J. Med. Genet. A., 2007, 143A(14), 1583.
DOI: 10.1002/ajmg.a.31702.
29. S. Saleh, E. Beyyumi, A. Al Kaabi, J. Hertecant, D. Barakat, N.S. Al Dhaheri, L. Al-Gazali, A. Al Shamsi
Clin Genet., 2021, 100(5), 573.
DOI: 10.1111/cge.14044.
30. S. Naz
Hum. Genet., 2022, 141(3-4), 633.
DOI: 10.1007/s00439-021-02320-0.

РНК-хроматиновые взаимодействия. Анализ данных*

Г.К. Рябых, А.А. Жарикова, И.С. Ильницкий, А.А. Миронов

В статье рассмотрены подходы к исследованию данных по РНК-хроматиновым взаимодействиям. Описаны источники данных и разработанные нами методы и протокол обработки данных. Описана также база данных RNA-Chrom (<https://rnachrom2.bioinf.fbb.msu.ru>). Рассмотрены некоторые особенности данных и представлены планы на будущее.

Ключевые слова: РНК, хроматин, РНК-хроматиновые взаимодействия.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №20-04-00459).

Введение

С момента возникновения молекулярной биологии рибонуклеиновым кислотам отводилась вспомогательная роль переносчика информации от ДНК к белку. Выделялись три типа РНК: матричная (информационная) РНК – собственно переносчик информации – и два типа РНК, необходимые для синтеза белка, – транспортная РНК и рибосомальная РНК. Однако вскоре выяснилось, что роль РНК в клетке гораздо более разнообразна. РНК может выполнять ферментативную роль, катализируя некоторые биохимические реакции, структурную роль, участвуя в формировании различных структур в клетке, регуляторную роль, участвуя в регуляции экспрессии генов. Например, длинная некодирующая РНК XIST ответственна за инактивацию одной из копий X-хромосом у самок млекопитающих. Некодирующие РНК MALAT1 и NEAT1 участвуют в формировании структур в ядрах клеток – спеклов и параспеклов. Малые ядерные РНК необходимы для сплайсинга,

малые ядрышковые РНК участвуют в созревании рибосомных РНК. Прорыв, связанный с секвенированием генома человека и других организмов и анализом того, какие РНК транскрибируются в клетках, показал, что есть тысячи РНК, про которые никто до этого не подозревал, – некодирующие РНК. Биологическая роль этих РНК оставалась в большинстве случаев до сих пор неясна. Кроме того, известно, что многие регуляторные белки, такие как белки, участвующие в регуляции экспрессии генов, в частности в развитии организмов, взаимодействуют с РНК. Например, белки репрессии системы Polysomb, архитектурный белок CTCF, белки, метилирующие ДНК, имеют РНК-связывающий домен и выполняют свою функцию только в присутствии РНК. Для некоторых РНК показана их ассоциация с раковой трансформацией клеток.

В связи с этим возникла задача – найти на хроматине места, с которыми взаимодействуют те или иные РНК, быть может, в комплексе с белками. Для решения этих задач был разработан ряд экспериментальных подходов, которые можно разделить условно на два типа. Эксперименты первого типа направлены на построение карт контактов с хроматином для конкретных, заранее известных РНК [1–6], которые в дальнейшем будем называть «один-против-всех». Основная идея этих подходов заключается в следующем. Синтезируются меченные биотином олигонуклеотиды, комплементарные к целевой РНК. Исследуемые клетки фиксируются формальдегидом или другим сшива-



РЯБЫХ
Григорий Кириллович
Институт проблем передачи информации РАН



ЖАРИКОВА
Анастасия Александровна
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова



ИЛЬНИЦКИЙ
Иван Сергеевич
Институт проблем передачи информации РАН



МИРОНОВ
Андрей Александрович
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

ющим агентом. Далее ДНК фрагментируется, с помощью зондов отбираются комплексы РНК–ДНК, фрагменты ДНК секвенируются. В результате получают те участки ДНК, с которыми взаимодействует целевая РНК, – карта контактов.

Другой тип экспериментов – «все-против-всех» – ищет все контакты всех РНК [7–12]. В этих экспериментах тоже сначала клетки фиксируются и ДНК фрагментируется. Далее добавляется специальный синтетический линкер, с которым сшиваются РНК и ДНК, оказавшиеся в одном комплексе. Далее химеры ДНК–линкер–РНК секвенируются. В результате получается большая карта контактов для многих РНК (см. обзор [13]).

Настоящая работа посвящена компьютерному анализу карт контактов, полученных в разных экспериментах.

Сбор и подготовка данных

Были отобраны все доступные данные, полученные в экспериментах по поиску контактов РНК с хроматином. Всего получен 191 набор данных – 20 наборов данных типа «все-против-всех» и 171 набор данных типа «один-против-всех» для человека и мыши. В каждой из работ, опубликованных по этой проблеме, предлагался свой протокол обработки данных. Для того чтобы обработанные данные можно было сравнивать, мы обработали их единообразно своим протоколом. Обратим внимание на то, что данные типа «один-против-всех» содержат только прочтения фрагментов ДНК, в то время как при секвенировании в экспериментах «все-против-всех» получают контактные пары, содержащие как ДНК-, так и РНК-последовательности (в дальнейшем ДНК- и РНК-части).

Единый протокол обработки данных заключался в следующем. Из данных были удалены ПЦР-дубликаты с помощью программы FastUniq, затем данные были обрезаны по качеству прочтений с помощью программы Trimomatic. Далее данные были картированы на референсные геномы – на геном человека hg38 и на геном мыши mm10 с помощью программы HISAT2, при этом сохранялись только уникальные картирования. Для экспериментов типа «все-против-всех» была проведена аннотация РНК-частей генами.

Для экспериментов типа «все-против-всех» важным этапом является аннотация РНК-частей. Для аннотации использовалась разметка генов GENCODE (v35 для человека и M35 для мыши) и некоторые другие источники. При аннотации иногда возникают коллизии – один и тот же локус принадлежит двум или более генам. Это возникает иногда потому, что в интронах некоторых генов закодированы микроРНК или другие некодирующие РНК. Для того чтобы однозначно определить, к какому гену следует отнести ту или

иную РНК-часть в таблице контактов, мы применили процедуру голосования. Выбирается тот ген, у которого плотность РНК-частей наибольшая. В результате мы получили однозначное назначение контакта к гену.

При аннотации была проведена проверка ориентации РНК-частей. Для этого мы отобрали около 50 высокоэкспрессируемых генов рибосомных белков и проверили коллинеарность РНК-частей аннотациям этих генов. Оказалось, что в разных экспериментах представлены разные ориентации РНК-частей. В одной группе экспериментов MARGI (mapping RNA-genome interactions) РНК генов рибосомных белков представлены в обеих ориентациях в равной степени, поэтому выбрать общую ориентацию РНК-частей не представляется возможным. Эти данные были исключены из дальнейшего рассмотрения. Осталось 187 наборов данных: 16 для данных «все-против-всех» и 171 для данных «один-против-всех». Далее все реплики для каждого эксперимента были объединены. В результате обработки данных для каждого эксперимента получены карты контактов РНК–ДНК.

Отметим важную особенность протокола обработки – значительное уменьшение количества прочтений. Например, в одном из экспериментов GRID (GSM2396700) на входе было 157 029 755 прочтений, а после всех этапов обработки осталось лишь 39 180 118 контактов, то есть только 25% от всех исходных данных. В экспериментах типа «один-против-всех» ситуация намного лучше – остается от 20% до 70% контактов. Основная доля потерь данных связана с картированием, а точнее, с требованием уникальности картирования данных на геном. В данных типа «все-против-всех» по дизайну эксперимента фрагменты ДНК- и РНК-частей значительно короче, поэтому программе картирования реже удается найти уникальные прочтения.

Экспериментальные данные имеют ряд смещений. Один из возможных источников смещения данных

связан с доступностью хроматина. Для плотно упакованного хроматина мы видим пониженную плотность контактов, и это связано не столько с тем, что с плотно упакованным хроматином меньше реальных контактов, но и с тем, что плотно упакованный хроматин хуже поддается фрагментации. Для учета этого рода смещений проводят нормализацию. В данных типа «один-против-всех» используется так называемый «инпут». Для получения этих данных проводят точно такой же эксперимент, но без отбора фрагментов РНК с помощью зондов. В результате этого эксперимента получается набор прочтений, плотность которых характеризует ожидаемую величину смещения данных. Для нормализации данных в экспериментах «все-против-всех» используют внутреннюю нормализацию. При этой нормализации предполагается, что белок-кодирующие матричные РНК не имеют специфических контактов с хроматином. Поэтому вместо инпута строится трек контактов мРНК с хроматином. Чтобы избежать полимеразного следа, рассматриваются только контакты с хромосомами, на которых нет гена соответствующей мРНК. Здесь мы исключаем из рассмотрения контакты 50 самых высококонтактируемых и 1000 самых низкоконтактируемых мРНК. В результате мы получаем трек контактов всех отобранных мРНК с «чужими» хромосомами, который играет роль инпута. Имея треки инпута, можно разделить наблюдаемые плотности контактов на ожидаемые плотности контактов из инпута и получить нормированные контакты.

В экспериментах типа «все-против-всех» не все РНК-части принадлежали известным аннотированным генам, некоторое количество РНК-прочтений оказывались вне известных генов. Мы провели кластеризацию этих РНК-частей и нашли несколько тысяч новых, ранее неизвестных, потенциальных некодирующих РНК, которые в дальнейшем мы будем называть «X-РНК».

Для экспериментов типа «один-против-всех» мы искали области с повышенной плотностью контактов (пики) с помощью программы MACS2. Для экспериментов типа «все-против-всех» мы пики не искали, поскольку в этих данных для каждой конкретной РНК, за редким исключением, число контактов невелико.

База данных RNA-Chrom

Все обработанные данные были собраны в аналитическую базу данных RNA-Chrom с веб-интерфейсом (<https://rnachrom2.bioinf.fbb.msu.ru>) [14]. Наши данные содержат более миллиарда контактов. Поэтому наша база данных основана на системе управления базами данных ClickHouse, которая позволяет эффективно работать с большими объемами данных. Наша база данных содержит, наряду с контактами РНК с хроматином, также метаданные экспериментов, в том числе: тип клеток; способ обработки клеток; экспериментальный протокол; ссылку на статью; ссылку на источник данных; процесс обработки данных и количество оставшихся прочтений на каждом этапе обработки.

Веб-интерфейс ориентирован на два типа запросов. Первый тип – получить все контакты во всех экспериментах для данной РНК (запрос «от РНК»). Пользователь либо задает имя РНК, которая его интересует, либо выбирает РНК из списка. В результате он получает список контактов, полученных в разных экспериментах. Здесь можно, во-первых, посмотреть графическое представление распределения контактов по хромосомам и распределение плотности контактов в зависимости от расстояния от гена, кодирующей рассматриваемую РНК. Эксперименты типа «все-против-всех» позволяют также проанализировать, какие области самой РНК участвуют в контактах.

Наш интерфейс предоставляет также возможность отправить контакты в геномный браузер (UCSC Genome Browser) для более детального визуального анализа и сравнения с другими треками, например, с треками эпигеномных разметок. Наконец, можно посмотреть, с какими генами контактирует выбранная РНК в разных экспериментах. При этом можно выбрать не только тело гена, но также и окружающие области.

Например, если мы хотим проанализировать контакты РНК Meg3, то мы увидим из графического представления, что практически во всех экспериментах типа «все-против-всех» эта РНК преимущественно контактирует с локусом ДНК, где она закодирована. А в эксперименте «один-против-всех», где исследовалась именно эта РНК, контакты достаточно равномерно распределены по хромосомам. Далее, если мы посмотрим гены-мишени для эксперимента iMARGI (*id=6*), то увидим, что эта РНК преимущественно контактирует с генами разнообразных неко-

дирующих РНК. Кликнув на идентификатор эксперимента, можно получить полную информацию об эксперименте, количестве контактов и прочем.

Другой вид запроса – найти все РНК, которые контактируют с заданным локусом ДНК (запрос «от ДНК»). При этом не обязательно указывать координаты. Достаточно задать имя гена. Например, задаем ген TP53 и его регуляторную область – 50 тыс. нуклеотидов перед ним. Сразу получаем список РНК, контакты которых были найдены в разных экспериментах. Для каждой из показанных РНК можно посмотреть, в каких экспериментах наблюдались контакты с интересующим локусом, и получить всю информацию об этой РНК так же, как это делалось при анализе «от РНК».

Разработанная нами база данных предоставляет широкие возможности для визуального анализа данных по РНК-хроматиновым контактам.

Некоторые особенности данных РНК-хроматиновых контактов

Отметим некоторые особенности данных. Во-первых, во многих работах по экспериментам типа «все-против-всех» отмечалось, что чем выше экспрессия гена той или иной РНК, тем больше контактов она имеет. Поскольку уровень экспрессии белок-кодирующих мРНК заметно выше уровня экспрессии некодирующих РНК (за редким исключением), то и контактов они имеют значительно больше.

Поскольку есть такой тренд, мы ввели понятие «хроматинового потенциала». Мы его строим следующим образом. Для белок-кодирующих мРНК строим график распределения отношения числа контактов к уровню экспрессии, полученному в эксперименте по тотальному РНК-секвенированию без поли(А)-обогащения. Мы при этом исключаем 10% самых высокоэкспрессируемых и 25% самых низкоэкспрессируемых генов. Для этого распределения находим среднее и среднеквадратичное отклонения. Далее, опираясь на эти числа, для каждой РНК мы можем вычислить *z*-скор. Эта величина характеризует сродство РНК к хроматину, которую мы назовем хроматиновым потенциалом. Если поставить порог на величину хроматинового потенциала, то мы сможем отобрать те РНК, которые имеют большую склонность контактировать с хроматином. Например, если отобрать РНК с хроматиновым потенциалом больше 1, то доля мРНК среди отобранных РНК сократится почти вдвое. К сожалению, применение такого подхода имеет ограничения. Не все эксперименты «все-против-всех» сопровождаются данными по РНК-секвенированию в тех же условиях и на тех же клеточных линиях, для которых были получены контакты.

Второй тренд, который наблюдается практически во всех данных, как типа «все-против-всех», так и типа «один-против-всех», – это увеличение плотности ДНК-контактов поблизости от гена, с которого происходит транскрипция РНК. Эта зависимость может быть описана степенным законом, и, следуя терминологии Hi-C, мы называем эту зависимость «скейлингом». В нашей базе для РНК в том числе представлены графики скейлинга. Наличие скейлинга говорит нам о том, что значительная доля контактов не является специфической. Это явление можно объяснить следующим образом. Молекула РНК отрицательно заряжена. Хроматин, кроме отрицательно заряженной ДНК, содержит большое количество положительно заряженных белков – гистонов. Причем N-концы этих белков неструктурированы и содержат большое количество положительно заряженных аминокислот – лизина и аргинина. Если мы примем во внимание способ фиксации формальдегидом или другими агентами, которые «сшивают» по аминокислотным группам, то мы увидим большое количество зафиксированных неспецифических контактов. Возможных точек неспецифических контактов на хроматине – миллионы. Если специфические (регуляторные) контакты имеют аффинность, даже в 100 раз превышающую неспецифические контакты, мы без дополнительного анализа данных их все равно не заметим.

Заключение

В данной работе мы описали данные по РНК-хроматиновым взаимодействиям. Мы разработали протокол компьютерной обработки данных, который из «сырых» данных строит таблицы контактов. Были описаны некоторые неочевидные ранее особенности данных и способов их обработки. Анализ данных показал, что данные содержат очень высокий уровень шума. Дальнейшая работа с этими данными предполагает более тщательный анализ и фильтрацию

шума, в частности, необходимо разработать методы поиска скоплений контактов (пиков) в данных типа «все-против-всех», провести детальное сравнение экспериментов с учетом особенности данных. А также привлечь другие (внешние) данные для сравнительного анализа. К сожалению, очень трудно найти внешние данные, например, по РНК-секвенированию, поскольку требуется, чтобы эти данные соответствовали данным по РНК-хроматиновым контактам, то есть были получены для тех же клеток и в тех же условиях. Кроме того, они должны быть по тотальному секвенированию (с деплецией рРНК), а не поли(А)-секвенированию.

Дальнейшее развитие этого направления исследований предполагается вести в следующих направлениях. Во-первых, предполагается более подробно изучить явление скейлинга – увеличения плотности контактов с приближением к гену РНК. Во-вторых, предполагается разработать новый метод поиска скопления контактов на хроматине (пиков) с учетом скейлинга. Далее предполагается формализовать процедуру обработки данных в виде единого конвейера. С момента окончания работы по проекту было опубликовано заметное количество наборов данных. Предполагается обработать эти данные и внести их в базу данных RNA-Chrom. Наконец, предполагается разработать следующую версию базы данных и включить в нее пики контактов, ортологи РНК, функциональную аннотацию генов, а также интегрировать ее с другими ресурсами.

Литература

1. J.M. Engreitz, A. Pandya-Jones, P. McDonel, A. Shishkin, K. Sirokman, C. Surka, S. Kadri, J. Xing, A. Goren, E.S. Lander, K. Plath, M. Guttman
Science, 2013, **341**, 1. DOI: 10.1126/science.1237973.
2. M.D. Simon, C.I. Wang, P.V. Kharchenko, J.A. West, B.A. Chapman, A.A. Alekseyenko, M.L. Borowsky, M.I. Kuroda, R.E. Kingston
Proc. Natl. Acad. Sci., 2011, **108**, 20497. DOI: 10.1073/pnas.1113536108.
3. C. Chu, K. Qu, F.L. Zhong, S.E. Artandi, H.Y. Chang
Mol. Cell, 2011, **44**(4), 667. DOI: 10.1016/j.molcel.2011.08.027.
4. J.J. Quinn, I.A. Ilik, K. Qu, P. Georgiev, C. Chu, A. Akhtar, H.Y. Chang
Nat. Biotechnol., 2014, **32**, 933. DOI: 10.1038/nbt.2943.
5. T. Mondal, S. Subhash, R. Vaid, S. Enroth, S. Uday, B. Reinius, S. Mitra, A. Mohammed, A.R. James, E. Hoberg, A. Moustakas, U. Gyllenstein, S.J.M. Jones, C.M. Gustafsson, A.H. Sims, F. Westerlund et al.
Nat. Commun., 2015, **6**, 1. DOI: 10.1038/ncomms8743.
6. H.P. Chu, C. Cifuentes-Rojas, B. Kesner, E. Aeby, H. Lee, C. Wei, H.J. Oh, M. Boukhali, W. Haas, J.T. Lee
Cell, 2017, **170**, 86. DOI: 10.1016/j.cell.2017.06.017.
7. B. Sridhar, M. Rivas-Astroza, T.C. Nguyen, W. Chen, Z. Yan, X. Cao, L. Hebert, S. Zhong
Curr. Biol., 2017, **27**, 602. DOI: 10.1016/j.cub.2017.01.011.
8. X. Li, B. Zhou, L. Chen, L.T. Gou, H. Li, X.D. Fu
Nat. Biotechnol., 2017, **35**, 940. DOI: 10.1038/nbt.3968.
9. J.C. Bell, D. Jukam, N.A. Teran, V.I. Risca, O.K. Smith, W.L. Johnson, J.M. Skotheim, W.J. Greenleaf, A.F. Straight
Elife, 2018, **7**, 1. DOI: 10.7554/eLife.27024.
10. Z. Yan, N. Huang, W. Wu, W. Chen, Y. Jiang, J. Chen, X. Huang, X. Wen, J. Xu, Q. Jin, K. Zhang, Z. Chen, S. Chien, S. Zhong
Proc. Natl. Acad. Sci., 2019, **116**, 3328. DOI: 10.1073/pnas.1819788116.
11. A. Bonetti, F. Agostini, A.M. Suzuki, K. Hashimoto, G. Pascarella, J. Gimenez, L. Roos, A.J. Nash, M. Ghilotti, C.J.F. Cameron, M. Valentine, Y.A. Medvedeva, S. Noguchi, E. Agirre, K. Kashi, Samudyata
Nat. Commun., 2020, **11**, 1. DOI: 10.1038/s41467-020-14337-6.
12. A.A. Gavrilov, A.A. Zharikova, A.A. Galitsyna, A.V. Luzhin, N.M. Rubanova, A.K. Golov, N.V. Petrova, M.D. Logacheva, O.L. Kantidze, S.V. Ulianov, M.D. Magnitov, A.A. Mironov, S.V. Razin
Nucl. Acids Res., 2020, **48**, 6699. DOI: 10.1093/nar/gkaa457.
13. G.K. Ryabykh, D.E. Mylarshchikov, S.V. Kuznetsov, A.I. Sigorskikh, T.Y. Ponomareva, A.A. Zharikova, A.A. Mironov
Mol. Biol., 2022, **56**, 210. DOI: 10.1134/S0026893322020121.
14. G.K. Ryabykh, S.V. Kuznetsov, Y.D. Korostelev, A.I. Sigorskikh, A.A. Zharikova, A.A. Mironov
Database, 2023, **2023**, baad025. DOI: 10.1093/database/baad025.

Оценочные фреймы RuSentiFrames для анализа тональности: создание, тестирование и применение*

Н.В. Лукашевич, Н.Л. Русначенко

В статье описывается лексикон RuSentiFrames для русского языка, содержащий оценочные фреймы для предикатных слов и выражений. Оценочные фреймы включают несколько типов информации о тональности и позитивных или негативных эффектах, что дает дополнительные возможности для разметки текстов в задачах таргетированной тональности. Созданные фреймы были использованы в задаче извлечения тональности отношений между упомянутыми сущностями на основе большой новостной коллекции текстов на русском языке, в результате чего была создана автоматически размеченная коллекция текстов RuAttitudes. Эксперименты показали, что использование RuAttitudes для дообучения моделей типа BERT приводят к повышению качества извлечения тональности отношений.

Ключевые слова: анализ тональности, коннотации, языковые модели.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№16-29-09606 и 20-07-01059).

Введение

В настоящее время активно развиваются подходы в так называемом таргетированном анализе тональности текстов, при котором модель должна определять отношение к конкретным сущностям, их аспектам (свойствам) или темам. Таргетированный анализ тональностей особенно важен для обработки потока новостей. Предполагается, что новостные тексты содержат разнообразную информацию о позициях по разным вопросам, высказываемых государственными органами, компаниями, мнения частных лиц, положительное или отрицательное отношение упомянутых субъектов друг к другу [1–3].

Анализ тональности сообщений СМИ имеет несколько особенностей, усложняющих анализ, в частности:

- в текстах часто упоминается большое количество сущностей, по отношению к большинству из которых тональность является нейтральной;

- тональность может быть прямо высказана автором (или упоминаемыми субъектами) или может быть выведена из описываемых действий сущностей по отношению друг к другу (имплицитная тональность);
- в значимой доле предложений может встречаться несколько субъектов тональности, которые выражают свое мнение, и несколько объектов тональности, при этом тональности субъектов по отношению к объектам могут быть различными;
- высказанные оценки нужно отличать от негативных/позитивных событий, не оказывающих влияние на выражение и восприятие тональности (наводнение, землетрясение) и негативных/позитивных событий, которые могут имплицитно выражать тональность, например «X уволил Y», «рост экономики в X».

Все это затрудняет определение таргетированной тональности – как авторской, так и между упомянутыми сущностями – и требует создания специализированных моделей и лексических ресурсов.

В данной статье описан словарь оценочной лексики на основе фреймов RuSentiFrames. RuSentiFrames содержит слова-предикаты, которые ссылаются на некоторую ситуацию с несколькими участниками и имеющими оценочные коннотации. Лексикон RuSentiFrames позволяет описать разную тональность



ЛУКАШЕВИЧ
Наталья Валентиновна
Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова



РУСНАЧЕНКО
Николай Леонидович
Московский государственный технический университет
им. Н.Э. Баумана

автора к разным участникам ситуации, а также выделить позитивные и негативные эффекты для каждого участника, что дает возможность более детального семантического анализа текста. Для улучшения качества словаря производился лингвистический анализ примеров в корпусах, проводился опрос носителей русского языка с помощью краудсорсинга, делался специализированный дистрибутивный анализ. Также в статье представлен подход по применению лексикона RuSentiFrames для автоматической разметки тональности отношений между упоминаемыми сущностями в большой коллекции текстов. Показано, что использование такого корпуса для предобучения модели BERT позволяет улучшить качество извлечения тональности отношений.

Близкие работы

Структурированные словари для анализа тональности

Большинство словарей оценочной лексики имеют вид простых списков с оценками тональности, которые не могут отразить сложности отношений между участниками, а также учесть различия между позитивными/негативными тональностями и фактами с негативными/позитивными последствиями. Например, в известном словаре MPQA [4] английских оценочных слов указывается, что слово *refuse* (отказать (1) кто, (2) кому, (3) в чем) имеет негативную тональность. Также описан и русский глагол «отказать» в словаре оценочных слов RuSentiLex [5]. В упрощенных подходах анализа тональности, основанных на таких словарях, предполагается, что сущности, встречающиеся рядом с отрицательным словом, получают отрицательные оценки тональности по отношению к ним.

Однако на самом деле совокупность оценок, связанных со словом «отказать», значительно сложнее. В ситуации, описываемой этим глаголом, участвуют три участника: «кто отказал», «кому отказал», «в чем отказал». Глагол «отказать» сообщает, что:

- имеется отрицательное отношение первого участника ситуации ко второму и третьему участникам;
- для второго участника ситуации имеются явные негативные последствия отказа;
- для первого участника ситуация относительно нейтральна, и никаких негативных последствий из употребления данного глагола не следует;
- при этом позиция автора к ситуации в целом и участникам не высказана.

Таким образом, с данным глаголом связан ряд оценочных ассоциаций, так называемых коннотаций. Для их описания нужно создавать специализированные структурированные словари оценочной лексики, кото-

рые позволяют для такого слова-предиката описывать набор участников ситуации и ассоциированные с ними тональности.

В работе [6] рассматриваются фреймы коннотаций для глаголов (*connotation frames*), в которых описываются предположения об оценках сущностей *X* (подлежащее) и *Y* (прямое дополнение), когда они употребляются с глаголом *V* (*XVY*): как автор относится к *X* и как к *Y*, как *X* и *Y* относятся друг к другу, улучшается или ухудшается состояние *X* и *Y* после действия *V*. В работе рассматривается 900 наиболее частотных переходных глаголов английского языка.

В работах [7, 8] авторы рассматривают оценочные фреймы для немецких глаголов. Каждый фрейм состоит из совокупности ролей, ассоциированных с глаголами, полярности, а также (положительных или отрицательных) эффектов, связанных с ролями. Рассматриваются только позиции субъекта и объекта глагола. Также описывается так называемая сигнатура глагола. Сигнатура указывает на фактуальность ролей в зависимости от различных факторов (таких как отрицание, наклонение и т. д.). Например, если глагол «*verhindern*» (затруднять) не отрицается в предложении, то его объект не находится в фактическом состоянии и его возможная полярность не должна учитываться.

В [6] рассматриваются события, которые положительно или отрицательно влияют на сущности (*goodFor/badFor*). Например, «снижение *X*» плохо для *X*, но «создать *X*» хорошо для *X*. В этой статье рассматривается вывод тональности, когда тональность выражается по отношению к плохим или хорошим событиям.

Словари для анализа тональности на русском языке

Опубликовано несколько русскоязычных словарей оценочных слов для анализа тональности. В работе [10] описан автоматически порожденный русскоязычный словарь оценочной лексики в сфере продуктов и услуг

(ProductSentiRus). ProductSentiRus получен путем применения модели машинного обучения с учителем к коллекциям отзывов пользователей в нескольких предметных областях. Он представлен в виде списка из 5 000 слов, упорядоченных по убыванию вероятности их оценочности, без разметки негативной или позитивной тональностей.

Словарь оценочных слов и выражений RuSentiLex [5] представляет собой список слов и выражений, имеющих несколько атрибутов. Единицы лексикона RuSentiLex классифицируются по четырем категориям тональности (положительные, отрицательные, нейтральные или положительные/отрицательные) и трем источникам тональности (мнение, эмоция или факт). Многозначные слова в лексиконе, имеющие разную направленность тональности в разных значениях, связаны с соответствующими понятиями русского тезауруса RuТез [11], что может помочь устранить неоднозначность тональности в определенных областях или контекстах.

Словарь LINIS Crowd был создан методом краудсорсинга [12]. Лексикон предназначен для выявления тональностей в пользовательском контенте (блоги, социальные сети), связанном с социальными и политическими вопросами. Каждое слово оценивалось не менее чем тремя добровольцами в контексте трех разных текстов и оценивалось по шкале от -2 (отрицательный) до +2 (положительный).

Несколько мультиязычных оценочных словарей включают русский язык. Словарь Чена – Скиены (Chen – Skiena, 2 876 слов) [13] был сгенерирован для 136 языков путем распространения тональностей от заданных исходных слов, включая русский. Авторы работы [14] породили русский вариант лексикона EmoLex на основе автоматического перевода английского словаря, размеченного путем краудсорсинга (4 412 русских слов). Более подробный список и анализ словарей оценочной лексики для русского языка представлен в работе [15].

Словарь оценочных фреймов RuSentiFrames

Структура фреймов

Словарь RuSentiFrames содержит совокупность оценочных фреймов, которые связаны со словами-предикатами. Предикаты – это слова или выражения, которые описывают ситуацию с некоторыми участниками. В данной работе оценочный фрейм представляет собой набор положительных или отрицательных ассоциаций (коннотаций), связанных с предикатным словом или выражением. Типы коннотаций, которые передаются в оценочных фреймах, следующие:

- отношение автора текста к участникам ситуации;
- положительные или отрицательные отношения между участниками;
- положительное или отрицательное воздействие на участников;
- положительные или отрицательные эмоциональные состояния участников, связанные с описываемой ситуацией.

Чтобы описать участников ситуации во фрейме, нужно обозначить семантические роли, специфичные для предикатов [16, 17]. Для этого используется подход ресурса PropBank [18], в котором смысловые аргументы отдельных глаголов нумеруются начиная с нуля. Для конкретного глагола Arg0 обычно представляет собой аргумент, демонстрирующий черты прототипического агента [19], а Arg1 обозначает прототипический объект ситуации или тему.

Все утверждения во фрейме снабжены оценкой уверенности, которая в настоящее время имеет два значения: 1, если предполагается, что это утверждение верно почти всегда, или 0.7, если утверждение рассматривается как верное по умолчанию. Утверждения о нейтральных тональностях, эффектах и состояниях участников ситуации во фрейм не включаются.

Рассмотрим оценочный фрейм для глагола «осудить», представленный на *рисунке 1*.

В разделе “roles” представлено, что описываемая фреймом ситуация имеет четырех участников. Для каждой роли описано, связана ли данная роль с одушевленными субъектами (SMB), неодушевленными объектами (SMTH) или участник может быть любым (ANY).

Этот фрейм описывает, что «тот, кто осуждает» A0 отрицательно относится к осуждаемому A1 из-за A2 и знает, что наказание A3 также является чем-то негативным. A1 отрицательно относится к A0 (к осуждающему) и к наказанию A3. Последствия для A1 и состояние A1 отрицательное. Эффекты обозначаются знаками «-» или «+», чтобы подчеркнуть, что эта информация отличается от тональностей. Для глагола-примера мы не можем предположить позицию автора по отношению к описываемой ситуации и ее

<p>Фрейм: осудить</p> <pre> «roles»: { [«A0»: «тот, кто осуждает», “SMB”], [«A1»: «тот, кого осуждают», “SMB”], [«A2»: «мотив, то, за что осуждают», “SMTH”], [«A3»: «то, на что осуждают», “SMTH”]], “polarity”: [[“A0” A1” neg”,1.0], [“A0” A2” neg”,1.0], [“A0” A3” neg”,1.0], [“A1” A0” neg”,1.0], [“A1” A3” neg”,1.0]], “effect”: [[“A1” -”,1.0]], “state”: [[“A1” neg”,1.0]]} </pre>
--

Рис. 1. Пример описания фрейма «осудить» в коллекции RuSentiFrames.

участникам, поэтому соответствующие утверждения во фрейме отсутствуют.

Если слова или выражения являются близкими по смыслу и имеют одинаковые роли и связанные с ними коннотации, то они относятся к одному и тому же фрейму.

Таблица 1. Количественные характеристики RuSentiFrames

Тип лексической единицы	Количество
Глаголы	3 239
Существительные	986
Словосочетания	2 553
Другие	12
Уникальные единицы	6 788
Всего	7 034

Таблица 2. Фрагмент алфавитного словника RuSentiFrames

Лексическая единица	Фрейм
апеллировать	ЖАЛОВАТЬСЯ
апелляция	ЖАЛОВАТЬСЯ
аплодировать	ПООЩРИТЬ, ПОХВАЛИТЬ
арест	АРЕСТОВАТЬ
арест по подозрению	АРЕСТОВАТЬ
арестовать	АРЕСТОВАТЬ
арестовать по подозрению	АРЕСТОВАТЬ
арестовывать	АРЕСТОВАТЬ
арестовывать по подозрению	АРЕСТОВАТЬ
ассистировать	ПОМОЧЬ
беднеть	УХУДШИТЬСЯ
бедствовать	НУЖДАТЬСЯ, БЕДСТВОВАТЬ
без внимания	ИГНОРИРОВАТЬ

Лексический состав фреймов RuSentiFrames

С конкретным фреймом могут быть связаны следующие типы языковых выражений:

- отдельные слова, в основном глаголы и существительные: *отказаться, отказ, осудить, осуждение, благодарить*;
- идиомы: *вешать лапшу на уши, взять за горло*;
- коллокации: *нанести вред, нанести обиду, нанести поражение*;
- глаголы или существительные с предлогами в постпозиции, что дает возможность снизить неоднозначность исходного слова, например: *выступить против, завязывать с*;
- свободные словосочетания, синонимичные единицам фрейма.

Например, оценочный фрейм под названием «запретить» связан с 53 словами и словосочетаниями, включая такие выражения, как: *налагать запрет, наложение запрета, закрывать доступ, закрытие доступа, прекращение доступа, прекратить доступ, налагать вето* и др.

Табл. 1 содержит количественные данные по составу RuSentiFrames. Табл. 2 содержит фрагмент алфавитного словника к фреймам.

В настоящее время лексикон RuSentiFrames содержит 311 фреймов, с которыми связано 7 034 слова и выражения.

Тестирование RuSentiFrames

Для тестирования RuSentiFrames использовались разные подходы. В частности, размечались наборы конкретные примеры для слов-предикатов, в результате можно было вывести средние оценки тональностей и сравнить с тональностями, описанными в соответствующем фрейме. Для оценки согласия экспертов по описанию фреймов были выполнены параллельные описания фреймов двумя экспертами-лингвистами. При оценке согласия оценивалось совпадение списка коннотаций и их тональность. Совпадение оценивалось как F-мера

между двумя разметками, ее значение составило 0.76 [20].

Одним из интересных экспериментов, связанных с проверкой описаний RuSentiFrames, была верификация фреймов на основе опросов носителей языка (краудсорсинга). Эксперимент был реализован в краудсорсинговой системе Яндекс.Толока [21]. Рассмотрим данное тестирование более подробно.

Для эксперимента были отобраны слова, соответствующие одному из следующих критериев:

- слова похожи по значению, но имеют разные смысловые оттенки, в частности, некоторые различия в отношении авторов к участникам, и, следовательно, эти слова относятся к разным фреймам. Например, коннотации глагола *укокошить* отличаются от коннотаций глагола *убить* тем, что, помимо негативного отношения автора к основному участнику, предположительно имеется отрицательное отношение автора ко второму участнику (кто был убит);
- слова близки по смыслу, но имеют различную тональность или интенсивность тональности отношений между участниками ситуации. Например, в предикате *смеяться* тот, кто смеется, будет предположительно отрицательно относиться к объекту ситуации. Но в глаголе *насмехаться* это негативное отношение должно быть более интенсивным;
- слова-синонимы, относящиеся к одному фрейму, но разные по стилю или выражению. В эту группу также входят случаи, когда в одном фрейме указано слово и синонимичная коллокация: *надеяться – возлагать надежду, доверять – оказать доверие*;
- слова-антонимы. В этом случае хотелось понять, как будут модифицироваться коннотации для слов-антонимов: *запре-*

тить – разрешать, улучшить – ухудшить, нарушать – соблюдать.

Для проведения краудсорсингового эксперимента было отобрано 89 предикатов в соответствии с вышеупомянутыми принципами. Затем были порождены специальные предложения с этими предикатами и вопросы о тональностях, связанных с этими предикатами. Предложения были построены искусственно с использованием нейтральных имен, как Иванов или Петров, чтобы не вызывать у аннотаторов особых ассоциаций. Например, предложение для фразы «воздать по заслугам» было такое: *Иванов воздал Петрову по заслугам*. Затем были заданы следующие вопросы:

- Как Иванов относится к Петрову?
- Как Петров относится к Иванову?
- Как автор относится к Иванову?
- Как автор относится к Петрову?

Респондентам было предложено выбрать один вариант ответа из ранжированных вариантов: от очень отрицательного (–2) до очень положительного (+2).

В результате тестирования была отмечена корреляция оценок экспертов, которые создавали ресурс RuSentiFrames, и ответов носителей русского языка. Было найдено несколько неточностей в описаниях RuSentiFrames. Проблемой эксперимента оказалось некоторое различие шкал оценок, в которых опрашивались люди в эксперименте и в описаниях RuSentiFrames.

Использование RuSentiFrames в задаче извлечения тональности отношений

Лексикон RuSentiFrames был применен для автоматической разметки коллекции текстов для задачи извлечения оценочных отношений из текстов, то есть для определения того, как упомянутые в тексте сущности относятся друг к другу. Такой корпус был затем использован для предобучения нейросетевых моделей, что привело к улучшению качества извлечения отношений. Далее в нашей статье будут рассмотрены процедура автоматической разметки и результаты использования размеченного корпуса для предобучения модели BERT [22].

Автоматическая разметка новостной коллекции с помощью RuSentiFrames

Основными этапами автоматической разметки новостей для извлечения тональности отношений между сущностями были следующие [23].

На первом этапе проводился анализ заголовков статей. Предполагалось, что наиболее кратко и явно отношения между сущностями (людьми, организациями, странами) выражены в заголовках статей. Поэтому были извлечены те статьи, где в заголовке были по крайней мере две именованные сущности и хотя бы один предикат из RuSentiFrames.

На втором этапе вычислялась тональность отношений между сущностями в заголовке. Если все предикаты в заголовке указывают на позитивную тональность между сущностями (например, *одобрить*), то предполагается, что отношение между сущностями позитивное. Если есть хотя бы один предикат с отрицательной тональностью (*осудить*), то предполагается, что отношения между сущностями негативные. Также учитывались отрицательные частицы типа *не*, которые меняют тональность на противоположную.

На третьем этапе извлеченная из заголовка тональность переносится на предложения внутри новости, которые обычно более сложно построены, то есть если та же пара сущностей встречается в одном предложении внутри текста, то считаем, что в этом предложении выражена та же тональность, что и в заголовке. Таким образом, заголовки и предложения из новостей, в которых выявлена тональность отношений между сущностями на основе RuSentFrames, становятся автоматически размеченными данными для извлечения оценочных отношений.

Наконец, для улучшения качества автоматически размеченной коллекции были рассчитаны тональности отношений между сущностями в среднем по коллекции, отобраны пары сущностей с явно негативными и позитивными отношениями, которые вместе встречались выше заданного порога (доверенные пары). Далее в размеченную коллекцию для машинного обучения включаются только те предложения, тональность отношений сущностей в которых совпала со средними оценками по коллекции. Таким образом, средняя оценка тональности отношений между сущностями по коллекции используется как дополнительный фильтрующий фактор, увеличивающий точность разметки.

Дополнительно учитывается, что сущности типа Location, не совпадающие с названиями стран, обычно в новостях не входят ни в какие оценочные отно-

шения с другими сущностями. Таким образом, это дает возможность образовать нейтральный класс отношений для предобучения классификатора отношений на три класса: позитивные, негативные, нейтральные.

Для разметки был взят новостной корпус, собранный в 2017 г. из разных новостных источников. В новостных статьях были выделены именованные сущности с помощью инструмента от DeepPavlov (<http://docs.deeppavlov.ai/en/master/features/models/NER.html>). В результате обработки коллекции новостей из 8 млн новостных статей было извлечено более 250 тыс. предложений, содержащих оценочные отношения между сущностями; полученный корпус был назван RuAttitudes (корпус может быть получен по ссылке <https://github.com/nicolay-r/RuAttitudes>). Табл. 3 содержит примеры доверенных пар с высокой уверенностью предсказанной тональности.

Постановки задачи и модели

Качество извлечения отношений между сущностями тестировалось на размеченной коллекции RuSentRel (<https://github.com/nicolay-r/RuSentRel>) [1], которая содержит статьи по международным отношениям с портала новостного ресурса ИноСМИ. В коллекции новостные тексты размечены триплетами по тональности (например, США, Россия, *neg*) на уровне документа.

Таблица 3. Примеры сущностей с высокой вероятностью тональности отношений (доверенные пары)

Субъект тональности	Объект тональности	Доля вхождений пары с определенной тональностью
Канада	Украина	0.90
Пентагон	Украина	0.90
Украина	МВФ (Международный валютный фонд)	0.80
Трамп	ИГИЛ	-0.79
Россия	ИГИЛ	-0.79
Турция	ИГИЛ	-0.83
Азербайджан	Армения	-0.93
Карабах	Азербайджан	-0.94

Извлечение оценочных отношений рассматривается как классификационная задача, организованная в формате следующих экспериментов:

1. *Двуклассовая задача*, в которой все модели должны определить класс тональности заведомо оценочного отношения.
2. *Трехклассовая задача*, в которой каждая модель может классифицировать поданный на вход «контекст с отношением» как положительный, негативный либо нейтральный классы.

Оценка результатов в обоих случаях проводится по метрике $F1(P, N)$, то есть производится макроусреднение $F1$ меры позитивного и негативного классов. Нейтральный класс не учитывается при вычислении макрмеры, поскольку в текстах большинство отношений между сущностями нейтральные, но задачей извлечения тональности отношений все-таки является нахождение оценочных отношений.

Для конкретной модели процесс обучения (и соответствующей оценки) выполняется в следующих режимах:

1. *Обучение с учителем* – извлечение отношений основано на обучающих данных коллекции RuSentRel;
2. *Применение опосредованного обучения (от англ. distant supervision)* – процесс обучения моделей предполагает дополнительное использование автоматически размеченной коллекции RuAttitudes.

Форматы применения коллекции RuAttitudes были следующими: *предобучение и дообучение* – модели изначально обучались с использованием опосредованного обучения RuAttitudes, после которого следовало дообучение (от англ. fine-tuning) предобученной модели на основе контекстов коллекции RuSentRel.

Для оценки результатов использовались два типа экспериментов:

- кросс-валидационное – в каждом разбиении объединяется коллекция RuAttitudes с каждым

обучающим блоком коллекции RuSentRel;

- фиксированное – TRAIN/TEST-разбиение – обучающий набор представляет собой комбинацию RuAttitudes с частью TRAIN.

Измерение средних значений точности (метрика Accuracy) проводилось каждые 5 эпох. Процесс обучения прекращался при превышении лимита в 200 эпох. Для избежания проблем переобучения моделей используется механизм dropout.

Для проведения экспериментов были рассмотрены языковые модели с архитектурой BERT [22]. Далее рассмотрим основные особенности представления входной информации в моделях такой архитектуры. Входная информация моделей BERT представляет собой последовательность токенов (атомарных частей слов, являющихся частью словаря модели), опционально разделенную специальным символом [SEP] на две независимые части: TextA и TextB. Такое разделение является особенностью установления связи между словами и предложениями текста путем проведения дополнительных задач на этапе предобучения моделей: 1) предсказания маскированных токенов (от англ. Masking Language Modeling) и 2) определение, является ли TextB продолжением TextA (Natural Language Inference (NLI)).

Для проведения классификации входная последовательность модели предусматривает специальный токен [CLS] (токен класса), зарезервированный перед началом основной входной последовательности. Применение языковых моделей BERT в задачах классификации выполняется с введением классификационного слоя, который отвечает за сопоставление двух последовательностей (TextA и TextB) множеству выходных классов задачи [24].

Используются два способа формирования последовательностей [24]:

- **вопросно-ответный (QA)** – подразумевает составление вопроса и записи последнего в последовательность TextB для последовательности TextA;
- **Natural Language Inference (NLI)** – подразумевает указание ожидаемой информации, которая должна быть выведена из TextA.

Таким образом, для проведения экспериментов выбраны следующие форматы представления частей входных последовательностей [24]:

1. **«без Text_B»** – использование последовательности без разделения (TextA).
2. **«Text_B QA»** – дополнение TextA вопросом в TextB.
3. **«Text_B NLI»** – дополнение TextA выводом отношения по контексту в TextB.

Для проведения этапа предобучения и применения RuAttitudes среди перечня перечисленных выше форматов было выбрано представление «Text_B NLI», которое далее обозначается как **NLI_p**.

Эксперименты

Предварительное обучение языковых моделей составляет 5 эпох. На этапе предобучения используется скорость обучения (learning rate) $2 \cdot 10^{-5}$ с коэффициентом прогрева (от англ. warm-up), равным 1, то есть в течение первой эпохи. На этапе дообучения коэффициент прогрева существенно меньше, в связи с чем внесение небольших изменений в предобученную модель позволяет сохранить особенности изначального состояния. Длина контекста для языковых моделей несколько отличается, поскольку к предварительному разбору применяется токенизация. В качестве алгоритма разбиения слов на составные части используется реализация по умолчанию. Длина результирующей последовательности ограничена 128 токенами, что позволило покрыть $\approx 95\%$ примеров без проведения усечений длин контекстов.

В эксперименте рассмотрено применение следующих языковых моделей:

- **mBERT** предобучена на текстовых данных 104 языков и поддерживает регистр букв в представлении входных последовательностей [22]. Модель mBERT доступна и распространена только в формате (формате) BASE (<https://huggingface.co/bert-base-multilingual-cased>);
- **RuBERT** [25] является дообученной версией mBERT на русскоязычных новостных данных и статьях энциклопедии «Википедия»;
- **SentRuBERT** (<https://huggingface.co/DeepPavlov/rubert-base-cased-sentence>) представляет собой версию RuBERT, дообученную на базе переведенных с помощью сервиса Google Translate на русский язык текстов корпуса SNLI [26] и русскоязычной части текстов коллекции XNLI [27].

Входными параметрами модели являются контексты с упомянутыми в них парами именованных сущностей. Табл. 4 приводит статистику числа извлеченных контекстов документов коллекции RuSentRel для разбиений фиксированного TRAIN/TEST-формата.

В случае двухклассовой классификации контексты нейтрального класса (NEU) коллекций RuAttitudes не рассматриваются. Аналогичная ситуация и для коллекции RuSentRel. Дополнительно применяется балансировка данных по числу контекстов классов то-

нальности методом дублирования (oversampling), существующих для достижения объема, равного числу контекстов наибольшего класса. В случае объединенного обучения на коллекциях RuSentRel и RuAttitudes такая балансировка применяется после объединения извлеченных контекстов обеих коллекций.

В табл. 5 приведены результаты языковых моделей [28] (официальная таблица результатов: <https://github.com/nicolay-r/RuSentRel-Leaderboard>). Влияние опосредованного обучения оказывает прирост в $\sim 2\text{--}4\%$ в двухклассовом эксперименте и $\sim 10\text{--}13\%$ в случае трех классов. Преимущество использования русскоязычно ориентированных моделей перед mBERT наблюдается в экспериментах с тремя классами. Так, при использовании RuBERT прирост качества составил от 10% по $F1_{cv}$ и 6–9% по метрике $F1_s$ (табл. 6). Применение SentRuBERT улучшает показатели модели RuBERT на 6% в случае, когда в опосредованном обучении используется RuAttitudes (табл. 6). Наилучший результат достигается при использовании NLI-формата представления входных данных.

Заключение

В статье описывается структурированный словарь оценочной лексики русского языка RuSentiFrames. Единицей словаря является оценочный фрейм, который перечисляет набор семантических ролей, связанных со словом, и описывает их положительные или отрицательные ассоциации (коннотации). Коннотации могут описывать отношение автора текста к участникам ситуации, положитель-

Таблица 4. Число контекстов, извлеченных на этапе подготовки данных из коллекций RuSentRel и RuAttitudes. Максимально допустимое число термов в контексте ограничено значением 50

Коллекция	POS	NEG	NEU
RuSentRel (TRAIN)	511	727	6 530
RuSentRel (TEST)	–	–	8 004
RuAttitudes	123 281	161 275	15 429
RuSentRel (TRAIN) + RuAttitudes	123 832	162 002	21 959

Таблица 5. Результаты применения опосредованного обучения для предобученных состояний модели BERT: mBERT, RuBERT, SentRuBERT; вторая колонка – применение RuAttitudes в обучении с форматом представления с выводом отношения по контексту в TextB («NLI_p») (наилучший результат для каждого состояния модели BERT выделен жирным шрифтом, второй наилучший результат отмечен подчеркиванием)

Модель	RuAttitudes	Результаты обучения моделей			
		2 класса		3 класса	
		F1 _{cv}	F1 _i	F1 _{cv}	F1 _i
mBERT (NLI _p + «без TEXT _B »)	☑	68.9	67.7	<u>30.5</u>	31.1
mBERT («без TEXT _B »)	–	67.0	68.9	26.9	30.0
mBERT (NLI _p + Text _B QA)	☑	69.6	65.2	30.1	35.5
mBERT (Text _B QA)	–	66.5	65.4	28.6	33.8
mBERT (NLI _p + Text _B NLI)	☑	<u>69.4</u>	<u>68.2</u>	33.6	<u>36.0</u>
mBERT (Text _B NLI)	–	67.8	58.4	29.2	37.0
RuBERT (NLI _p + «без TEXT _B »)	☑	<u>70.0</u>	69.8	35.6	35.4
RuBERT («без TEXT _B »)	–	67.8	66.2	36.8	37.6
RuBERT (NLI _p + Text _B QA)	☑	69.6	68.2	34.8	37.0
RuBERT (Text _B QA)	–	69.5	66.2	32.0	35.3
RuBERT (NLI _p + Text _B NLI)	☑	71.0	<u>68.6</u>	36.8	39.9
RuBERT (Text _B NLI)	–	68.9	66.4	29.4	<u>39.6</u>
SeniRuBERT (NLI _p + «без TEXT _B »)	☑	70.0	69.8	37.9	39.8
SentRuBERT («без TEXT _B »)	–	69.3	65.6	34.0	35.2
SentRuBERT (NLI _p + Text _B QA)	☑	69.6	64.2	38.4	41.9
SentRuBERT (Text _B QA)	–	70.2	67.1	34.3	38.9
SentRuBERT (NLI _p + Text _B NLI)	☑	70.2	<u>67.7</u>	39.0	38.0
SentRuBERT (Text _B NLI)	–	69.8	67.6	33.4	32.7
Среднее ΔF1	☑	+1.8%	+3.7%	+13.5%	+10.0%
Среднее	–	68.5	65.7	31.6	35.6

Таблица 6. Сравнение улучшения качества работы моделей RuBERT и mBERT в результате дообучения моделей; средние значения отмечены зеленым – если прирост качества более 5%, серым – если прирост менее 5%

Модель	Прирост качества работы модели, %			
	2 класса		3 класса	
	ΔF1 _{cv}	ΔF1 _i	ΔF1 _{cv}	ΔF1 _i
RuBERT/mBERT («без TEXT _B »)	1.60	3.10	16.72	13.83
RuBERT/mBERT (Text _B QA)	0.0	4.60	15.61	4.23
RuBERT/mBERT (Text _B NLI)	2.31	0.59	9.52	10.83
Среднее	1.30	2.76	13.95	9.63

Таблица 7. Сравнение улучшения качества работы моделей SentRuBERT и RuBERT в результате дообучения моделей; средние значения отмечены зеленым – если прирост качества более 5%, серым – если прирост менее 5% и красным – прирост отсутствует

Модель	Прирост качества работы модели, %			
	2 класса		3 класса	
	ΔF1 _{cv}	ΔF1 _i	ΔF1 _{cv}	ΔF1 _i
SentRuBERT/RuBERT («без TEXT _B »)	-1.41	1.75	2.99	-0.25
SentRuBERT/RuBERT (Text _B QA)	0.0	-5.87	10.34	13.24
SentRuBERT/RuBERT (Text _B NLI)	-1.13	-1.31	5.98	-4.76
Среднее	-0.85	-1.81	6.44	2.74

ные или отрицательные отношения между участниками, положительное или отрицательное воздействие на участников в результате ситуации, а также положительные или отрицательные эмоциональные состояния участников, связанные с описываемой ситуацией. В статье также описан краудсорсинговый эксперимент для тестирования фреймов RuSentiFrames. В настоящее время лексикон RuSentiFrames содержит 311 фреймов, с которыми связано 7 034 слова и выражения.

Словарь RuSentiFrames использовался для автоматической разметки текстовой коллекции новостей для извлечения отношений между упоминаемыми сущностями (корпус RuAttitudes). Включение этого корпуса в процесс обучения моделей типа BERT позволило улучшить извлечение тональности отношений.

Литература

- N. Loukachevitch, N. Rusnachenko**
B Proc. *Lecture Notes in Computer Science. TSD 2018. Text, Speech and Dialogue*, (Czech Republic, Brno, 11–14 September, 2018), Vol. 11107, Eds P. Sojka, A. Horák, I. Kopeček et al., DE, Cham, Springer-Verlag, 2018, 11107, pp. 448–458.
DOI: 10.1007/978-3-030-00794-2_4.
- A. Golubev, N. Rusnachenko, N. Loukachevitch**
B Proc. *International Conference “Dialogue-2023” (Online Conference, 14–16 June, 2023)*, Iss. 22, pp. 130–141.
DOI: 10.28995/2075-7182-2023-22-130-141.
- F. Hamborg, K. Donnay, B. Gipp**
B *Diversity, Divergence, Dialogue. iConference 2021, Ser. Lecture Notes in Computer Science, Vol. 12646*, Eds K. Toeppe, H. Yan, S.K.W. Chu, DE, Cham, Springer-Verlag, 2021, pp. 156–166.
DOI: 10.1007/978-3-030-71305-8_12.
- T. Wilson, J. Wiebe, P. Hoffmann**
B Proc. *Human Language Technology Conference and Conference on Empirical Methods in Natural Language Processing (Canada, Vancouver, 6–8 October, 2005)*, USA, PA, East Stroudsburg, ACL, 2005, pp. 347–354.
- N. Loukachevitch, A. Levchik**
B Proc. *Tenth International Conference on Language Resources and Evaluation (LREC’16) (Slovenia, Portorož, 23–28 May 2016)*, FR, Paris, ELRA, 2016, pp. 1171–1176.
- H. Rashkin, S. Singh, Y. Choi**
B Proc. *Association for Computational Linguistics Conference ACL-2016 (DE, Berlin, 7–12 August, 2016)*, Vol. 1, USA, PA, East Stroudsburg, ACL, 2016, pp. 311–322.
DOI: 10.18653/v1/P16-1030.
- M. Klenner, M. Amsler, N. Hollenstein**
B Proc. *KONVENS-2014*, DE, Hildesheim, 2014, s.n. 2014, pp. 106–115.
DOI: 10.5167/uzh-99628.
- M. Klenner, M. Amsler**
B Proc. *Tenth International Conference on Language Resources and Evaluation (LREC’16) (Slovenia, Portorož, 23–28 May 2016)*, FR, Paris, ELRA, 2016, pp. 2888–2891.
- L. Deng, J. Wiebe**
B Proc. *14th Conference of the European Chapter of the Association for Computational Linguistics (Sweden, Gothenburg, 26–30 April, 2014)*, USA, PA, East Stroudsburg, ACL, 2014, pp. 377–385.
DOI: 10.3115/v1/E14-1040.
- I. Chetviorkin, N. Loukachevitch**
B Proc. *COLING-2012 (India, Mumbai, 8–15 December, 2012)*, IN, Mumbai, The COLING 2012 Organizing Committee Publ., 2012, pp. 593–610.
- N. Loukachevitch, B. Dobrov**
B Proc. *Seventh Global Wordnet Conference (Estonia, Tartu, 25–29 January, 2014)*, Eds H. Oray, C. Fellbaum, P. Vossen, EE, Tartu, University of Tartu Press, 2014, pp. 154–162.
- O. Koltsova, S. Alexeeva, S. Kolcov**
B *Computational Linguistics and Intellectual Technologies: Proc. International Conference “Dialogue-2016” (RF, Moscow, 1–4 July, 2016)*, RF, Moscow, RGGU, pp. 277–287.
- Y. Chen, S. Skiena**
B Proc. *52nd Annual Meeting of the Association for Computational Linguistics, (USA, MD, Baltimore, 23–25 June, 2014)*, USA, PA, East Stroudsburg, ACL, pp. 383–389. DOI: 10.3115/v1/P14-2063.
- S. Mohammad, P. Turney**
Computational Intelligence, 2013, 29(3), 436.
DOI: 10.1111/j.1467-8640.2012.00460.x.
- E. Kotelnikov, T. Peskicheva, A. Kotelnikova**
B Proc. *Conference on Artificial Intelligence and Natural Language. AINL 2018. Communications in Computer and Information Science (Russia, Snt. Petersburg, 17–19 October, 2018)*, Vol. 930, DE, Cham, Springer-Verlag, 2018, pp. 139–151. DOI: 10.1007/978-3-030-01204-5_14.
- R. Jackendoff**
Semantic Structures, USA, MA, Cambridge, The MIT Press, 1992, 338 pp.
- C.J. Fillmore, C.F. Baker**
B Proc. *NAACL 2001 Workshop: Wordnet and Other Lexical Resources: Applications, Extensions and Customizations (USA, PA, Pittsburgh, 3–4 June, 2001)*, USA, PA, Pittsburgh, ACL, 2001, 193 pp.
- M. Palmer, D. Gildea, P. Kingsbury**
Computational linguistics, 2005, 31(1), 71.
DOI: 10.1162/0891201053630264.
- D. Dowty**
Language, 1991, 67(3), 547. DOI: 10.2307/415037.
- N. Loukachevitch, N. Rusnachenko**
B *Computational Linguistics and Intellectual Technologies: Proc. International Conference “Dialogue-2020” (RF, Moscow, 17–20 June, 2020)*, RF, Moscow, RGGU Publ., 2020, pp. 541–552.
- I. Matueva, N. Loukachevitch**
B *Recent Trends in Analysis of Images, Social Networks and Texts: 9th International Conference. AIST 2020 (RF, Moscow, Skolkovo, 15–16 October, 2020)*, DE, Cham, Springer-Verlag, 2021, pp. 52–64.
DOI: 10.1007/978-3-030-71214-3.
- J. Devlin, M. Chang, K. Lee, K. Toutanova**
B Proc. *2019 Conference of the North American Chapter of the Association for Computational Linguistics: Human Language Technologies (USA, MN, Minneapolis, 2–7 June, 2019)*, USA, PA, East Stroudsburg, ACL, 2019, 1, pp. 4171–4186.
DOI: 10.18653/v1/N19-1423.

23. **N. Rusnachenko, N. Loukachevitch, E. Tutubalina**
 В Proc. International Conference on Recent Advances in Natural Language Processing (RANLP 2019) (Bulgaria, Varna, 2–4 September, 2019), BG, Varna, INCOMA Ltd., 2019, pp. 1022–1030.
 DOI: 10.26615/978-954-452-056-4_118.
24. **C. Sun, L. Huang, X. Qiu**
 В Proc. 2019 Conference of the North American Chapter of the Association for Computational Linguistics: Human Language Technologies (USA, MN, Minneapolis, 2–7 June, 2019), Vol. 1, USA, PA, East Stroudsburg, ACL, 2019, pp. 380–385.
 DOI: 10.18653/v1/N19-1035.
25. **Y. Kuratov, M. Arkhipov**
 В Computational Linguistics and Intellectual Technologies: Proc. International Conference “Dialogue-2019” (RF, Moscow, 29 May – 1 June, 2019), RF, Moscow, RGGU, 2019, pp. 333–339.
26. **S.R. Bowman, G. Angeli, C. Potts, C. D. Manning**
 В Proc. 2015 Conference on Empirical Methods in Natural Language Processing (PT, Lisbon, 17–21 September, 2015), USA, NY, New-York, Currain Associates, 2015, pp. 632–642.
 DOI: 10.18653/v1/D15-1075.
27. **A. Conneau, K. Khandelwal, N. Goyal, V. Chaudhary, G. Wenzek, F. Guzmán, E. Grave, M. Ott, L. Zettlemoyer, V. Stoyanov**
 В Proc. 58th Annual Meeting of the Association for Computational Linguistics (online conference, 5–10 July, 2020), USA, PA, East Stroudsburg, ACL, 2020, pp. 8440–8451.
 DOI: 10.18653/v1/2020.acl-main.747.
28. **Н.Л. Русначенко**
 Труды ИСП РАН, 2021, 33(3), 199.
 DOI: 10.15514/ISPRAS-2021-33(3)-14.

English

Sentiment Frames for Russian: Creation, Testing, Use*

Natalia V. Loukachevitch
 Lomonosov Moscow State University
 1/4 Leninskie Gory,
 Moscow, 119899, Russia
 louk_nat@mail.ru

Nikolay L. Rusnachenko
 Bauman Moscow State Technical
 University
 5-1 Baumanskaya 2nd Str.,
 Moscow, 105005, Russia
 kolayrus@yandex.ru

Abstract

In this paper we describe the lexicon RuSentiFrames for Russian, where predicate words and expressions are collected and linked to so-called sentiment frames conveying several types of presupposed information on attitudes and effects. We applied the created frames in the task of extracting attitudes from a large mass-media news collection of texts in Russian. Experiments have shown that the use of RuAttitudes for fine-tuning of BERT-like models leads to an increase in the quality of extracting the sentiment of relations.

Keywords: sentiment analysis, connotation, language models.

*The work was financially supported by RFBR (projects 16-29-09606 and 20-07-01059).

Images & Tables

Фрейм: осудить
<pre> «roles»: { [«A0»: «тот, кто осуждает», “SMB”], [«A1»: «тот, кого осуждают», “SMB”], [«A2»: «мотив, то, за что осуждают», “SMTH”], [«A3»: «то, на что осуждают», “SMTH”]}, “polarity”: [[“A0”” A1””neg”,1.0], [“A0”” A2””neg”,1.0], [“A0”” A3””neg”,1.0], [“A1”” A0””neg”,1.0], [“A1”” A3””neg”,1.0]], “effect”: [[“A1””-”,1.0]], “state”: [[“A1””neg”,1.0]]} </pre>

Fig. 1. An example of a description of the frame “condemn” in the RuSentiFrames collection.

Table 1. Quantitative characteristics of RuSentiFrames

Type of lexical item	Count
Verbs	3 239
Nouns	986
Phrases	2 553
Other	12
Unique entries	6 788
Total	7 034

Table 2. Fragment of the alphabetical dictionary RuSentiFrames

Lexical item	Frame Value
апеллировать (to appeal)	ЖАЛОВАТЬСЯ (to complain)
апелляция (appeal)	ЖАЛОВАТЬСЯ (to complain)
аплодировать (to applaud)	ПООЩРИТЬ, ПОХВАЛИТЬ (encourage, praise)
арест (arrest)	АРЕСТОВАТЬ (to arrest)
арест по подозрению (arrest on suspicion)	АРЕСТОВАТЬ (to arrest)
арестовать (to arrest someone)	АРЕСТОВАТЬ (to arrest)
арестовать по подозрению (to arrest someone on suspicion)	АРЕСТОВАТЬ (to arrest)
арестовывать (to arrest somebody)	АРЕСТОВАТЬ (to arrest)
арестовывать по подозрению (to arrest somebody on suspicion)	АРЕСТОВАТЬ (to arrest)
ассистировать (to assist)	ПОМОЧЬ (to help)
беднеть (to become poor)	УХУДШИТЬСЯ (to get worse)
бедствовать (to be poor)	НУЖДАТЬСЯ, БЕДСТВОВАТЬ (need, to be poor)
без внимания (without attention)	ИГНОРИРОВАТЬ (to ignore)

Table 3. Examples of entities with a high probability of relationship sentiment (trusted pairs)

Sentiment Subject	Sentiment Object	Proportion of pair occurrence of the defined sentiment
Canada	Ukraine	0.90
The Pentagon	Ukraine	0.90
Ukraine	IMF (International Monetary Fund)	0.80
Trump	IGIL	-0.79
Russia	IGIL	-0.79
Turkey	IGIL	-0.83
Azerbaijan	Армения	-0.93
Karabakh	Azerbaijan	-0.94

Table 4. The number of contexts extracted at the data preparation stage from the RuSentRel and RuAttitudes collections; the maximum allowed number of terms in a context is limited to 50

Collection	POS	NEG	NEU
RuSentRel (TRAIN)	511	727	6 530
RuSentRel (TEST)	–	–	8 004
RuAttitudes	123 281	161 275	15 429
RuSentRel (TRAIN) + RuAttitudes	123 832	162 002	21 959

Table 5. Results of using mediated learning for pretrained states of the BERT model: mBERT, RuBERT, SentRuBERT; second column – application of RuAttitudes in training with a presentation format with inference of attitude by context in TextB (“NLIp”) (the best result for each state of the BERT model is in bold, the second best result is underlined)

Model	RuAttitudes	Model training results			
		2 classes		3 classes	
		$F1_{c_v}$	$F1_t$	$F1_{c_v}$	$F1_t$
mBERT (NLI _p + «без TEXT _B »)	☑	68.9	67.7	<u>30.5</u>	31.1
mBERT («без TEXT _B » –)	–	67.0	68.9	26.9	30.0
mBERT (NLI _p + Text _B QA)	☑	69.6	65.2	30.1	35.5
mBERT (Text _B QA)	–	66.5	65.4	28.6	33.8
mBERT (NLI _p + Text _B NLI)	☑	<u>69.4</u>	<u>68.2</u>	33.6	<u>36.0</u>
mBERT (Text _B NLI)	–	67.8	58.4	29.2	37.0
RuBERT (NLI _p + «без TEXT _B »)	☑	<u>70.0</u>	69.8	<u>35.6</u>	35.4
RuBERT («без TEXT _B »)	–	67.8	66.2	36.8	37.6
RuBERT (NLI _p + Text _B QA)	☑	69.6	68.2	34.8	37.0
RuBERT (Text _B QA)	–	69.5	66.2	32.0	35.3
RuBERT (NLI _p + Text _B NLI)	☑	71.0	<u>68.6</u>	36.8	39.9
RuBERT (Text _B NLI)	–	68.9	66.4	29.4	<u>39.6</u>
SeniRuBERT (NLI _p + «без TEXT _B »)	☑	70.0	69.8	37.9	39.8
SentRuBERT («без TEXT _B »)	–	69.3	65.6	34.0	35.2
SentRuBERT (NLI _p + Text _B QA)	☑	69.6	64.2	38.4	41.9
SentRuBERT (Text _B QA)	–	70.2	67.1	34.3	38.9
SentRuBERT (NLI _p + Text _B NLI)	☑	70.2	<u>67.7</u>	39.0	38.0
SentRuBERT (Text _B NLI)	–	69.8	67.6	33.4	32.7
Mean $\Delta F1$	☑	+1.8%	+3.7%	+13.5%	+10.0%
Mean	–	68.5	65.7	31.6	35.6

Table 6. The performance quality of the RuBERT model in comparison with the mBERT performance as a result of models fine-tuning; the average values are highlighted in green (if the quality increase is more 5%) or gray (if the increase less than 5%)

Model	Increase in model performance quality, %			
	2 classes		3 classes	
	$\Delta F1_{c_v}$	$\Delta F1_t$	$\Delta F1_{c_v}$	$\Delta F1_t$
RuBERT/mBERT («без TEXT _B »)	1.60	3.10	16.72	13.83
RuBERT/mBERT (Text _B QA)	0.0	4.60	15.61	4.23
RuBERT/mBERT (Text _B NLI)	2.31	0.59	9.52	10.83
Mean	1.30	2.76	13.95	9.63

Table 7. The performance quality of the SentRuBERT model in comparison with RuBERT performance as a result of additional training of models; average values are marked in green (if the quality increase more than 5%), gray (if the increase less than 5%) and red (if there is no increase)

Model	Increase in model performance quality, %			
	2 classes		3 classes	
	$\Delta F1_{c_v}$	$\Delta F1_t$	$\Delta F1_{c_v}$	$\Delta F1_t$
SentRuBERT/RuBERT («без TEXT _B »)	-1.41	1.75	2.99	-0.25
SentRuBERT/RuBERT (TEXT _B QA)	0.0	-5.87	10.34	13.24
SentRuBERT/RuBERT (TEXT _B NLI)	-1.13	-1.31	5.98	-4.76
Mean	-0.85	-1.81	6.44	2.74

References

- N. Loukachevitch, N. Rusnachenko**
In Proc. *Lecture Notes in Computer Science. TSD 2018. Text, Speech and Dialogue*, (Czech Republic, Brno, 11–14 September, 2018), Vol. 11107, Eds P. Sojka, A. Horák, I. Kopeček et al., DE, Cham, Springer-Verlag, 2018, 11107, pp. 448–458.
DOI: 10.1007/978-3-030-00794-2_4.
- A. Golubev, N. Rusnachenko, N. Loukachevitch**
In Proc. *International Conference "Dialogue-2023" (Online Conference, 14–16 June, 2023)*, Iss. 22, pp. 130–141.
DOI: 10.28995/2075-7182-2023-22-130-141.
- F. Hamborg, K. Donnay, B. Gipp**
In *Diversity, Divergence, Dialogue. iConference 2021, Ser. Lecture Notes in Computer Science, Vol. 12646*, Eds K. Toeppe, H. Yan, S.K.W. Chu, DE, Cham, Springer-Verlag, 2021, pp. 156–166.
DOI: 10.1007/978-3-030-71305-8_12.
- T. Wilson, J. Wiebe, P. Hoffmann**
In Proc. *Human Language Technology Conference and Conference on Empirical Methods in Natural Language Processing (Canada, Vancouver, 6–8 October, 2005)*, USA, PA, East Stroudsburg, ACL, 2005, pp. 347–354.
- N. Loukachevitch, A. Levchik**
In Proc. *Tenth International Conference on Language Resources and Evaluation (LREC'16) (Slovenia, Portorož, 23–28 May 2016)*, FR, Paris, ELRA, 2016, pp. 1171–1176.
- H. Rashkin, S. Singh, Y. Choi**
In Proc. *Association for Computational Linguistics Conference ACL-2016 (DE, Berlin, 7–12 August, 2016)*, Vol. 1, USA, PA, East Stroudsburg, ACL, 2016, pp. 311–322.
DOI: 10.18653/v1/P16-1030.
- M. Klenner, M. Amsler, N. Hollenstein**
In Proc. *KONVENS-2014*, DE, Hildesheim, 2014, s.n. 2014, pp. 106–115.
DOI: 10.5167/uzh-99628.
- M. Klenner, M. Amsler**
In Proc. *Tenth International Conference on Language Resources and Evaluation (LREC'16) (Slovenia, Portorož, 23–28 May 2016)*, FR, Paris, ELRA, 2016, pp. 2888–2891.
- L. Deng, J. Wiebe**
In Proc. *14th Conference of the European Chapter of the Association for Computational Linguistics (Sweden, Gothenburg, 26–30 April, 2014)*, USA, PA, East Stroudsburg, ACL, 2014, pp. 377–385.
DOI: 10.3115/v1/E14-1040.
- I. Chetviorkin, N. Loukachevitch**
In Proc. *COLING-2012 (India, Mumbai, 8–15 December, 2012)*, IN, Mumbai, The COLING 2012 Organizing Committee Publ., 2012, pp. 593–610.
- N. Loukachevitch, B. Dobrov**
In Proc. *Seventh Global Wordnet Conference (Estonia, Tartu, 25–29 January, 2014)*, Eds H. Oray, C. Fellbaum, P. Vossen, EE, Tartu, University of Tartu Press, 2014, pp. 154–162.
- O. Koltsova, S. Alexeeva, S. Kolcov**
In *Computational Linguistics and Intellectual Technologies: Proc. International Conference "Dialogue-2016" (RF, Moscow, 1–4 July, 2016)*, RF, Moscow, RGGU, pp. 277–287.
- Y. Chen, S. Skiena**
In Proc. *52nd Annual Meeting of the Association for Computational Linguistics, (USA, MD, Baltimore, 23–25 June, 2014)*, USA, PA, East Stroudsburg, ACL, pp. 383–389.
DOI: 10.3115/v1/P14-2063.
- S. Mohammad, P. Turney**
Computational Intelligence, 2013, 29(3), 436.
DOI: 10.1111/j.1467-8640.2012.00460.x.
- E. Kotelnikov, T. Peskicheva, A. Kotelnikova**
In Proc. *Conference on Artificial Intelligence and Natural Language. AINL 2018. Communications in Computer and Information Science (Russia, Snt. Petersburg, 17–19 October, 2018)*, Vol. 930, DE, Cham, Springer-Verlag, 2018, pp. 139–151.
DOI: 10.1007/978-3-030-01204-5_14.
- R. Jackendoff**
Semantic Structures, USA, MA, Cambridge, The MIT Press, 1992, 338 pp.
- C.J. Fillmore, C.F. Baker**
In Proc. *NAACL 2001 Workshop: Wordnet and Other Lexical Resources: Applications, Extensions and Customizations (USA, PA, Pittsburgh, 3–4 June, 2001)*, USA, PA, Pittsburgh, ACL, 2001, 193 pp.
- M. Palmer, D. Gildea, P. Kingsbury**
Computational linguistics, 2005, 31(1), 71.
DOI: 10.1162/0891201053630264.
- D. Dowty**
Language, 1991, 67(3), 547. DOI: 10.2307/415037.
- N. Loukachevitch, N. Rusnachenko**
In *Computational Linguistics and Intellectual Technologies: Proc. International Conference "Dialogue-2020" (RF, Moscow, 17–20 June, 2020)*, RF, Moscow, RGGU Publ., 2020, pp. 541–552.
- I. Matueva, N. Loukachevitch**
In *Recent Trends in Analysis of Images, Social Networks and Texts: 9th International Conference. AIST 2020 (RF, Moscow, Skolkovo, 15–16 October, 2020)*, DE, Cham, Springer-Verlag, 2021, pp. 52–64.
DOI: 10.1007/978-3-030-71214-3.
- J. Devlin, M. Chang, K. Lee, K. Toutanova**
In Proc. *2019 Conference of the North American Chapter of the Association for Computational Linguistics: Human Language*

- Technologies (USA, MN, Minneapolis, 2–7 June, 2019)*, USA, PA, East Stroudsburg, ACL, 2019, 1, pp. 4171–4186.
DOI: 10.18653/v1/N19-1423.
23. **N. Rusnachenko, N. Loukachevitch, E. Tutubalina**
In *Proc. International Conference on Recent Advances in Natural Language Processing (RANLP 2019) (Bulgaria, Varna, 2–4 September, 2019)*, BG, Varna, INCOMA Ltd., 2019, pp. 1022–1030.
DOI: 10.26615/978-954-452-056-4_118.
24. **C. Sun, L. Huang, X. Qiu**
In *Proc. 2019 Conference of the North American Chapter of the Association for Computational Linguistics: Human Language Technologies (USA, MN, Minneapolis, 2–7 June, 2019)*, Vol. 1, USA, PA, East Stroudsburg, ACL, 2019, pp. 380–385.
DOI: 10.18653/v1/N19-1035.
25. **Y. Kuratov, M. Arkhipov**
In *Computational Linguistics and Intellectual Technologies: Proc. International Conference “Dialogue-2019” (RF, Moscow, 29 May – 1 June, 2019)*, RF, Moscow, RGGU, 2019, pp. 333–339.
26. **S.R. Bowman, G. Angeli, C. Potts, C. D. Manning**
In *Proc. 2015 Conference on Empirical Methods in Natural Language Processing (PT, Lisbon, 17–21 September, 2015)*, USA, NY, New-York, Currain Associates, 2015, pp. 632–642.
DOI: 10.18653/v1/D15-1075.
27. **A. Conneau, K. Khandelwal, N. Goyal, V. Chaudhary, G. Wenzek, F. Guzmán, E. Grave, M. Ott, L. Zettlemoyer, V. Stoyanov**
In *Proc. 58th Annual Meeting of the Association for Computational Linguistics (online conference, 5–10 July, 2020)*, USA, PA, East Stroudsburg, ACL, 2020, pp. 8440–8451.
DOI: 10.18653/v1/2020.acl-main.747.
28. **N.L. Rusnachenko**
Proc. ISP RAS [Trudy ISP RAN], 2021, 33(3), 199 (in Russian).
DOI: 10.15514/ISPRAS-2021-33(3)-14.

К вопросу тепловой устойчивости систем металлизации и контактов ультрабольших интегральных схем*

М.В. Корячко, В.К. Николаев, Д.Е. Пшонкин, А.А. Скворцов

Работа посвящена разработке метода диагностики тепловых перегрузок систем металлизации ультрабольших интегральных схем. Рассматриваемые системы металлизации толщиной 0.5 мкм с подслоями толщиной 0.1 мкм (ширина Al-пленки составляла 7–70 мкм) подвергались воздействию одиночных прямоугольных импульсов тока длительностью не более 600 мкс и амплитудой до $8 \cdot 10^{10}$ А/м². По экспериментальным осциллограммам проведено моделирование температурных полей, проанализированы процессы плавления в многослойных тонкопленочных системах. Обнаружено, что при воздействии одиночного прямоугольного импульса тока длительностью, не превышающей 80 мкс, и энергией 85 мДж приоритетным процессом разрушения структуры являются процессы оплавления металлической пленки. Увеличение длительности импульсов ($\tau > 80$ мкс) меняет приоритет тепловой деградации, и основным механизмом становится контактное плавление. Показано, что наличие подслоев титана и оксида кремния увеличивает тепловую «нагрузку» на слои металлизации и может привести к снижению величины критической плотности тока. На примере системы Al–Ti–Si выявлено, что изотермический отжиг приводит к улучшению теплопроводящих свойств системы и увеличению критических плотностей тока.

Ключевые слова: УБИС, система металлизации, тепловые процессы, импульс тока, тонкопленочная система.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №18-29-27005).

Введение

Одной из главных задач при разработке новых видов микропроцессоров и интегральных схем является развитие технологии изготовления приборов на основе сложных полупроводниковых систем [1]. Однако, несмотря на разработку и внедрение новых материалов, проблема межсоединений и контактных явлений на границах «металл–полупроводник» по-прежнему остается одной из наиболее актуальных. Это связано как с продолжающейся тенденцией минитюаризации структур, так и с физикой работы контактов «металл–полупроводник» на микро- и наноуровне [2].

К примеру, в [3] подробно исследованы ухудшения электрических параметров для устройств GaN при повторяющемся напряжении переключения. Авторы рассматривают основные механизмы деградации,

связанные с инъекцией горячих электронов, и деградации металлической пленки затвора при многократном переключении. Кроме того, начиная с некоторого уровня интеграции полупроводниковых приборов задержки сигналов в межсоединениях могут превышать задержки в самих структурах. Следует также отметить, что при уменьшении поперечного сечения проводников появляются проблемы, связанные с электромиграцией в тонких металлических пленках и омическими контактами [4, 5].

Особое внимание следует уделить и технологической сложности при создании современных систем метал-



КОРЯЧКО

Марина Валерьевна

Московский политехнический университет



НИКОЛАЕВ

Владимир

Константинович

Московский политехнический университет



ПШОНКИН

Данила Евгеньевич

Московский политехнический университет



СКВОРЦОВ

Аркадий Алексеевич

Московский политехнический университет

лизации, в том числе в структурах с *p-n*-переходами с малой глубиной залегания [5, 6]. При изготовлении полупроводниковых структур в качестве материала межсоединений и омических контактов к кремнию широкое распространение получили пленки алюминия [6], что связано с высокой электропроводностью, хорошей технологичностью, отсутствием в системе Al-Si химических соединений, а также химической стойкостью Al в окислительной среде.

Наряду с ранее перечисленными достоинствами, металлизация алюминием обладает рядом существенных недостатков, важнейшими из которых являются: склонность к электромиграции; возможность короткого замыкания через диэлектрик в многоуровневых системах металлизации вследствие образования острых выступов на пленке в результате электромиграции и рекристаллизации Al; высокая диффузионная подвижность Al по границам зерен; низкая точка плавления эвтектики системы Al-Si (577 °C); невысокая механическая прочность пленок Al; невозможность присоединения выводов с помощью пайки и т. д. [7, 8].

В связи с этим в интегральных схемах и транзисторах с мелкими *p-n*-переходами применяют многослойные системы с подслоями металлов, в том числе Al, для получения основного токоведущего слоя. При этом обычно первый слой (подслой) металла обладает высокой адгезией как к кремнию, так и к двуокиси кремния и одновременно имеет малые значения коэффициентов растворимости и диффузии в этих материалах. Этим требованиям удовлетворяет титан. К примеру, использование омических контактов с подслоем титана в быстро действовавших интегральных схемах позволило в 20 раз увеличить время наработки на отказ по сравнению с бинарной системой Al-Si [9].

Постоянное увеличение электро-тепловых нагрузок на такие объекты стимулирует проведение исследований силового (вплоть до разруши-

тельного) воздействия электрических полей на проводниковые системы [10], что представляется весьма актуальным направлением. Кроме того, электрический взрыв проводников активно используется сегодня в различных прикладных задачах: посредством электрического взрыва возможно реализовать синтез биметаллических наночастиц из несмешивающихся металлов (например, железа и свинца [11]), изготавливать порошки из проволок (Cu-Ni [12] и Cu [13]), моделировать тепловые перегрузки полупроводниковых структур в автомобильной электронике [14] и т. д.

Кроме того, процессы электрического взрыва проводниковых пленок, нанесенных на поверхности различных полупроводников и диэлектриков, сопровождаются (на завершающих этапах) формированием и миграцией капель расплава по поверхности. Эти вопросы тесно связаны с решением задачи управления процессами растекания жидких фаз по поверхности твердых тел в различных внешних полях [15, 16].

Вот почему цель данной работы связана с изучением вопросов тепловой устойчивости систем металлизации и контактов ультрабольших интегральных схем при нестационарных электротепловых воздействиях.

Материалы и методы

Для проведения экспериментов были сформированы структуры типа «металл-полупроводник» (Al-Si) и «металл-подслой-полупроводниковая пластина» Al-(Ti,Ni,SiO₂,Si₃N₄)-Si, Cu-Si,Cu(с углеродными нанотрубками)-Si. В роли основного токопроводящего слоя выступал алюминий (Al), как наиболее распространенный материал слоев металлизации в полупроводниковых структурах [17]. В роли металлических подслоев выступали титан (Ti) и никель (Ni), улучшающие контактные, адгезионные и барьерные свойства токопроводящих систем [5].

В качестве подложек использовались легированные бором кремниевые пластины, ориентированные в направлении (111), с удельным сопротивлением $\rho=0.01$ Ом·см. Для обеспечения чистоты эксперимента и предотвращения попадания примеси в межоперационных процессах напыление пленки Al и пленки подслоя (Ti,Ni) осуществлялось в едином технологическом цикле [18]. Температура подложек ($T=373$ К) и рабочее давление в процессе напыления ($p=7 \cdot 10^{-4}$ Па) поддерживались постоянными и контролировались предварительно отградуированной платино-платинородиевой (Pt-PtRo) термопарой, находящейся вблизи напыляемых пластин, и вакуумметром. Скорости напыления Ti, Ni составляли $\sim(1.0 \div 1.5)$ нм/с, а алюминия ~ 2 нм/с. Толщина металлического подслоя h_2 варьировалась в диапазоне 80÷100 нм, а толщина алюминиевой пленки h_1 была не менее 2 мкм [19].

Тестовая структура формировалась методом оптической фотолитографии. Внешний вид структуры приведен на рисунке 1*b*.

Для соединения контактных площадок кристалла нами использовалось соединение при помощи проводочных выводов. В нашем случае микросоединения были выполнены алюминиевой проволокой диаметром 75 мкм. Для выполнения микросварных соединений была использована ультразвуковая микросварка (УЗС). В нашем случае при УЗС прижимное усилие соединяемых элементов не превышало 250 мН, энергия ультразвука частотой $f \sim 76$ кГц не превышала 60 мВт, а время сварки составляло 50 мс.

Изучение микроструктуры осуществлялось с помощью оптической (микроскопы Метам-Р1, МИИ-4) и электронной микроскопии (был использован высокоразрешающий автоэмиссионный сканирующий электронный микроскоп JEOL-JSM 7500F).

Для исследования особенностей теплового разрушения структур нами использовался осциллографический метод. Регистрация температурных изменений в тонкопленочной структуре производилась по методике, детально описанной в [20]. Через дорожку металлизации пропускались прямоугольные импульсы тока

с осциллографической регистрацией падения напряжения $U(t)$ с участка тестовой структуры. Форма сигнала $U(t)$ описывала динамику нагрева системы в процессе прохождения токового импульса.

Известно [18, 20], что прохождение через дорожку металлизации токового импульса может приводить к процессам контактного плавления (при достижении на границе раздела Al-Si температуры плавления эвтектики $T_{ev} = 850$ К) и процессам расплавления алюминиевой пленки (при достижении температуры плавления алюминия $T_l = 934$ К).

Ранее [18, 21] установлено, что развитие процессов контактного плавления и электродеградации для систем Al-Si может происходить при нагреве тонкопленочных систем импульсом тока с энергией до 250 мДж и длительностью в интервале 50÷1000 мкс. Характерный вид зависимости $U(t)$ при

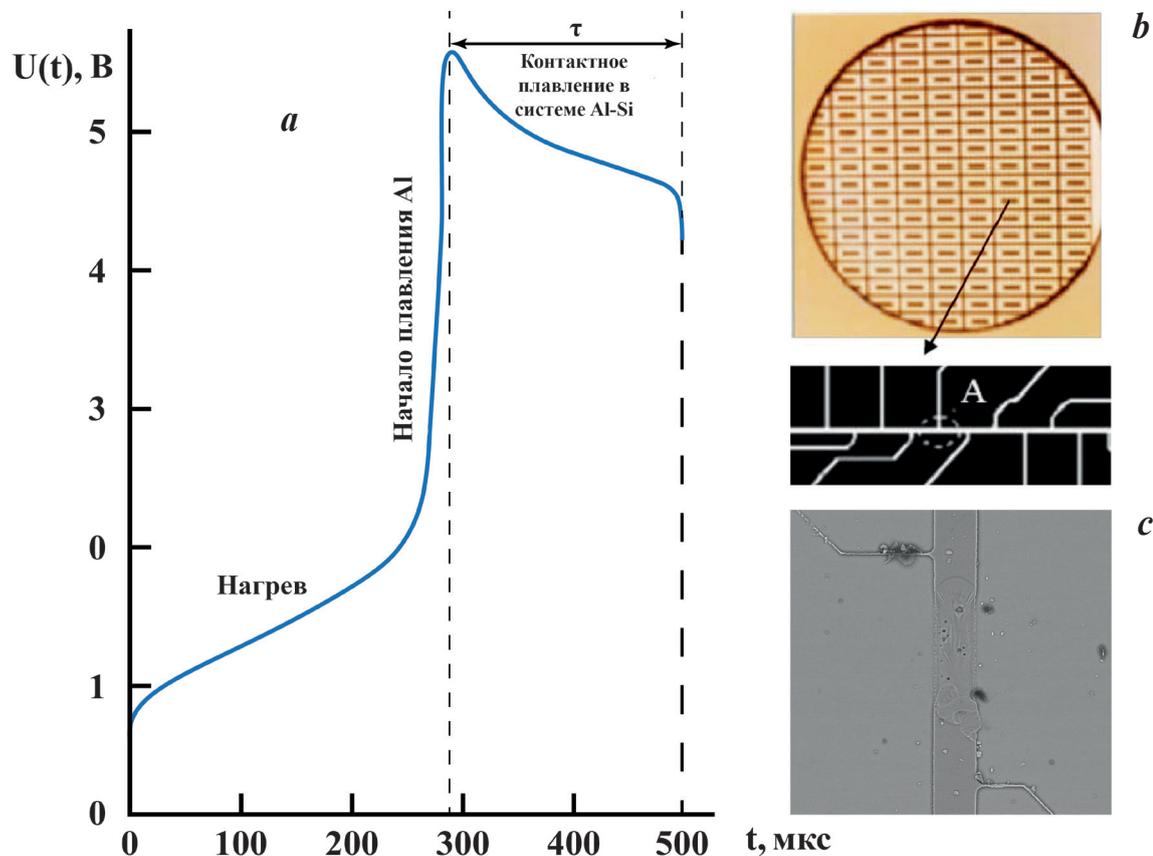


Рис. 1. *a* – Осциллограмма $U(t)$ при прохождении одиночного импульса тока амплитудой $j = 5.8 \cdot 10^{10}$ А/м², длительность импульса $\tau = 500$ мкс, через алюминиевую дорожку металлизации, лежащую на Si. Толщина алюминиевой пленки – 3 мкм, длина и ширина – 5 мм и 50 мкм соответственно, толщина кремниевой подложки – 1 мм. Зона τ – время контактного плавления. *b* – Вид тестовых структур; *c* – РЭМ-структуры Al-Si после прохождения прямоугольного импульса тока.

пропускании импульса тока прямоугольной формы различной амплитуды при длительности импульса $\tau=500$ мкс имеет вид, представленный на рис. 1а:

Начало деградации связывалось нами с моментом отклонения потенциала $U(t)$ от монотонного роста (рис. 1а). Поэтому, используя серию осциллограмм (рис. 2), мы определили области безопасной работы контакта (штрихпунктирная линия на рис. 2).

Подобные «критические» области работы структуры при электротепловых нагрузках (область «II» рис. 2) могут приводить к возникновению механических напряжений, ввиду чего возникают объемные закристаллизованные участки волнообразного характера, а также сколы и трещины в приповерхностных слоях кремния (рис. 3). Подобная деформация в кремниевой подложке создает напряженно-деформированный след, состояние в котором близко к двух- или трехосному сжатию [21].

Конфигурация следа при прохождении импульса с критической плотностью тока через металлизацию шириной b_0 и толщиной δ_0 изображена на рис. 4.

Увеличение мощности импульсного воздействия (зона II, рис. 2) приводит к процессам деградации в алюминиевой системе металлизации с учетом процессов электропереноса и развитием процессов контактного плавления.

Таким образом, при локальном поверхностном нагреве металлизированного участка поверхности импульсом тока (амплитуда $j > 8 \cdot 10^{10}$ А/м², длительность не более 600 мкс, энергия до 0.1 Дж) экспериментально зафиксирована существенная неоднородность дорожки металлизации после прохождения импульса (рис. 3а, б, рис. 4б).

Нами установлено [19, 23], что развитие процессов контактного плавления и электродеградации для бинарных (Al-Si) и многослойных (Al-Ti-Si, Al-Ni-Si) структур может происходить при нагреве тонкопленочных систем импульсом тока с энергией от 250 мДж и длительностью от 50 мкс.

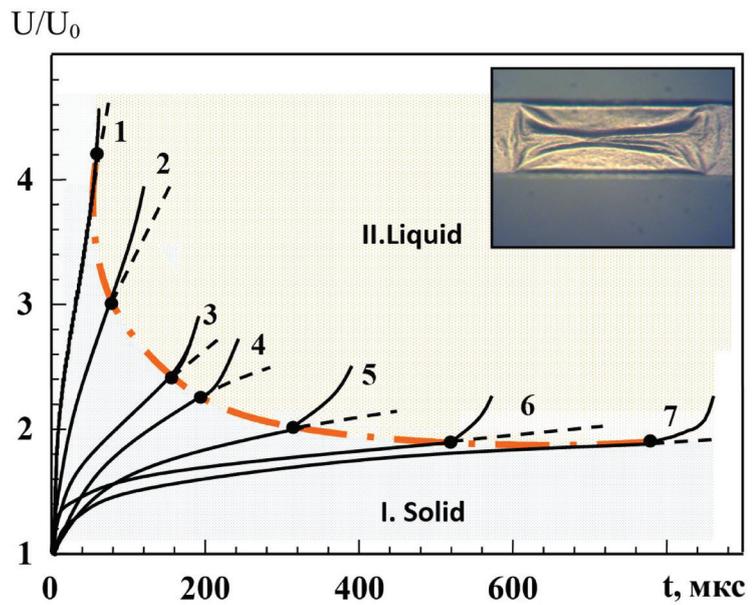


Рис. 2. Область безопасной работы контакта Al-Si (зона I.Solid) при прохождении через структуру одиночного прямоугольного импульса тока амплитудой: 1 - $j=8.8 \cdot 10^{10}$ А/м²; 2 - $8.6 \cdot 10^{10}$ А/м²; 3 - $8.2 \cdot 10^{10}$ А/м²; 4 - $6.7 \cdot 10^{10}$ А/м²; 5 - $6.6 \cdot 10^{10}$ А/м²; 6 - $6.1 \cdot 10^{10}$ А/м²; 7 - $5.8 \cdot 10^{10}$ А/м². Точки 1-7 – момент отклонения осциллограмм, связанный с началом процессов контактного плавления на границе Al-Si и оплавления Al-пленки. На вставке: микроскопия структуры при $j=5.8 \cdot 10^{10}$ А/м², длительность импульса $\tau=500$ мкс.

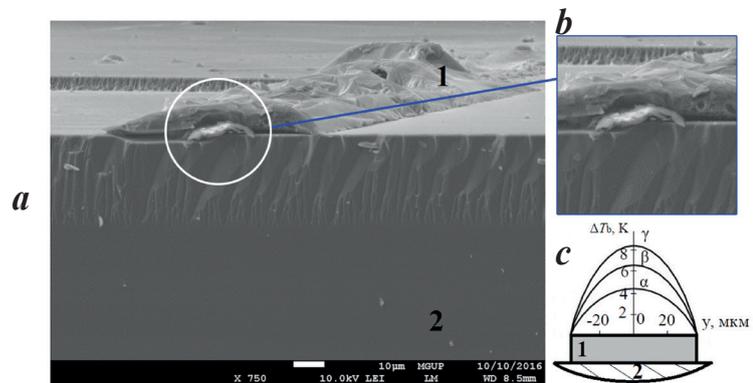


Рис. 3. а, б – Закристаллизованный участок Al-металлизации (1) на Si-подложке (2) после пропускания через нее импульса тока (оплавление). с – Температурный профиль ΔT_b дорожки металлизации при прохождении импульса тока длительностью $\tau_0=1000$ мкс и амплитудой: $\alpha - 2.0 \cdot 10^{10}$ А/м²; $\beta - 2.8 \cdot 10^{10}$ А/м²; $\gamma - 3.5 \cdot 10^{10}$ А/м².

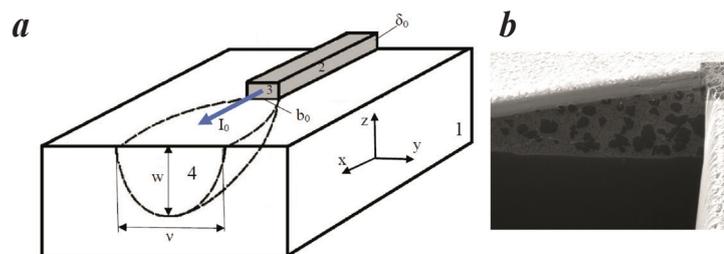


Рис. 4. а – Схематичное изображение деформированной области, создаваемой в кремниевой подложке импульсом тока, проходящим через Al-металлизацию в режиме скользящей сверхзвуковой детонации. Здесь: 1 – Si-подложка, 2 – Al-металлизация, 3 – фронт детонации, 4 – контур следа. Стрелкой I_0 показано направление тока. б – Состояние межфазной границы Al-Si после кристаллизации.

Для рассмотрения вопроса разрушения многослойных тонкопленочных систем особое внимание стоит уделить температурным режимам работы структур Al-(Ti,Ni,SiO₂,Si₃N₄)-Si. Динамика температуры дорожки металлизации T₁(t) рассчитывалась по изменению падения напряжения U(t) [18]:

$$U(t) = I(t)R_0(1 + \alpha(T_1(t) - T_0)), \quad (1)$$

здесь R₀ – сопротивление дорожки металлизации при T₀=290 К, измеренное методом вольтметра-амперметра; α=0.0043 К⁻¹ – температурный коэффициент сопротивления алюминия.

Типичные результаты экспериментальных исследований приведены на рис. 5 [22].

Тепловое разрушение систем металлизации при наличии диэлектрических подслоев начинается при воздействии токовых импульсов амплитудой от 6·10¹⁰ А/м² и длительностью ~600 мкс. Выявлено, что образование участков расплава связано с локальным уменьшением поперечного сечения пленки и, как следствие, появлением расплавленного участка, который в процессе прохождения импульса сворачивается в капли и способствует обрыву токопроводящей линии (рис. 5a,b). На структурах Al-SiO₂-Si обнаружено образование микротрещин пленки оксида кремния (рис. 5c) после прохождения одиночного токового импульса.

При исследовании тепловых процессов в структурах Si-Ti-Al с различной толщиной подслоя Ti (рис. 6) наблюдается характерное отклонение от монотонного роста ввиду накопления тепла в приповерхностных слоях полупроводника [23].

Из анализа динамики нагрева систем алюминиевой металлизации толщиной 0.5 мкм с титановым подслоем толщиной 0.1 мкм (ширина Al-пленки составляла 7–10 мкм) обнаружено, что при воздействии одиночного прямоугольного импульса тока длительностью, не превышающей 80 мкс, и энергией – 85 мДж приоритетным процессом разрушения структуры являются процессы оплавления металлической пленки.

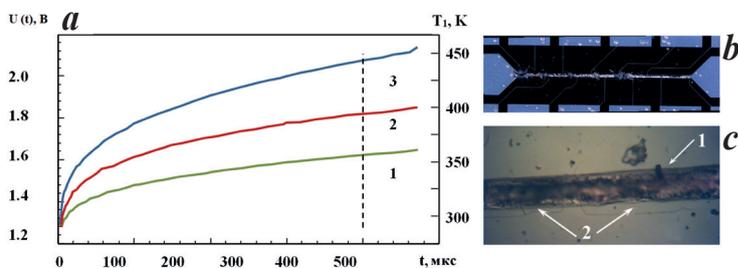


Рис. 5. а – Осциллограммы системы Si-диэлектрик-Al при пропускании одиночного импульса тока амплитудой j=3·10¹⁰ А/м² и длительностью 450 мкс, толщина Al-слоя h₁=5 мкм, диэлектрика – h₂=0.1 мкм: 1 – h₂=0; 2 – Si₃N₄; 3 – SiO₂. б – Фрагмент тестовой структуры Al-SiO₂-Si после прохождения прямоугольного импульса тока j=8·10¹⁰ А/м² и длительностью τ=500 мкс. в – Фотография структуры Al-SiO₂-Si после прохождения прямоугольного импульса тока j=6·10¹⁰ А/м² и длительностью τ=400 мкс: 1 – дорожка металлизации; 2 – микротрещины пленки SiO₂.

Увеличение длительности импульсов (τ>80 мкс) меняет приоритет тепловой деградации, и основным механизмом становится контактное плавление.

Для системы Al-Ti-Si рассмотрено (рис. 7) влияние изотермического отжига тонкопленочных структур на критическую плотность тока j_{кр} при фиксированной длительности импульса τ.

По результатам проведенных экспериментов выявлено, что для системы Al-Ti-Si изотермический отжиг приводит к улучшению теплопроводящих свойств системы и увеличению критических плотностей тока, что связывается с улучшением адгезионных свойств структуры, а также фазовыми превращениями в системе Al-Ti-Si в процессе отжига. Уста-

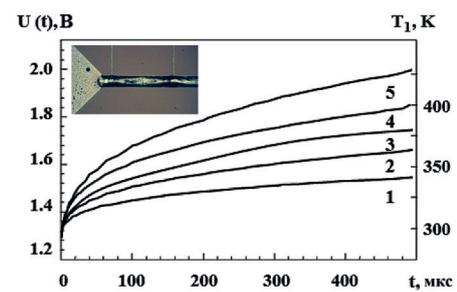


Рис. 6. Осциллограммы включения системы Si-Ti-Al при различной толщине подслоя Ti: 1 – h₂=0; 2 – h₂=80; 3 – h₂=100; 4 – h₂=130; 5 – h₂=170 нм; j=6.0·10¹⁰ А/м²; h₁=2 мкм; длительность импульсов 500 мкс. На вставке: фотография структуры Al-Ti-Si после прохождения импульса тока j>j_{кр}.

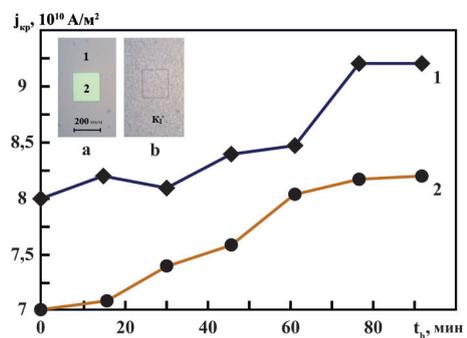


Рис. 7. Зависимость величины критической плотности тока j_{кр} от времени отжига t_ж структуры Al-Ti-Si в инертной атмосфере при температуре 500 °С; длительность прямоугольного импульса тока: 1 – 550 мкс; 2 – 200 мкс. На вставке: микрофотографии многослойной структуры Al-(Ti,Ni)-Si: а – вскрытые в окисле 1 окна 2 для напыления подслоя и основного токоведущего слоя; б – после напыления контактов.

новлено, что для уменьшения переходного сопротивления омических контактов в системе Al-Ti-Si можно использовать также локальный нагрев контакта электрическими импульсами.

Кроме того, в работе экспериментально проанализированы вопросы формирования и миграции расплавленных зон на поверхности кремния в процессе электрического взрыва тонкопленочных систем (амплитуда $j > 7.0 \cdot 10^{10} \text{ A/m}^2$, 85 мДж) (рис. 8) [23].

Обнаружено различие в механизмах формирования и миграции оплавленных зон на поверхности кремния в процессе прохождения импульса тока и после его отключения. Экспериментально показано, что при подобном воздействии деградационные процессы связаны с электропереносом расплава, а после отключения импульса тока миграция расплавленных зон определяется градиентом температуры вблизи локального теплового источника.

В работе также была проведена отработка методики электротеплового воздействия на системах металлизации на основе меди, в том числе с углеродными нанотрубками (рис. 9).

Как видно из рис. 9, температурные режимы Cu-пленок по сравнению с образцами-свидетелями не имеют существенных различий по динамике нагрева.

Заключение

В результате выполнения данной работы была рассмотрена динамика нагрева систем металлизации толщиной 0.5 мкм с подслоями толщиной 0.1 мкм (ширина Al-пленки составляла 7–70 мкм), определены параметры мощности токовых импульсов, превышение которых приводит к деградации систем металлизации УБИС. Экспериментально показано, что наличие подслоев приводит к снижению величины критической плотности тока на 15–20% в зависимости от размерно-теплового соотношения пленки подслоя.

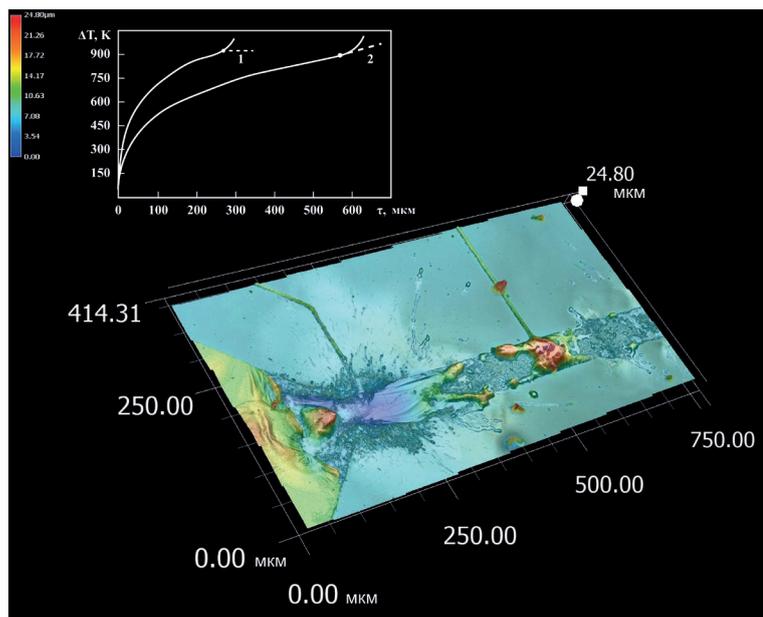


Рис. 8. Топография структуры Al-Ti-Si после электрического взрыва (амплитуда импульса тока $j = 13 \cdot 10^{10} \text{ A/m}^2$ и длительность 600 мкс). На вставке: динамика температуры алюминиевой металлизации $\Delta T, (t) = T, (t) - T_0$ при прохождении одиночного токового импульса амплитудой: 1 - $j = 8.7 \cdot 10^{10} \text{ A/m}^2$; 2 - $7.0 \cdot 10^{10} \text{ A/m}^2$.

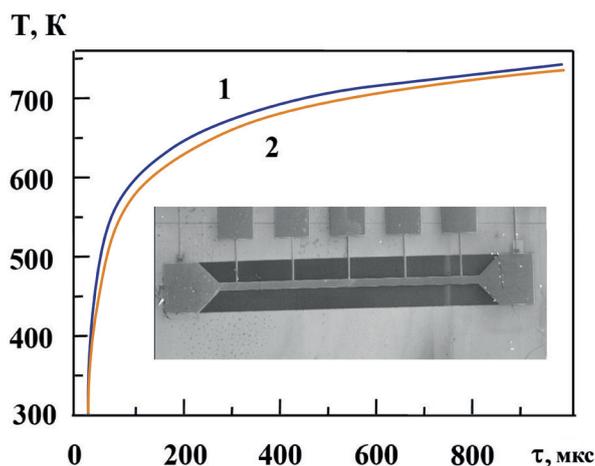


Рис. 9. Осциллограммы включения металлизации на кремнии при пропускании прямоугольного импульса тока амплитудой $j = 7.1 \cdot 10^{10} \text{ A/m}^2$ и длительностью 950 мкс: 1 - система металлизации на основе меди с углеродными нанотрубками; 2 - образец-свидетель. На вставке: фотография тестовой структуры; размер контактной площадки 100×100 мкм.

Из анализа влияния изотермического отжига системы Al-Ti-Si выявлено улучшение теплопроводящих свойств системы и увеличение критических плотностей тока. Установлена возможность уменьшения переходного сопротивления омических контактов в системе Al-Ti-Si за счет локального нагрева контакта электрическими импульсами тока. Обнаружено также, что наличие подслоев Ti, SiO₂ и Si₃N₄ увеличивает тепловую «нагрузку» на слои металлизации и приводит к снижению величины критической плотности тока.

Экспериментально проанализированы вопросы формирования и миграции расплавленных зон на поверхности кремния в процессе электрического взрыва тонкопленочных систем (амплитуда $j > 7 \cdot 10^{10}$ А/м², 85 мДж).

Апробирована методика оценки области напряженного состояния полупроводника при локальном поверхностном нагреве металлизированного участка поверхности импульсом тока (амплитуда $j > 8 \cdot 10^{10}$ А/м², длительность не более 600 мкс, энергия до 0,1 Дж). Выполнено сопоставление результатов расчета размера деформированной области кремниевой подложки с результатами эксперимента в условиях прохождения прямоугольных импульсов тока. Экспериментально зафиксирована существенная неоднородность дорожки металлизации после прохождения импульса.

Проведен сравнительный анализ динамики нагрева композитных систем металлизации на основе меди с углеродными нанотрубками. Обнаружено увеличение плотностей тока в таких системах по сравнению с образцами-свидетелями на 5–10%.

Авторы выражают благодарность коллегам, принимавшим участие в выполнении проекта на разных его этапах: Д.О. Варламову, С.И. Кулешовой, И.Е. Чебеневой. Авторы признательны также профессору С.Г. Каленкову за интерес к работе и стимулирующие дискуссии.

Литература

1. A.W. Topol, D.C. La Tulipe, Jr.L Shi, D.J. Frank, K. Bernstein, S.E. Steen, A. Kumar, G.U. Singco, A.M. Young, K.W. Guarini, M. Jeong
IBM J. Res. & Dev., 2006, **50**(4.5), 491. DOI: 10.1147/rd.504.0491.
2. H. Okabe, M. Yoshida, T. Tominaga, J. Fujita, K. Endo, Y. Yokoyama, K. Nishikawa, Y. Toyoda, S. Yamakawa
Materials Science Forum, 2014, **778**, 955.
DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF778-780.955.
3. C. Zhang, S. Liu, S. Li, Y. Zhu, L. Ni
IEEE Trans. Power Electron., 2022, **37**(5), 6009.
DOI: 10.1109/TPEL.2021.3125428.
4. D. Martineau, C. Levade, M. Legros, P. Dupuy, T. Mazeaud
Microelectron. Reliab., 2014, **54**(11), 2432.
DOI: 10.1016/j.microrel.2014.06.010.
5. W. Macherzynski, A. Stafiniak, B. Paszkiewicz, J. Gryglewicz, R. Paszkiewicz
Phys. Status Solidi, 2016, **213**(5), 1145. DOI: 10.1002/pssa.201532684.
6. T.J. Garosshen, T.A. Stephenson, T.P. Slavin
JOM, 1985, **37**(5), 55. DOI:10.1007/BF03257742.
7. S.M. Ahmad, Ch.S. Leong, R.W. Winder, K. Sopian, S.H. Zaidi
J. Electron. Mater., 2019, **48**(10), 6382.
DOI: 10.1007/s11664-019-07409-x.
8. T.K. Gupta
Microelectron. Reliab., 1979, **19**(4), 337.
DOI: 10.1016/0026-2714(79)90150-1.
9. M. Brincker, K.B. Pedersen, P.K. Kristensen, V.N. Popok
Microelectron. Reliab., 2015, **55**(9–10), 1988.
DOI: 10.1016/j.microrel.2015.06.005.
10. L. Fangwei, L. Pingan, Q. Hui, L. Junpeng, S. Ruochen, W. Wenchao
Comput. Mater. Sci., 2019, **170**, 109142.
DOI: 10.1016/j.commatsci.2019.109142.
11. A.V. Pervikov, M.I. Lerner, O.V. Bakina, A.S. Lozhkomoev, E.A. Glazkova
Inorg. Mater.: Appl. Research, 2019, **10**(3), 699.
DOI: 10.1134/S2075113319030328.
12. Y.S. Kwona, V.V. An, A.P. Ilyin, D.V. Tikhonov
Mater. Lett., 2007, **61**(14–15), 3247.
DOI: 10.1016/j.matlet.2006.11.047.
13. P. Chucai, W. Jinxiang, Zh. Nan, S. Guilei
Curr. Appl. Phys., 2016, **16**(3), 284. DOI: 10.1016/j.cap.2015.12.009.
14. M. Nelhiebel, R. Illing, Th. Detzel, S. Wöhlert, B. Auer, S. Lanzerstorfer, M. Rogalli, W. Robl, S. Decker, J. Fugger, M. Ladurner
Microelectron. Reliab., 2013, **53**(9–11), 1745.
DOI: 10.1016/j.microrel.2013.07.123.
15. Э.С. Гринац, В.А. Жбанов, А.В. Кашеваров, А.Б. Миллер, Ю.Ф. Потапов, А.Л. Стасенко
TBT, 2019, **57**(2), 246. DOI: 10.1134/S0040364419020054.
16. L. Hao, X. Xiao, X. Lin-sheng, W. Hua-lin, S. Gai-nai, Y. Qiang
Chem. Eng. Sci., 2019, **195**, 720. DOI: 10.1016/j.ces.2018.10.017.
17. A. Diligenti, P.E. Bagnoli, B. Neri, S. Bea, L. Mantellasi
Solid-State Electron., 1989, **32**(1), 11.
DOI: 10.1016/0038-1101(89)90042-7.
18. A.A. Skvortsov, S.M. Zuev, M.V. Koryachko, V.V. Glinskiy
Microelectron. Int., 2016, **33**(2), 102.
DOI: 10.1108/MI-05-2015-0049.
19. A.A. Skvortsov, M.V. Koryachko, S.I. Kuleshova, M.R. Rybakova
J. Appl. Phys., 2022, **131**(8), 083901. DOI: 10.1063/5.0084330.
20. A. Skvortsov, M. Koryachko, O. Sklemina, M. Rybakova
Appl. Phys. A: Mater. Scien. & Process., 2022, **128**(3), 242.
DOI: 10.1007/s00339-022-05398-z.
21. A.A. Скворцов, С.М. Зуев, М.В. Корячко, Е.Б. Волошинов
Технология металлов, 2019, **11**, 41.
DOI: 10.31044/1684-2499-2019-11-0-41-46.
22. A.A. Skvortsov, S.M. Zuev, M.V. Koryachko, A.A. Skvortsova
Periodico Tche Quimica, 2019, **16**(33), 448.
DOI: 10.52571/PTQ.v16.n33.2019.463_Periodico33_pgs_448_456.pdf.
23. A.A. Skvortsov, M.V. Koryachko, S.M. Zuev, M.R. Rybakova
Periodico Tche Quimica, 2020, **17**(34), 335.
DOI: 10.52571/PTQ.v17.n34.2020.352_P34_pgs_335_342.pdf.

Images & Tables ●

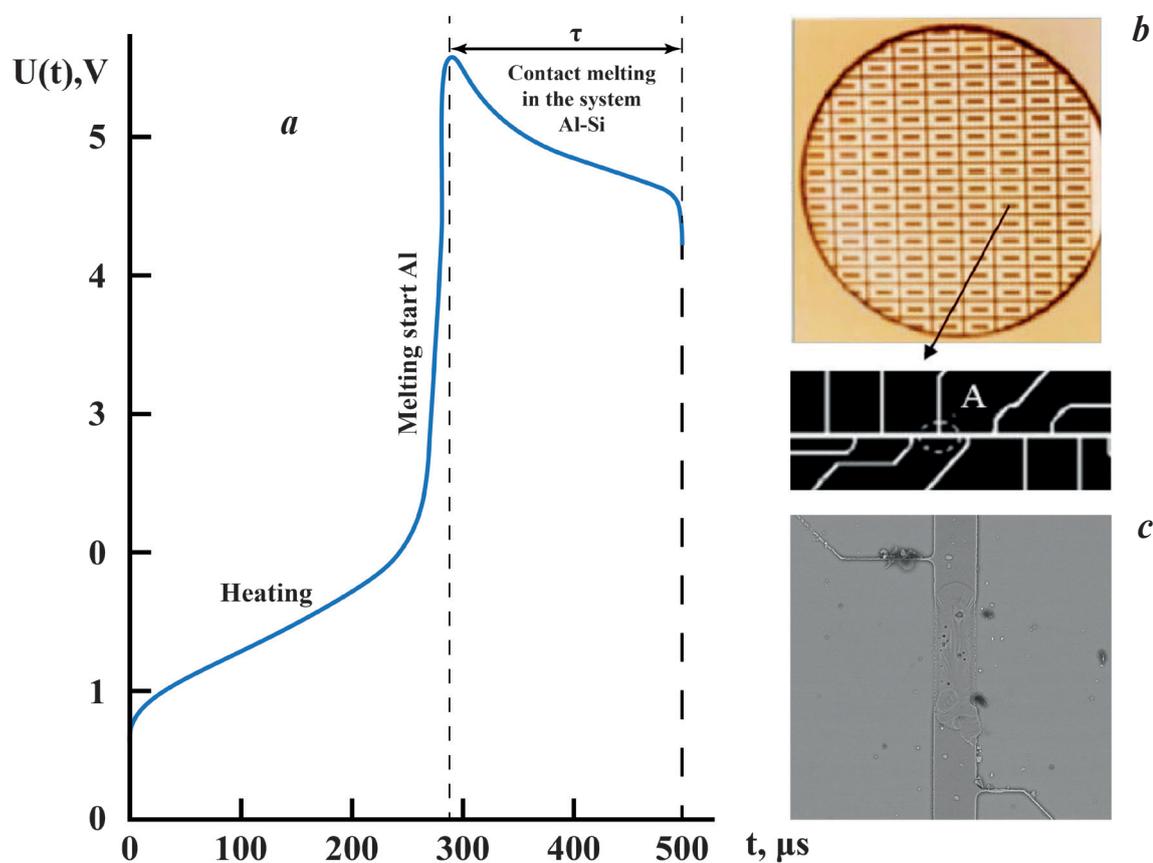


Fig. 1. a – Oscillogram $U(t)$ during the passage of a single current pulse with an amplitude $j=5.8 \cdot 10^{10} \text{ A/m}^2$, pulse duration $\tau=500 \mu\text{s}$, through an aluminum metallization track lying on Si. The thickness of the aluminum film is $3 \mu\text{m}$, length and width are 5 mm and $50 \mu\text{m}$, respectively, the thickness of the silicon substrate is 1 mm . Zone τ is the contact melting time. b – Type of test structures; c – SEM of the Al-Si structure after the passage of a rectangular current pulse.

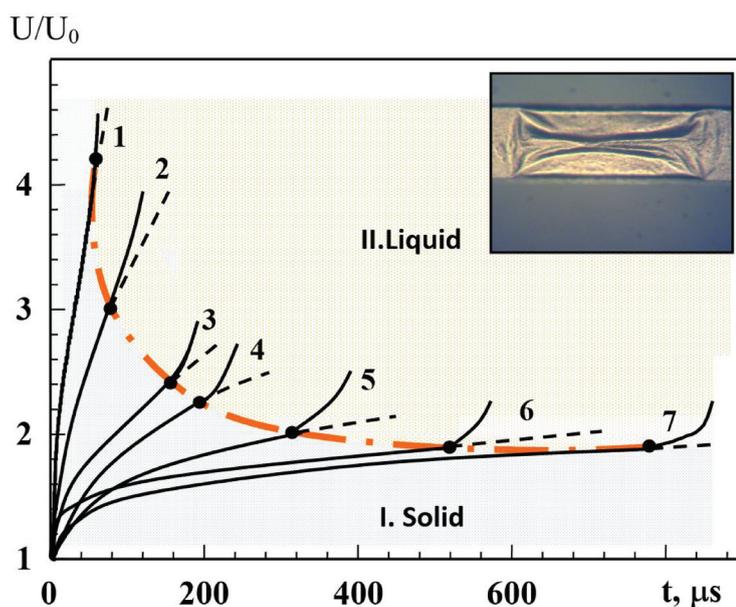


Fig. 2. The area of safe operation of the Al-Si contact (I.Solid zone) when passing through the structure of a single rectangular current pulse with an amplitude of: 1 – $j=8.8 \cdot 10^{10} \text{ A/m}^2$; 2 – $8.6 \cdot 10^{10} \text{ A/m}^2$; 3 – $8.2 \cdot 10^{10} \text{ A/m}^2$; 4 – $6.7 \cdot 10^{10} \text{ A/m}^2$; 5 – $6.6 \cdot 10^{10} \text{ A/m}^2$; 6 – $6.1 \cdot 10^{10} \text{ A/m}^2$; 7 – $5.8 \cdot 10^{10} \text{ A/m}^2$. Points 1-7 are the moment of oscillogram deviation associated with the beginning of contact melting processes at the Al-Si boundary and melting of the Al-film. In the insert: Microscopy of the structure at $j=5.8 \cdot 10^{10} \text{ A/m}^2$, pulse duration $\tau=500 \mu\text{s}$.

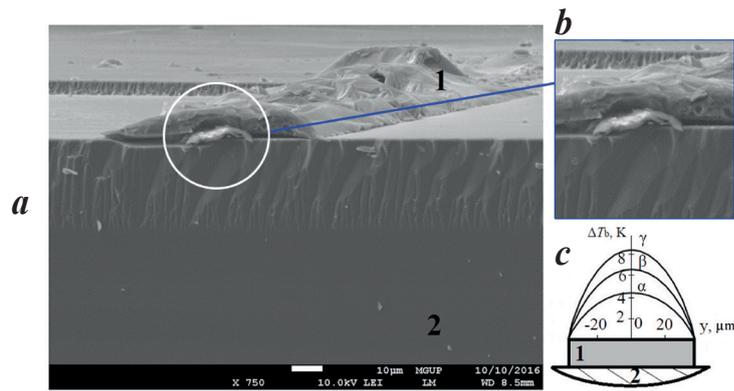


Fig. 3. a, b – The crystallized Al-metallization site (1) on the Si substrate (2) after passing a current pulse through it (melting); c – temperature profile ΔT_b of the metallization track during the passage of a current pulse with a duration of $\tau_0=1\ 000\ \mu\text{s}$ and an amplitude of: $\alpha - 2.0 \cdot 10^{10}\ \text{A/m}^2$; $\beta - 2.8 \cdot 10^{10}\ \text{A/m}^2$; $\gamma - 3.5 \cdot 10^{10}\ \text{A/m}^2$.

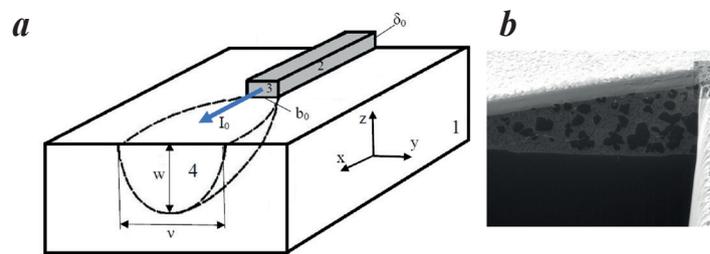


Fig. 4. a – Schematic representation of a deformed region created in a silicon substrate by a current pulse passing through Al-metallization in the mode of sliding supersonic detonation. Here: 1 – Si-substrate, 2 – Al-metallization, 3 – detonation front, 4 – trace contour. The arrow I_0 shows the direction of the current. b – The state of the Al-Si interface after crystallization.

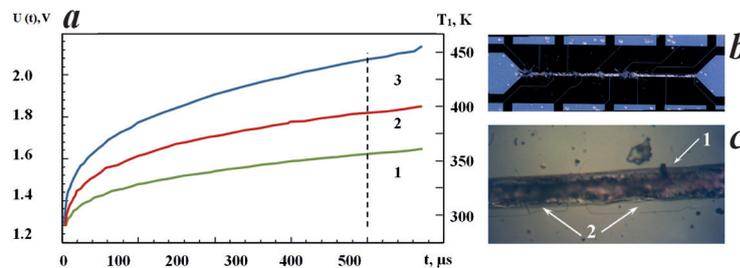


Fig. 5. a – Waveforms of the Si-dielectric-Al system when passing a single current pulse with an amplitude of $j=3 \cdot 10^{10}\ \text{A/m}^2$ and a duration of $450\ \mu\text{s}$, thickness of the Al layer – $h_1=5\ \mu\text{m}$, dielectric layer – $h_2=0.1\ \mu\text{m}$: 1 – $h_2=0$; 2 – Si_3N_4 ; 3 – SiO_2 . b – Fragment of the Al-SiO₂-Si test structure after passing a rectangular current pulse $j=8 \cdot 10^{10}\ \text{A/m}^2$ and duration $\tau=500\ \mu\text{s}$. c – photo of the Al-SiO₂-Si structure after passing a rectangular current pulse $j=6 \cdot 10^{10}\ \text{A/m}^2$ and duration $\tau=400\ \mu\text{s}$: 1 – metallization track; 2 – microcracks of the SiO₂ film.

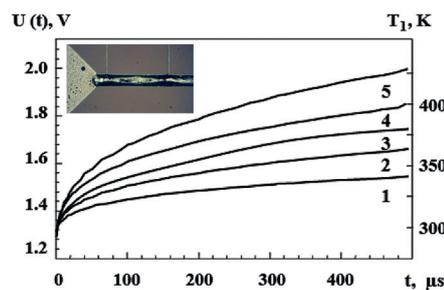


Fig. 6. Oscillograms of the Si-Ti-Al system activation at different thickness of the Ti sublayer: 1 – $h_2=0$; 2 – $h_2=80$; 3 – $h_2=100$; 4 – $h_2=130$; 5 – $h_2=170\ \text{nm}$; $j=6.0 \cdot 10^{10}\ \text{A/m}^2$; $h_1=2\ \mu\text{m}$; duration pulses of $500\ \mu\text{s}$. On the insert: Photo of the Al-Ti-Si structure after passing a current pulse $j > j_c$.

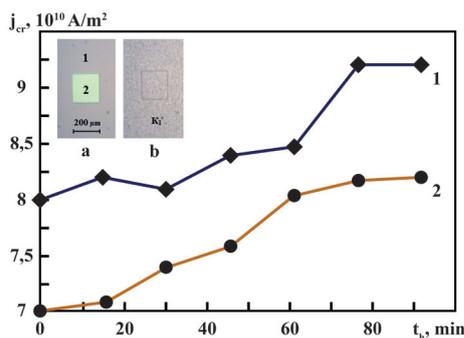


Fig. 7. The dependence of the value of the critical current density j_{cr} on the annealing time of the t_h structure Al-Ti-Si in an inert atmosphere at temperature of 500 °C; the duration of the rectangular current pulse: 1 – 550 μ s; 2 – 200 μ s. In the insert: Micrograph of a multilayer structure Al-(Ti,Ni)-Si: a – windows 2 opened in oxide 1 for spraying the sublayer and the main current-carrying layer; b – after spraying the contacts.

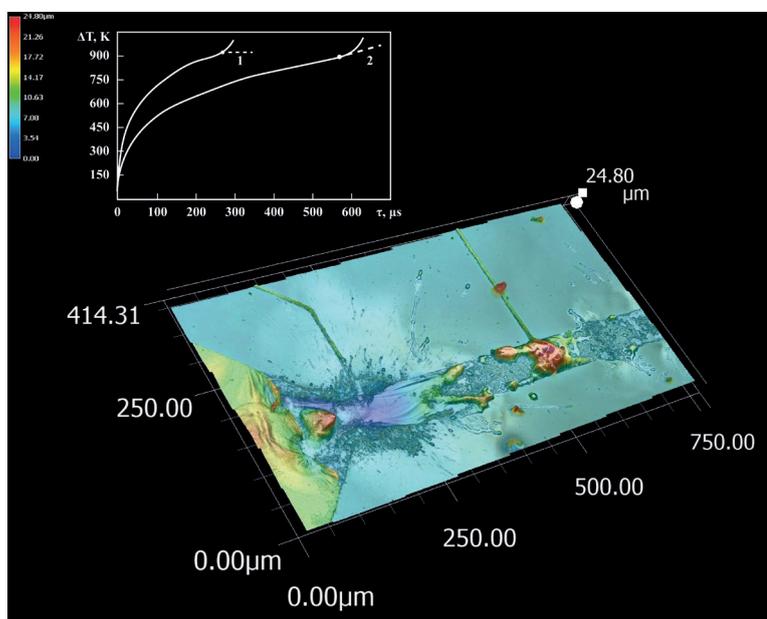


Fig. 8. Topography of the Al-Ti-Si structure after an electric explosion (current pulse amplitude $j=13 \cdot 10^{10}$ A/m 2 and duration 600 μ s). In the insert: The dynamics of the temperature of aluminum metallization $\Delta T_1(t)=T_1(t)-T_0$ during the passage of a single current pulse amplitude: 1 – $j=8.7 \cdot 10^{10}$ A/m 2 ; 2 – $7.0 \cdot 10^{10}$ A/m 2 .

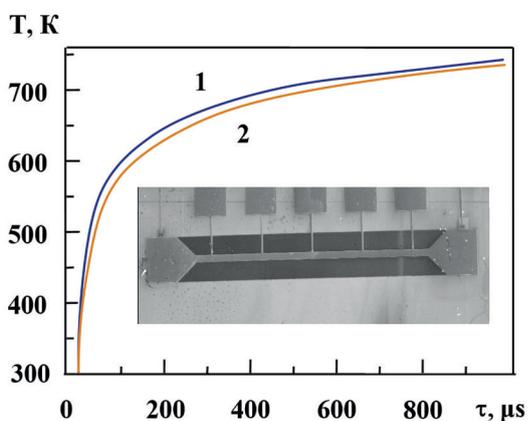


Fig. 9. Oscillograms of inclusion of metallization on silicon when passing a rectangular current pulse with an amplitude of $j=7.1 \cdot 10^{10}$ A/m 2 and a duration of 950 μ s: 1 – copper-based metallization system with carbon nanotubes; 2 – sample witness. On the insert: A photo of the test structure; the size of the contact pad is 100 \times 100 μ m.

References

1. A.W. Topol, D.C. La Tulipe, Jr.L Shi, D.J. Frank, K. Bernstein, S.E. Steen, A. Kumar, G.U. Singco, A.M. Young, K.W. Guarini, M. Jeong
IBM J. Res. & Dev., 2006, **50**(4.5), 491. DOI: 10.1147/rd.504.0491.
2. H. Okabe, M. Yoshida, T. Tominaga, J. Fujita, K. Endo, Y. Yokoyama, K. Nishikawa, Y. Toyoda, S. Yamakawa
Materials Science Forum, 2014, **778**, 955.
DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.778-780.955.
3. C. Zhang, S. Liu, S. Li, Y. Zhu, L. Ni
IEEE Trans. Power Electron., 2022, **37**(5), 6009.
DOI: 10.1109/TPEL.2021.3125428.
4. D. Martineau, C. Levade, M. Legros, P. Dupuy, T. Mazeaud
Microelectron. Reliab., 2014, **54**(11), 2432.
DOI: 10.1016/j.microrel.2014.06.010.
5. W. Macherzyński, A. Stafiniak, B. Paszkiewicz, J. Gryglewicz, R. Paszkiewicz
Phys. Status Solidi, 2016, **213**(5), 1145. DOI: 10.1002/pssa.201532684.
6. T.J. Garosshen, T.A. Stephenson, T.P. Slavin
JOM, 1985, **37**(5), 55. DOI:10.1007/BF03257742.
7. S.M. Ahmad, Ch.S. Leong, R.W. Winder, K. Sopian, S.H. Zaidi
J. Electron. Mater., 2019, **48**(10), 6382.
DOI: 10.1007/s11664-019-07409-x.
8. T.K. Gupta
Microelectron. Reliab., 1979, **19**(4), 337.
DOI: 10.1016/0026-2714(79)90150-1.
9. M. Brincker, K.B. Pedersen, P.K Kristensen, V.N. Popok
Microelectron. Reliab., 2015, **55**(9–10), 1988.
DOI: 10.1016/j.microrel.2015.06.005.
10. L. Fangwei, L. Pingan, Q. Hui, L. Junpeng, S. Ruochen, W. Wenchao
Comput. Mater. Sci., 2019, **170**, 109142.
DOI: 10.1016/j.commatsci.2019.109142.
11. A.V. Pervikov, M.I. Lerner, O.V. Bakina, A.S. Lozhkomoiev, E.A. Glazkova
Inorg. Mater.: Appl. Research, 2019, **10**(3), 699.
DOI: 10.1134/S2075113319030328.
12. Y.S. Kwona, V.V. An, A.P. Ilyin, D.V. Tikhonov
Mater. Lett., 2007, **61**(14–15), 3247.
DOI: 10.1016/j.matlet.2006.11.047.
13. P. Chucui, W. Jinxiang, Zh. Nan, S. Guilei
Curr. Appl. Phys., 2016, **16**(3), 284. DOI: 10.1016/j.cap.2015.12.009.
14. M. Nelhiebel, R. Illing, Th. Detzel, S. Wöhlert, B. Auer, S. Lanzerstorfer, M. Rogalli, W. Robl, S. Decker, J. Fugger, M. Ladurner
Microelectron. Reliab., 2013, **53**(9–11), 1745.
DOI: 10.1016/j.microrel.2013.07.123.
15. E.S. Grinats, V.A. Zhbanov, A.V. Kashevarov, A.B. Miller, Yu.F. Potapov, A.L. Stasenko
TVT, 2019, **57**(2), 2019, 246. DOI: 10.1134/S0018151X19020056.
16. L. Hao, X. Xiao, X. Lin-sheng, W. Hua-lin, S. Gai-nai, Y. Qiang
Chem. Eng. Sci., 2019, **195**, 720. DOI: 10.1016/j.ces.2018.10.017.
17. A. Diligenti, P.E. Bagnoli, B. Neri, S. Bea, L. Mantellasi
Solid-State Electron., 1989, **32**(1), 11.
DOI: 10.1016/0038-1101(89)90042-7.
18. A.A. Skvortsov, S.M. Zuev, M.V. Koryachko, V.V. Glinskiy
Microelectron. Int., 2016, **33**(2), 102. DOI: 10.1108/MI-05-2015-0049.
19. A.A. Skvortsov, M.V. Koryachko, S.I. Kuleshova, M.R. Rybakova
J. Appl. Phys., 2022, **131**(8), 083901. DOI: 10.1063/5.0084330.
20. A. Skvortsov, M. Koryachko, O. Sklemina, M. Rybakova
Appl. Phys. A: Mater. Sci. & Process., 2022, **128**(3), 242.
DOI: 10.1007/s00339-022-05398-z.
21. A.A. Skvortsov, S.M. Zuev, M.V. Koryachko, E.B. Voloshinov
Tekhnologiya Metallov [Metal Technology], 2019, **11**, 41 (in Russian).
DOI: 10.31044/1684-2499-2019-11-0-41-46.
22. A.A. Skvortsov, S.M. Zuev, M.V. Koryachko, A.A. Skvortsova
Periodico Tche Quimica, 2019, **16**(33), 448.
DOI: 10.52571/PTQ.v16.n33.2019.463_Periodico33_pgs_448_456.pdf.
23. A.A. Skvortsov, M.V. Koryachko, S.M. Zuev, M.R. Rybakova
Periodico Tche Quimica, 2020, **17**(34), 335.
DOI: 10.52571/PTQ.v17.n34.2020.352_P34_pgs_335_342.pdf.

Подписано в печать 06.12.2023. Формат 60 x 90 1/8.
Печ. л. 13. Тираж 300 экз.

Отпечатано в ООО «Полиграфическая компания «ЭксПресс»
603104, Н. Новгород, ул. Медицинская, д. 26, помещение 1
+7 (831) 278-61-61
print@e-xpress.ru